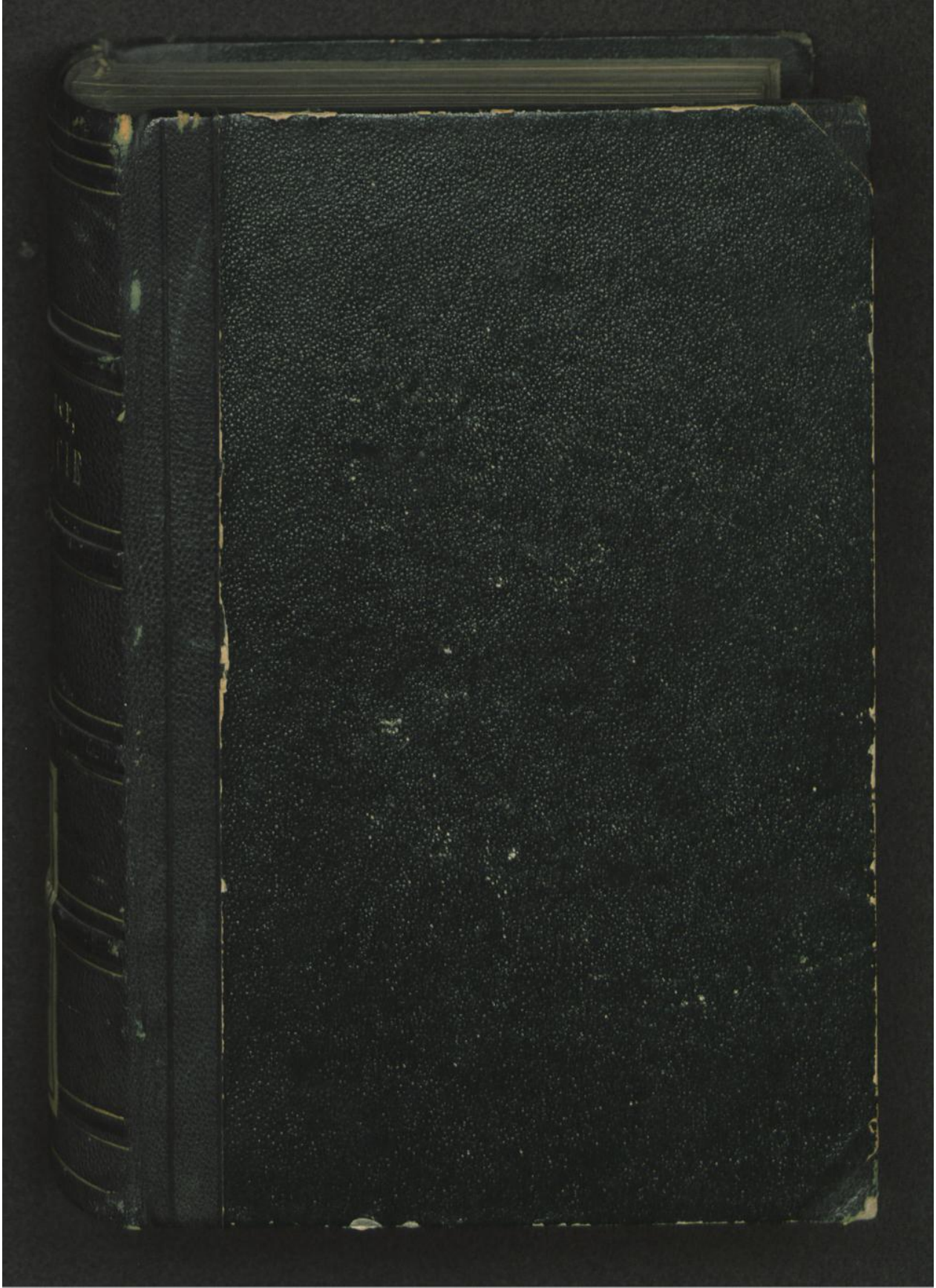
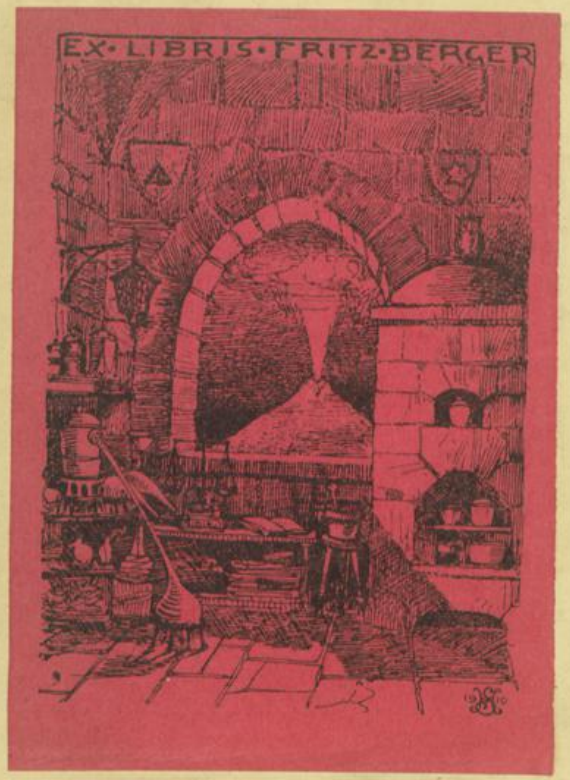


Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0001-6
DFG



UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 269

Dv 407

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0002-2
DFG

CHEMISCHE SCHULE

DER

PHARMACIE

ODER

HANDBUCH DER PHARMAKOCHEMIE.

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

ÖSTREICHISCHEN UND PREUSSISCHEN PHARMAKOPÖE

FÜR

APOTHEKER UND ÄRZTE

BEARBEITET

VON

Dr. FRANZ DOEBEREINER,

Ehrenmitgliede des Apothekervereins in Norddeutschland und des Vereins studirender Pharmaceuten in München, auswärtigem Mitgliede der Pfälzer Gesellschaft für Pharmacie und Technik, geprüftem und vereidetem Apotheker, früher Lehrer der Pharmacie und ihrer Hülfswissenschaften an der Universität zu Halle.

HAMM.

G. GROTE'sche BUCHHANDLUNG
(C. MÜLLER).

1862.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0007-0

DEM

FÖRDERER UNSERER WISSENSCHAFT

UND

OBERDIRECTOR DES APOTHEKERVEREINS IN NORD-DEUTSCHLAND,

HERRN

MEDICINALRATH Dr. BLEY,

Ritter hoher Orden und Mitglied vieler gelehrten Gesellschaften, Apothekenbesitzer in Bernburg,

DEM FREUNDLICH GESINNTEN GÖNNER

WIDMET DIESES WERK

ALS EIN ZEICHEN DER TIEFSTEN VEREHRUNG

DER

DANKBARE VERFASSER.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0009-5

VORWORT.

Die Zwecke, die bei der Bearbeitung der chemischen Schule der Pharmacie die massgebenden waren, so wie der Plan des Werkes, sind in dem Prospect bereits so bestimmt angegeben, dass es unnöthig erscheint, sie zu wiederholen. Der Unterzeichnete hofft, seinen in jenem Prospect darüber gemachten Andeutungen treulichst nachgekommen zu sein und mit diesem Werk sowohl dem Apotheker wie dem Arzt einen sicheren Wegweiser in der pharmakochemischen Wissenschaft dargeboten zu haben. Nur in Betreff der dritten Abtheilung, der chemischen Analyse, muss der Verf. die Nachsicht Sachverständiger beanspruchen, indem durch den aus technischen Gründen gewählten grösseren Satz, als ursprünglich gewählt war, die erste und zweite Abtheilung bereits eine höhere Bogenzahl umfassten, als für das ganze Werk berechnet worden. Desshalb musste die dritte Abtheilung gänzlich und kürzer umgearbeitet werden, so dass sie nur einen aphoristischen Leitfaden der chemischen Analyse bildet, der jedoch für Anfänger immer noch ausreichend ist. Der Inhalt dieser dritten Abtheilung ist, da er für die Registrirung nicht gehörig geeignet ist, am Ende des Textes aufgeführt.

Wegen der Beengung des Raumes konnte auch keine vollständige Synonymik der einzelnen Präparate aufgenommen werden, was auch jetzt um so unnöthiger erscheint, als wir in dem neuerdings erschienenen Werk von Anthon

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0011-2

„Handwörterbuch der chemisch-pharmaceutischen u. s. w. Nomenclatur", das gewiss in keiner pharmaceutischen und medicinischen Bibliothek fehlen wird, die ausführlichste Zusammenstellung derselben haben.

Hat sich nun der Verf. durch besondere Verhältnisse veranlasst gefunden, schon seit Jahren seine Wirksamkeit als akademischer Lehrer der Pharmacie aufzugeben, so ist er doch inzwischen mit der Wissenschaft vertraut und als pharmaceutischer Schriftsteller thätig geblieben, wesshalb er auch die Hoffnung hegt, dass dieses neue Werk, wie es bei seinem deutschen Apothekerbuch und dem Grundriss der Pharmacie der Fall gewesen, günstig aufgenommen werde.

Ostermesse 1861.

Der Verfasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0012-8
DFG

EINLEITUNG.

Die Pharmacie befasst sich mit Forschungen über die Naturkörper, von denen wir aus Erfahrungen und Versuchen wissen, dass sie in ihrem rohen oder zubereiteten Zustande gewisse Heilkräfte besitzen, und beschäftigt sich mit der Einsammlung, Aufbewahrung, Zubereitung und Vertheilung der einfachen und zusammengesetzten Arzneimittel. Sie ist demnach nicht allein eine Erfahrungswissenschaft, sondern auch eine Kunst, und wird in ersterer Beziehung als Inbegriff der verschiedenen Lehren über diejenigen Naturkörper, welche Gegenstand derselben sind, die pharmaceutische Wissenschaft oder rationelle Pharmacie, in letzterer Beziehung aber die pharmaceutische Kunst, praktische Pharmacie oder, da sie praktisch nur von den Apothekern ausgeführt wird, die Apothekerkunst genannt. Wie aber Kunst und Wissenschaft in allen Zweigen der angewandten Naturlehre in einem innigen, untrennbaren Verhältniss stehen, so kann auch die praktische von der rationellen Pharmacie nicht geschieden werden.

Die rationelle Pharmacie umfasst die Kenntniss von der Abstammung und dem Vorkommen, von den Eigenschaften und Bestandtheilen der rohen Naturkörper und lehrt die Art und Weise, sie einzusammeln und aufzubewahren, damit ihren Heilkräften kein Eintrag geschieht, die Regeln und Gesetze, nach welchen aus den rohen Naturkörpern Heilmittel abgeschieden oder neue erzeugt werden, und die Auseinandersetzung und Erklärung der hierzu nöthigen Arbeiten und der dabei auftretenden Erscheinungen.

Die praktische Pharmacie beschäftigt sich bloss damit, die Regeln und Vorschriften anzugeben, welche bei der Darstellung der verschiedenen Heilmittel in Anwendung kommen, ohne weiter darauf einzugehen, warum diese oder jene Manipulation nothwendig ist und diese oder jene Erscheinung auftritt.

Die Pharmacie zerfällt in mehrere Zweige, deren Kenntniss dem Apotheker gleich nothwendig und wichtig ist; diese Zweige sind:

1) Die pharmaceutische Waarenkunde oder Pharmakognosie, welche als der Grundtheil des pharmaceutischen Wissens betrachtet werden muss. Sie beschäftigt sich mit der Kenntniss aller derjenigen Naturkörper, welche im rohen Zustand als Heilmittel benutzt werden, in Beziehung auf ihre Geschlechtsnamen, ihr Vorkommen, ihre Verwechslungen und Verfälschungen, auf die Art und den Ort ihrer Gewinnung und erörtert sie entweder streng wissenschaftlich gereihet nach den Ordnungen, Klassen und Unterabtheilungen der natürlichen und künstlichen Systeme der betreffenden Naturwissenschaften, oder empirisch nach bestimmten Merkmalen, d. h. entweder in systematischer Anordnung der drei Naturreiche nach deren Haupt- und Unterabtheilungen, oder nach gewissen allgemeinen Begriffen, Eigenschaften und Zusammensetzungen.

Die erstere Anordnungsweise fällt mit dem rein wissenschaftlichen Theil der betreffenden Naturwissenschaft zusammen und man unterscheidet hiernach die pharmaceutische Botanik, die pharmaceutische Zoologie und die pharmaceutische Mineralogie, da diese angewandten Theile zugleich die pharmaceutische Waarenkunde mit dem systematischen Theil der betreffenden Wissenschaft vereinigt lehren. Die letztere Anordnungsweise ist die Pharmakognosie im engeren Sinne, indem sie zwar die Heilmittel nach dem betreffenden Naturreich in drei grosse Hauptabtheilungen sondert, aber ganz abgesehen von dem wissenschaftlichen Theil der Botanik, Zoologie oder Mineralogie nach besonderen Theilen der Naturkörper, wie Wurzeln, Kräuter, Blüthen u. s. w., ganzen Thieren oder einzelnen Theilen und Absonderungen derselben, Metallen, Erden, Steinen, Salzen u. s. w. zusammenstellt.

2) Die pharmaceutische Chemie oder Pharmakochemie. Diese lehrt diejenigen als Heilmittel in Anwendung kommenden Naturkörper kennen und zubereiten, deren Darstellung, Abscheidung und Zusammensetzung auf wissenschaftlichen Principien beruhen, und giebt die Erklärung der dabei in Anwendung kommenden Manipulationen und dabei auftretenden Erscheinungen nach den allgemeinen und besonderen chemischen Gesetzen.

Auch die pharmaceutische Chemie kann in doppelter Weise aufgefasst werden, nemlich dass man die chemischen Heilmittel entweder in der Reihenfolge hintereinander, wie die Naturkörper nach irgend einem chemischen System zusammengefasst werden, betrachtet, oder dass man sie nach der Art ihrer Zusammensetzung und nach besonderen Eigenschaften in einfache Stoffe und nach bestimmten Verbindungen gruppirt.

3) Die Arzneimittelprüfungslehre. Diese giebt die An-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0014-9
DFG

leitung zur chemischen Prüfung der pharmaceutisch-chemischen Präparate auf ihre Aechtheit und lehrt die Wege, in denselben fremde Körper, welche entweder mit den ursprünglichen Naturkörpern verbunden oder vermengt vorkommen oder in Folge der Bearbeitungsweise den chemisch zubereiteten Heilmitteln zugeführt werden können oder auch aus betrügerischen Absichten zugesetzt werden, zu erkennen. Sie ist eigentlich von der pharmaceutischen Chemie nicht zu trennen und wird desshalb auch gewöhnlich in Verbindung mit dieser gelehrt.

4) Die pharmaceutische Receptirkunst ist die Lehre von der richtigen Darstellung ärztlicher Verordnungen und fasst zugleich alles die Receptur Betreffende und darauf Einfluss Habende in sich.

Die pharmaceutische Chemie und die Arzneimittelprüfungslehre sind die Gegenstände, welche in diesem Lehrbuch erörtert werden sollen. Bevor wir aber darauf eingehen, müssen wir die dabei in Anwendung kommenden Operationen und Geräthschaften im Allgemeinen kennen lernen und einen Inbegriff der wichtigsten chemischen und physischen Lehren, insoweit sie für die Pharmacie selbst von Wichtigkeit sind oder einen Einfluss auf den Gang der Erörterung ausüben, vorangehen lassen.

Die pharmaceutischen Arbeiten zerfallen in mechanische und chemische Operationen. Die mechanischen Arbeiten bezwecken eine Umänderung der als Arzneimittel dienenden Naturkörper in ihrer Form, um sie entweder geeigneter für ihre medicinische Verwendung zu machen oder sie für die chemische Bearbeitung vorzubereiten. Sie veranlassen, ohne die chemische Constitution der Naturkörper zu verändern, eine Theilung, Trennung oder Formveränderung, in manchen Fällen auch eine Absonderung verschiedener Theile eines und desselben Naturkörpers. Arbeiten dieser Art sind das Zerschneiden, Stossen, Zerreiben, Raspeln, Feilen, Schlemmen, Pressen, Durchseihen, Filtriren, Abgiessen, Abschäumen, Aussüssen und Waschen, und die hierzu dienenden Geräthschaften sind das Schneide- und Wiegemesser, die verschiedenen Arten von Mörsern, die Raspeln und Feilen nebst Schraubstock, die verschiedenen Arten von Sieben für geschnittene, zerquetschte und gepulverte Substanzen, um sie in gleichmässig grosse Theile abzusondern, die Presse, Colirtücher und Filtrirpapier nebst Tenakeln und Trichtern, Absatzgefässe von verschiedener Form u. s. w. Diese Geräthschaften sind theils von Metall, theils von Glas, Porzellan, Steingut u. s. w., selbst auch für gewisse Zwecke von Holz.

Die chemischen Arbeiten bezwecken eine Veränderung in den Bestandtheilen der Naturkörper, eine Abscheidung einfacher

Stoffe oder einfacher zusammengesetzter Körper aus Verbindungen oder die Bildung zusammengesetzter Körper aus einfachen Stoffen oder einfacher zusammengesetzter Verbindungen. Diese Arbeiten sind z. B. die Auflösung, Verbrennung, Salzbildung, Verflüchtigung, Niederschlagung, Schmelzung, Gährung, Destillation u. s. w. und hierzu erforderlichen Geräthschaften die verschiedenen Arten von festgemauerten oder tragbaren Oefen, Schmelztiegel von Metall, Porzellan oder Steinzeug, Retorten und Kolben von Glas, Eisen, Blei, Porzellan u. s. w. mit oder ohne Tubulatur, Vorlagen, Destillirblasen u. s. w. Die Gesammtheit der Geräthschaften für die mechanischen und chemischen pharmaceutischen Operationen wird der pharmaceutische Apparat genannt. Als ein integrirender Theil desselben sind die verschiedenen Instrumente zu betrachten, welche der Pharmaceut bedarf, um die Arbeiten nach bestimmtem Gewicht und Maass auszuführen, also die verschiedenen Arten von Wagen nebst den nöthigen Gewichten und gewisser Gemässe, welche durch besondere Gesetze für jedes Land festgesetzt sind. Die Gemässe selbst sind jedoch nur für gewisse Operationen zulässig, wo es auf ein Geringes von mehr oder weniger nicht ankommt, und dürfen in der pharmaceutischen Praxis nur für Wasser und wenige andere Flüssigkeiten, die mit diesem ein gleiches oder nahestehendes specifisches Gewicht haben, in Anwendung kommen.

Die Lehre von den chemischen und mechanischen Operationen, welche bei der pharmaceutischen Praxis in Anwendung kommen, und die über die dazu nöthigen Geräthschaften wird die pharmaceutische Technologie genannt. Sie bildet gewöhnlich keinen besonderen Theil der pharmaceutischen Lehrbücher und ist den Lehren über die Darstellung der Arzneimittel untergeordnet. In Döbereiner's Apothekerbuch ist sie für sich als eine besondere Abtheilung im ersten Band, als ein selbstständiges Werk aber in Mohr's Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, Braunschweig bei Friedr. Vieweg und Sohn, zweite Auflage 1853, sehr ausführlich und mit ausgezeichneten Illustrationen bearbeitet. In unserem Werk ordnen wir dieselbe den Lehren über die Darstellung der Arzneimittel unter und geben die allgemeinen Züge unter den betreffenden physikalischen Lehren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0016-0
DFG

Erste Abtheilung.

Allgemeine Lehren der Physik und Chemie.

Begriff und Arten der Materie.

Das, was sich unseren Sinnen als Erscheinung der Aussenwelt darstellt, den Raum erfüllt und in demselben thätig ist, wird Materie genannt; sie unterscheidet sich, je nachdem sie raumerfüllend ist, in irdische Materie, indem wir diese nur für unseren Planeten kennen, und, wenn sie nur im Raum thätig ist, in ätherische Materie, welche dem Universum anzugehören scheint. Da wir in ersterer die Eigenschaft der Schwere, d. h. das Bestreben, nach dem Mittelpunkt der Erde hin zu drücken, kennen, so nennen wir sie auch die wägbare oder ponderable Materie, während die letztere wegen ihrer Eigenschaft, dem Himmelsraume zuzuströmen oder sich in das Universum zu verbreiten, also keinen Druck auf unseren Planeten auszuüben, die unwägbare oder imponderable Materie genannt wird.

Die allgemeinen Eigenschaften der irdischen Materie.

Physik.

Die irdische Materie hat das Bestreben, sich anzuziehen und abzustossen, ist also mit anziehenden und abstossenden Kräften begabt. Die anziehenden Kräfte geben sich kund durch die Erscheinung der Schwere, d. h. durch das Anziehen aus der Ferne, durch die Cohäsion, Adhäsion und Capillarität, oder in den Erscheinungen bei der Nebeneinanderlagerung, und durch chemische Affinität, oder durch die Erscheinungen der chemischen Durchdringung zum einen neuen Ganzen. Die abstossenden Kräfte äussern sich in der Erscheinung der Raumerfüllung, d. h. durch die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0017-6

Eigenschaft, bei unveränderten Raumverhältnissen undurchdringlich und tastbar zu sein, und in der chemischen Abstossung, d. h. in der Erscheinung, durch irgend einen Einfluss in zwei oder mehrere mit neuen Eigenschaften versehene Materien geschieden zu werden.

Durch die verschiedenartige Thätigkeit der anziehenden und abstossenden Kräfte wird also die Verschiedenartigkeit der irdischen Materie bedingt. Als Endpunkte der Verschiedenartigkeit der irdischen Materie kennen wir bis jetzt einige sechzig, nemlich die später aufgeführten chemischen Elemente oder Grundstoffe, die weiter zu zerlegen, d. h. Körper von verschiedenartigen Eigenschaften zu geben, noch nicht gelungen ist.

Von der Schwere der Körper.

Jede irdische Materie drückt auf ihre Unterlage und äussert das Bestreben, sich nach dem Mittelpunkt der Erde hin zu bewegen. Diese Eigenschaft der irdischen Materie heisst die Schwere und sie ist Ursache des Fallens der Körper durch minder dichte und bewegliche Materie, durch luftförmige und tropfbarflüssige Stoffe; die Grösse des Druckes, welche ein Körper, getrieben durch die Schwere seiner materiellen Theile, auf seine Unterlage ausübt, heisst das Gewicht. Es ist demnach die Schwere eines Körpers das Bestreben eines jeden kleinsten Theilchens desselben zu fallen und das Gewicht die Summe der fallenden Bestrebungen aller Theile eines Körpers und letzteres steht mit seiner Masse, d. h mit der Quantität aller Theile eines Körpers jedesmal im geraden Verhältniss.

Das Gewicht eines Körpers wird durch Auflegen oder Anhängen desselben an das Ende eines Hebels durch die Kraft, wie weit er denselben niederdrücken kann, oder durch Vergleichung mit anderen Körpern an einem gleicharmigen Hebel ermittelt. Diese Hebelvorrichtung heisst im Allgemeinen die Wage (im Besonderen, wenn sie das Gewicht nur durch die Kraft, mit welchem der Hebel niedergedrückt wird, angiebt, die Schnellwage), und die zur Ausgleichung und Bestimmung der absoluten Quantität einer Materie dienenden Körper werden die Gewichte genannt. Als vergleichender Gewichtseinheit bedient man sich bei wissenschaftlichen Untersuchungen, so wie auch in manchen Ländern im gemeinen Verkehr derjenigen Gewichtsquantität, welche ein kubischer Centimeter Wasser bei seiner grössten Dichtigkeit, bei + 4,5° C., beträgt und man nennt diese Gewichtsquantität ein Gramm, die 10-, 100-, 1000- oder 10000fache Quantität ein Dekagramm, Hektogramm, Kilogramm oder Myriagramm,

$^1/_{10}$, $^1/_{100}$, oder $^1/_{1000}$ eines Gramms aber ein Decigramm, Centigramm oder Milligramm und diesen Gewichtsmodus das Decimalgewicht. Im Handelsverkehr bedient man sich meist als Gewichtsmasse des Pfundes, von denen 110, in einigen Ländern und nach neueren allgemeinen Bestimmungen des Handels-, Zoll- und Postvereins nur 100 auf den Centner gehören. Das alte Pfund wird in 32 Loth oder 16 Unzen, das neue Pfund (= $^1/_2$ Kilogramm) nur in 30 Loth, das alte Loth in 4 Quentchen oder Drachmen, das neue Loth in Bruchtheile nach dem Decimalsystem, nemlich in 10 Quentchen und dieses in 10 Cent oder 100 Korn getheilt. In den meisten Ländern ist von diesem sog. Handels-, Zoll- oder Vereinsgewicht das Medicinalgewicht, dessen sich die Apotheker bei den Gewichtsbestimmungen in den Pharmakopöen und auf Recepten bedienen müssen, verschieden, indem das Pfund nur zu 12 Unzen (= 24 Loth) gültig ist; die Unze zerfällt in 8 Drachmen, die Drachme in 3 Skrupel und der Skrupel in 20 Grane, wonach sich folgende Vergleichung ergiebt. Es enthält

	Pfund,	Unzen,	Drachmen,	Skrupel	und	Grane
ein Gran						1
ein Skrupel				1	oder	20
eine Drachme			1 oder	3	oder	60
eine Unze		1 oder	8 oder	24	oder	480 und
ein Pfund	1 oder	12 oder	96 oder	288	oder	5760

Das Medicinalgewicht ist aber in den verschiedenen Ländern nicht gleich schwer, wie folgende Tabelle im Vergleich zum französischen Decimalgewicht angiebt:

	Gramme sind enthalten in					1 Gramm enthält Grane
	1 Pfund	1 Unze	1 Drachm.	1 Skrup.	1 Gran	
in Oestreich	420,009	35,007	4,376	1,459	0,0729	13,714
in Baden . .	357,780	29,815	3,727	1,262	0,0631	16,099
in Baiern . .	360,000	30,000	3,750	1,250	0,0625	16,000
in Preussen .	350,783	29,232	3,654	1,218	0,0604	16,420
in Frankreich	375,000	31,250	3,906	1,302	0,0651	15,360
in Hessen . .	357,664	29,805	3,725	1,241	0,0620	16,116
im Nürnberg.	357,954	29,829	3,728	1,242	0,0621	16,103

Medicinalgewicht (in Russland, der Schweiz und mehreren deutschen Staaten gültig).

Das Decimalgewicht verhält sich in folgenden Zahlen zum östreichischen Medicinalgewicht:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0019-0

		Gran	Unzen	Drachmen	Gran
1 Milligramm	=	0,013714		oder	$^1/_{73}$
1 Centigramm	=	0,13714		„	$^1/_7$
1 Decigramm	=	1,3714		„	$1^3/_8$
1 Gramm	=	13,714		„	$13^7/_{10}$
1 Dekagramm	=	137,14		2 und	$17^1/_7$
1 Hektogramm	=	1371,4	2	6 „	$51^2/_5$
1 Kilogramm	=	13714,0	28	4 „	34
1 Myriagramm	=	137140,0	285	5 „	40

Die Preuss. Pharmakopöe lässt den Gebrauch von Gemässen gar nicht zu, während die Oestreich. Pharmakopöe ihn für Wasser und höchst rectificirten Weingeist gestattet; ein östreich. Maass Wasser wiegt 40, höchst rectificirter Weingeist 32 Unzen des östreichischen Medicinalgewichtes. Das französische Gemäss ist nach dem Decimalsystem geordnet und ein Liter fasst 1000 Gramm Wasser von + 4° C.; die 10-, 100-, 1000- oder 10000-fache Menge heisst ein Dekaliter, Hektoliter, Kiloliter oder Myrialiter, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ oder $^1/_{1000}$ des Liters aber ein Deciliter, Centiliter oder Milliliter. Dieses Decimalgemäss verhält sich zu dem Oestreich. Medicinalgemäss folgender Massen:

		Oestr. Maass		Oestr. Med.-G. Wasser
1 Milliliter	=	0,000706	oder	13,714 Grane
1 Centiliter	=	0,00706	„	137,14 „
1 Deciliter	=	0,0706	„	1371,4 „
1 Liter	=	0,706	„	13714,0 „
1 Dekaliter	=	7,06	„	137140,0 „
1 Hektoliter	=	70,6	„	1371400,0 „
1 Kiloliter	=	706,9	„	13714000,0 „
1 Myrialiter	=	7069,1	„	137140000,0 „

Die Quantität des Gegendruckes, welche ein Körper erfordert, um auf der Wage ins Gewicht gesetzt zu werden, heisst, wenn das Volumen unberücksichtigt bleibt, das absolute Gewicht desselben, und im Verhältniss zum Volumen des Körpers, d. h. die Verschiedenheit des Gewichtes zweier Körper von gleichem Umfang oder Raum, das specifische Gewicht. Die specifischen Gewichte der Körper von gleichem Raum verhalten sich also wie die Gewichtsmassen dieser Körper, d. h. sie sind um so höher, je grösser die Gewichtsmasse derselben ist. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester und tropfbarflüssiger Körper bedient man sich des Wassers, bei der der luftförmigen Körper der atmosphärischen Luft oder, für wissenschaftliche Zwecke, des Wasserstoffgases als Einheit. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Körpers muss für eine gewisse Temperatur gültig sein, welche

gewöhnlich dabei bemerkt ist; für feste und tropfbarflüssige Körper gilt + 4° C., weil das Wasser dabei die grösste Dichtigkeit hat, bei luftförmigen Körpern aber 0° C. als Normaltemperatur.

In den Officinen und Laboratorien der Pharmaceuten kommt fast nur die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten in Betracht. Man bedient sich hierzu Fläschchen von Glas mit gut eingeschliffenen konischen Glasstöpseln oder aufgeschliffenen Glasplatten von bestimmtem Gewichtsinhalt an Wasser, wenn der Stöpsel oder die Platte so ein- oder aufgesetzt ist, dass nirgends ein Luftbläschen sich zeigt (derartige, bei einer bestimmten Temperatur 1000 Gran Wasser fassende Fläschchen finden sich bei Mechanikern im Handel als sog. Tausendgranflaschen vor, müssen jedoch nachgeprüft werden und haben den Uebelstand, dass die Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, auf dieselbe Temperatur gebracht werden muss, bei welcher der Inhalt des Fläschchens an Wasser ermittelt worden ist).

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit in irgend einem Fläschchen verfährt man auf folgende Weise. Man bringt vorerst die zu untersuchende Flüssigkeit und ausgekochtes, in einem verschlossenen Glas abgekühltes destillirtes Wasser bei mittlerer Stubenwärme auf gleiche Temperatur. Ist dieses geschehen, so wird das auf einer guten Wage abtarirte Probefläschchen mit dem destillirten Wasser so gefüllt, dass keine Bläschen (die man durch Annäherung eines feinen Drahtes oder einer Nadel in die Höhe ziehen kann) darin befindlich sind, und der Stöpsel oder die Platte so ein- oder aufgesetzt, dass der Ueberschuss des Wassers verdrängt wird. Das Fläschchen wird dann mit Vermeidung einer Erwärmung durch die Hand mittels Saugpapier vollständig abgetrocknet und hierauf der Inhalt an Wasser bestimmt und bemerkt. Das Fläschchen wird nun entleert und vollständig ausgetrocknet, was am besten durch lange Streifen von Fliesspapier oder ungestärkter Leinwand geschieht, die man in das Fläschchen hineinbringt und dann umdreht. Endlich wird die auf das specifische Gewicht zu untersuchende Flüssigkeit mit derselben Vorsicht wie das Wasser hineingebracht, das verschlossene oder bedeckte Fläschchen gehörig abgetrocknet und gewogen. Wie sich nun die Gewichtsmasse des Wassers zu der der in Untersuchung genommenen Flüssigkeit verhält, so verhält sich 1,0 (die Wassereinheit) zu deren specifischem Gewicht. Gesetzt, das Probefläschchen fasse 1120 Gran an Wasser, aber 1506 Gran an Kalilauge, so wäre das specifische Gewicht derselben 1,3455, denn

$$1120 : 1506 = 1 : 1{,}3455 \ldots$$

Hätte man Weingeist untersucht und gefunden, dass das Probe-

fläschchen davon 921 Gran fasse, so wäre dessen specifisches Gewicht 0,822, denn

1120 : 921 = 1 : 0,822 . .

Arbeitet man mit einem Tausendgranfläschchen, so hat man die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die zu bringen, bei welcher das Probefläschchen eingerichtet worden ist, und dann nur den Inhalt des unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gefüllten Fläschchens an der zu untersuchenden Flüssigkeit in Granen zu bestimmen, um sogleich deren specifisches Gewicht zu ersehen, denn 1000 drückt hier die Einheit aus und die Zahl der Grane, die darüber oder darunter gefunden werden, drücken dann das Verhältniss zu 1000 aus. Die Kalilauge würde zu 1345,5, der Weingeist zu 822 Gran in dem Fläschchen enthalten sein und also die specifischen Gewichte sich wie 1000 : 1345,5 oder 822 verhalten, was sich wie 1 : 1,3455 oder 0,822 verhält.

Das specifische Gewicht der festen Körper wird ebenfalls aus der Gewichtsdifferenz des zu untersuchenden Körpers und einer gleich grossen Raummenge Wasser ermittelt. Das einfachste und für beliebig grosse Stücke eines Körpers anwendbare Verfahren besteht darin, dass man an der einen Schale einer empfindlichen Wage mittels eines Hakens und eines feinen Platindrahtes, welche zuvor genau abtarirt worden sind, den zu untersuchenden Körper im Freien und nachher etwa 1 Zoll tief in destillirtem Wasser hangend abwiegt. Die gefundene Gewichtsdifferenz verhält sich zu der absoluten Gewichtsmasse des untersuchten Körpers, wie die Wassereinheit zum specifischen Gewicht desselben; angenommen, man hätte ein Stück Platin, das, frei gewogen, 480 Gran schwer ist, im Wasser hängend aber nur 458¼ Gran wiegt, so nimmt es also denselben Raum ein wie 21¾ Gran Wasser und sein specifisches Gewicht ist demnach 22,069 . ., denn

21,75 : 480 = 1 : 22,069 . . .

Diese Methode erfordert aber sehr viel Aufmerksamkeit und wegen des Einhängens des Drahtes in Wasser eine besondere Berechnung dessen specifischen Gewichtes. Man verfährt sicherer, wenn man sich eines Tausendgranfläschchens oder eines gleich eingerichteten anderen, seiner Wassercapacität nach ermittelten Fläschchens bedient; man kann dann den zu untersuchenden Körper in so kleinen Stücken, dass sie in die Flaschenöffnung fallen können, und selbst in pulveriger Beschaffenheit anwenden. Man bestimmt fürerst auf der Wage den Wasserinhalt des Probefläschchens, wägt dann zugleich auf derselben Wagschale den zu untersuchenden Körper, welcher die Temperatur des Wassers selbst haben muss, ab und bringt ihn nun in den kleinen Stücken oder als Pulver mit der Vorsicht in das Wasser des Probefläschchens,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0022-3

dass durch das herausfliessende Wasser nichts mit herausgerissen wird, rührt langsam mit einem feinen Draht um, damit alle Luftbläschen in die Höhe steigen, was besonders bei pulverigen Körpern sehr zu berücksichtigen ist, setzt den Stöpsel oder die Glasplatte vorsichtig auf, trocknet das Fläschchen aussen vollständig ab und bestimmt nun den Gewichtsverlust des zu untersuchenden Körpers und des Wassers zusammen, worauf man, wie oben, das specifische Gewicht desselben berechnet; fasst z. B. das Probefläschchen 620 Gran Wasser, beträgt die Masse des zu untersuchenden Körpers 220 Gran und muss man nach der Einbringung desselben in das Probefläschchen zur Herstellung des Gleichgewichts auf der Wage 120 Gran wegnehmen, so ist das specifische Gewicht des untersuchten Körpers 1,833, denn

$$120 : 220 : 1 : 1{,}833 \ldots$$

Feste Körper, welche leichter als Wasser sind oder sich darin lösen, lassen sich auf diese Weise nicht auf ihr specifisches Gewicht untersuchen. Man muss dann entweder eine specifisch sehr leichte oder eine solche Flüssigkeit, welche nicht lösend wirkt, anwenden und aus deren specifischem Gewichtsverhältniss zu dem des Wassers das specifische Gewicht des in Untersuchung genommenen Körpers berechnen. Will man z. B. das specifische Gewicht des Natriums ermitteln, so muss man vorerst das des rectificirten Terpentinöls bestimmen. In ein Tausendgranfläschchen gehen davon 872 Gran, also ist sein specifisches Gewicht 0,872; hat man nun 240 Gran Natrium im Freien abgewogen und wiegen dieses und Terpentinöl zusammen im Probefläschchen nur 1105,4 Gran, so sind 6,6 Gran Gewichtsdifferenz gefunden und das specifische Gewicht des Natriums wäre, wenn das des Terpentinöls als Einheit angenommen wird, 0,896, denn

$$233{,}4 : 240 = 0{,}872 : 0{,}896.$$

Soll nun das Verhältniss des specifischen Gewichtes des Natriums zu dem des Wassers ermittelt werden, so hat man nur noch das so gefundene Verhältniss des Natriums zu dem des Terpentinöls gleich der Wassereinheit zum gesuchten specifischen Gewicht des Natriums zu berechnen und wird dieses zu 0,973 finden, denn

$$0{,}896 : 0{,}872 = 1 : 0{,}973 \ldots$$

Auf dieselbe Weise verfährt man mit solchen Körpern, die in Wasser löslich sind, indem man irgend eine Flüssigkeit anwendet, die nicht lösend auf den in Untersuchung zu nehmenden Körper wirkt und deren specifisches Gewicht ermittelt.

Für die Lösungen fester, tropfbarflüssiger oder luftförmiger Stoffe in Wasser hat man besondere Dichtigkeitsmesser, welche Senkwagen oder Aräometer genannt werden. Diese bestehen zwar aus schweren Körpern, sind aber luftdicht hohl bearbeitet

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0023-9

und gewöhnlich von Glas, seltner von Metall verfertigt, und schwimmen in Folge eines am Boden befindlichen Schwerpunktes vertical in Flüssigkeiten, wobei sie je nach der Dichtigkeit derselben mehr oder weniger tief einsinken. Man hat nun derartige Senkwagen entweder einzig und allein auf die Dichtigkeit, d. h. auf das specifische Gewicht der Flüssigkeiten im Allgemeinen construirt und auf den im Innern derselben angebrachten Skalen durch Versuche ermittelte Zahlenausdrücke für das specifische Gewicht angebracht, oder für einzelne Lösungen ganz besondere mit Graden versehene eingerichtet, welche den Procentgehalt anzeigen. Die Grade der verbreitetsten Aräometer stehen bei + 12,5° C. im folgenden Verhältniss zu dem wirklichen specifischen Gewicht. *)

A. Bei Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind.

Gradzahl	des Aräometers von *Beaumé*	*Cartier*	*Beck*	Gradzahl	des Aräometers von *Beaumé*	*Cartier*	*Beck*
0 =			1,0000	26 =	0,898	0,895	0,8673
1 =			0,9941	27 =	0,892	0,889	0,8629
2 =			0,9883	28 =	0,886	0,883	0,8585
3 =			0,9826	29 =	0,881	0,877	0,8542
4 =			0,9770	30 =	0,875	0,871	0,8500
5 =			0,9714	31 =	0,870	0,865	0,8457
6 =			0,9659	32 =	0,864	0,859	0,8415
7 =			0,9604	33 =	0,859	0,853	0,8374
8 =			0,9550	34 =	0,854	0,848	0,8333
9 =			0,9497	35 =	0,849	0,842	0,8292
10 =	1,000		0,9444	36 =	0,844	0,837	0,8252
11 =	0,993	1,000	0,9392	37 =	0,838	0,831	0,8212
12 =	0,986	0,992	0,9340	38 =	0,833	0,826	0,8173
13 =	0,979	0,985	0,9289	39 =	0,829	0,821	0,8133
14 =	0,972	0,977	0,9239	40 =	0,824	0,815	0,8095
15 =	0,966	0,970	0,9189	41 =	0,819	0,810	0,8061
16 =	0,959	0,962	0,9139	42 =	0,814	0,805	0,8018
17 =	0,952	0,955	0,9090	43 =	0,809	0,800	0,7981
18 =	0,946	0,948	0,9042	44 =	0,804		0,7944
19 =	0,940	0,941	0,8994	45 =	0,800		0,7907
20 =	0,933	0,934	0,8947	46 =	0,796		0,7871
21 =	0,927	0,928	0,8900	47 =	0,791		0,7834
22 =	0,921	0,921	0,8854	48 =	0,787		0,7799
23 =	0,915	0,914	0,8808	49 =	0,782		0,7763
24 =	0,909	0,908	0,8762	50 =	0,778		0,7727
25 =	0,903	0,901	0,8717	51 =	0,773		0,7692

*) Diese Vergleichung ist der Oestreich. Pharmakopöe entnommen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0024-4
DFG

Grad-zahl	des Aräometers von Beaumé	Beck	Grad-zahl	des Aräometers von Beaumé	Beck
52 =	0,769	0,7658	57 =	0,748	0,7489
53 =	0,765	0,7623	58 =	0,744	0,7456
54 =	0,760	0,7589	59 =	0,739	0,7423
55 =	0,756	0,7556	60 =	0,735	0,7391
56 =	0,752	0,7522			

B. Bei Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind:

Grad-zahl	des Aräometers von Beaumé	Beck	Grad-zahl	des Aräometers von Beaumé	Beck	Grad-zahl	des Aräometers von Beaumé	Beck
0 =	1,000	1,0000	26 =	1,228	1,1806	52 =	1,591	1,4407
1 =	1,007	1,0059	27 =	1,239	1,1888	53 =	1,609	1,4530
2 =	1,014	1,0119	28 =	1,250	1,1972	54 =	1,628	1,4655
3 =	1,022	1,0178	29 =	1,261	1,2057	55 =	1,647	1,4783
4 =	1,029	1,0241	30 =	1,273	1,2143	56 =	1,667	1,4912
5 =	1,037	1,0303	31 =	1,284	1,2230	57 =	1,687	1,5044
6 =	1,045	1,0366	32 =	1,296	1,2319	58 =	1,707	1,5179
7 =	1,053	1,0429	33 =	1,308	1,2409	59 =	1,729	1,5315
8 =	1,061	1,0494	34 =	1,320	1,2500	60 =	1,750	1,5454
9 =	1,069	1,0559	35 =	1,333	1,2593	61 =	1,772	1,5596
10 =	1,077	1,0625	36 =	1,346	1,2687	62 =	1,795	1,5741
11 =	1,085	1,0692	37 =	1,359	1,2782	63 =	1,818	1,5888
12 =	1,094	1,0759	38 =	1,373	1,2879	64 =	1,842	1,6038
13 =	1,103	1,0828	39 =	1,386	1,2977	65 =	1,867	1,6190
14 =	1,111	1,0897	40 =	1,400	1,3077	66 =	1,892	1,6346
15 =	1,120	1,0968	41 =	1,414	1,3178	67 =	1,918	1,6505
16 =	1,129	1,1039	42 =	1,429	1,3281	68 =	1,945	1,6667
17 =	1,138	1,1111	43 =	1,443	1,3386	69 =	1,972	1,6832
18 =	1,148	1,1184	44 =	1,458	1,3492	70 =	2,000	1,7000
19 =	1,157	1,1258	45 =	1,474	1,3600	71 =		1,7172
20 =	1,167	1,1333	46 =	1,489	1,3710	72 =		1,7347
21 =	1,176	1,1409	47 =	1,505	1,3821	73 =		1,7526
22 =	1,186	1,1486	48 =	1,522	1,3934	74 =		1,7708
23 =	1,197	1,1565	49 =	1,538	1,4050	75 =		1,7895
24 =	1,207	1,1644	50 =	1,556	1,4167	76 =		1,8085
25 =	1,217	1,1724	51 =	1,573	1,4286			

Von der Cohäsion der Körper.

Jede irdische Materie hat das Bestreben, sich in ihren einzelnen Theilen zu einem homogenen Ganzen anzuziehen und Massen oder Körper zu bilden; die Ursache dieses Bestrebens und das Beharren eines jeden Körpers in der Einheit seiner Masse wird die Cohäsionskraft, die Kraft des Zusammenhanges genannt. Von ihr sind abhängig:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0025-0

1) Der Aggregatzustand der Körper oder die Art der Verschiebbarkeit der einzelnen Theilchen eines Körpers. Dieser ist bedingt durch die verschiedene Mächtigkeit der Cohäsionskraft; wirkt sie sehr stark, so erscheint die Materie fest oder starr, bei schwächerer Thätigkeit in kleineren Massen sphärisch und leicht beweglich, bei grösseren Massen als in Tropfen theilbare Flüssigkeit, und bei gänzlich aufgehobener Thätigkeit äusserst beweglich, ausdehn- und zusammendrückbar, durchsichtig und als Luft. Durch diese verschiedene Thätigkeit der Cohäsionskraft wird die starre, die tropfbarflüssige und die elastisch-flüssige Form der Materie bedingt und man unterscheidet hiernach feste, tropfbarflüssige und elastisch-flüssige oder luftförmige Körper. In den festen Körpern hat die Cohäsionskraft eine solche Mächtigkeit, dass jene, wenn sie durch und durch Masse sind, sich nicht durch eine mechanische Kraft zusammendrücken oder ausdehnen lassen; sie repräsentiren die absolute Trägheit der Materie. Bei den tropfbarflüssigen Körpern ist in Folge der geringeren Thätigkeit der Cohäsionskraft noch ein geringes Zusammendrücken oder Ausdehnen durch mechanische Kraft ausführbar und sie breiten sich auf ebenen Flächen mit horizontaler Oberfläche aus. In den elastisch-flüssigen Körpern haben wir die grösste Beweglichkeit der Materie; sie lassen sich ins Unendliche ausdehnen und auf den kleinsten Raum zusammenpressen und ihr Raum steht stets im umgekehrten Verhältniss zu dem Druck, dem sie ausgesetzt sind.

2) Die selbstständige Form der Körper oder die Art der Gestaltung, welche die Körper vermöge der für jede Materie eigenthümlichen Formbildung annehmen. Diese Formbildung ist nach den Aggregatzuständen der Körper verschieden; bei den tropfbarflüssigen und luftförmigen Körpern äussert sie sich als Kugel, welche aber durch äussere Einflüsse die verschiedenartigsten Formveränderungen erleiden kann; bei den festen Körpern hingegen äussert sich die Formbildung entweder regelmässig als Krystallform oder unregelmässig als Aggregatform. Die Krystallform selbst ist sechserlei Art, nemlich

a) als gleichgliedrige Krystallform in dem Würfel, Achtflächner, Zwölfflächner, Vierundzwanzigflächner, Halbachtflächner und Halbviermalsechsflächner;

b) als sechsgliedrige Krystallform in dem Zweimalsechsflächner und Halbzweimalsechsflächner und in der Säule;

c) als viergliedrige Krystallform in dem Quadratachtflächner und in der Quadratsäule;

d) als zweigliedrige Krystallform in dem Rhombenachtflächner und in der Rhombensäule;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0026-6
DFG

e) als zwei- und eingliedrige Krystallform in der schiefen Rhombensäule, und

f) als eingliedrige Krystallform in der schiefen Rhomboidsäule.

Bei der Krystallbildung treten sehr häufig Unvollkommenheiten ein; lange Krystalle von sehr geringer Breite und Dicke heissen nadelförmige oder haarförmige Krystalle, die in der Länge und Breite ausgedehnten, unbedeutend dicken aber tafelartige Krystalle oder Blättchen, im Allgemeinen unregelmässige Krystalle, während die normalmässig gebildeten Krystalle regelmässige Krystalle genannt werden.

Die Aggregatform ist sehr mannichfaltig und entweder durch Aneinanderreihung sehr vieler kleiner unregelmässiger Krystalle entstanden, wohin das Baumartige, Gestrickte, Warzenförmige, Büschelförmige, Stangenförmige und Staudenförmige gehören, oder durch das gestaltlose Erstarren flüssiger Körper, wie das Knollige, Kugelige, Traubenförmige, Nierenförmige und Tropfsteinartige, gebildet worden. Körper dieser Art werden auch amorphe Körper, die nach bestimmten Krystallformen aber morphische Körper genannt.

Die Ueberführung der Körper in Krystalle ist eine häufig in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommende Operation und wird ausgeführt, um die Körper entweder selbst in fester Form darzustellen oder sie von fremden Stoffen zu befreien. Hierzu ist ein geeignetes Lösungsmittel erforderlich, wozu gewöhnlich Wasser oder Weingeist, in wenigen Fällen auch Aether oder irgend eine andere Flüssigkeit dient, die auf den in Krystallform darzustellenden Körper keine chemische Wirkung äussert, d. h. ihn nicht verändert.

Wenn es nur darum zu thun ist, einen Körper in die krystallinische Form überzuführen, so löst man denselben zuvor in der geeignetsten Flüssigkeit. Die Lösung wird gewöhnlich in der Wärme ausgeführt, weil die Mehrzahl der Körper bei erhöhter Temperatur gewöhnlich in der geeigneten Flüssigkeit mehr löslich ist, als in der Kälte; jedoch darf die Lösung nicht so weit getrieben werden, dass das Lösungsmittel selbst in der Wärme vollständig mit dem gelösten Körper gesättigt ist, weil bei dem ersten Sinken der Temperatur eine Abscheidung des gelösten Körpers in nicht deutlichen Krystallen oder selbst in pulveriger Form stattfindet; jedoch darf auch die Lösung nicht zu schwach sein, weil dann beim Erkalten nur wenig oder gar nichts des gelösten Körpers auskrystallisiren würde. Die Lösung des in Krystallform überzuführenden Körpers geschieht in Glaskolben, in Porzellanschalen, in Töpfen und Holzgefässen oder auch, wenn man keine Verunreinigung zu befürchten hat, in Kesseln von Metall über

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0027-1

der Flamme einer Weingeistlampe, über freiem Feuer, im Wasser- oder Sandbad oder, wenn dazu Gelegenheit ist, in oder durch Wasserdampf. Die gebildeten Lösungen müssen, wenn sie ungelöste Theile des zu lösenden Körpers oder fremde unlösliche Substanzen enthalten, filtrirt oder durchgeseihet und in den erwärmten Krystallirgefässen aufgesammelt werden. Das Filtriren geschieht am raschesten durch ein vielfaltiges Filter, das in einem Trichter eingesetzt ist, oder durch reine Leinwand, welche auf einen hölzernen Tenakel ausgespannt ist; zuweilen muss auch die Leinwand noch mit Filtrirpapier belegt werden. In allen Fällen muss aber das Papier oder die Leinwand vor dem Filtriren mit dem heissen reinen Lösungsmittel befeuchtet sein und das Filter oder Colirtuch während des Durchseihens immer voll erhalten werden, damit keine Abscheidung des festen Körpers in Folge der Abkühlung durch die zutretende kalte Luft stattfindet, wodurch das Durchlaufen der aufgegossenen Lösung so sehr verlangsamt werden kann, dass selbst innerhalb des Filters oder auf dem Colirtuch eine Krystallisation eintritt. Die durchzuseihende Flüssigkeit muss desshalb bei der Temperatur erhalten werden, bei welcher die Lösung stattgefunden hat.

Als Krystallisirgefässe benutzt man in den pharmaceutischen Laboratorien fast durchgehends Porzellanschalen, welche auf einem Strohkranz stehen und an einem Ort aufgestellt werden, wo ihr Inhalt in der Ruhe erkalten kann; in einigen Fällen sind auch Schüsseln oder Töpfe von Steingut, bei Arbeiten im Grossen auch reine Holzgefässe zum Abkühlen der Lösungen und Krystallisiren nothwendig. Es ist aber, wie bereits bemerkt, zweckmässig, die Krystallisirgeschirre zuvor zu erwärmen, wenn man schön ausgebildete Krystalle gewinnen will. Da jedoch die reine Krystallform kein unbedingtes Erforderniss für die krystallisirbaren pharmaceutischen Präparate und selbst bei der weiteren Verarbeitung derselben in der Receptur oder bei chemischen Operationen damit oft störend ist, so braucht die Krystallisation nicht in der Ruhe stattzufinden, sondern sie wird vielmehr durch stetiges Umrühren der heiss filtrirten oder durchgeseihten Lösung bis zum vollständigen Erkalten so sehr gestört, dass Krystalle von den kleinsten Dimensionen entstehen und ein nur krystallinisches Pulver darstellen, welches sich leicht durch Schütteln in dem kalten Lösungsmittel löst und auch ohne weitere zeitraubende Arbeiten anderen pulverigen Körpern beigemischt werden kann. Diese Störung der Krystallbildung unternimmt man insbesonders bei Körpern, die aus Wasser krystallisirt sind; sie kann aber auch in kalten Auflösungen dadurch bewerkstelligt werden, wenn man diese mit einer Flüssigkeit vermengt, welche zwar mit Wasser mischbar

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0028-7
DFG

ist, aber nicht auf den gelösten Körper selbst lösend wirkt. So kann man bei der Darstellung eines kleinkrystallinischen, fast pulverigen schwefelsauren Kupferoxydammoniaks dessen Lösung mit Weingeist schütteln, wobei der Weingeist das Wasser anzieht und dieses Doppelsalz, da es selbst in wässerigem Weingeist nicht auflöslich ist, als ein nur krystallinisches Pulver abgeschieden wird.

Auch bereits krystallisirte Körper werden häufig für die pharmaceutische Verwendung neuen Krystallisationen unterworfen, um sie von fremden, ja selbst von ebenfalls krystallisirbaren Körpern zu reinigen. Die Art und Weise, wie dieses geschieht, wird bei den betreffenden durch Umkrystallisation zu reinigenden Präparaten näher erörtert. Hier ist nur anzuführen, dass die Reinigung durch Umkrystallisation auf der verschiedenen Löslichkeit der Körper beruht und dass aus einem Gemenge mehrerer gelöster Körper derjenige zuerst auskrystallisirt, welcher in der grössten Menge vorhanden ist, und durch den Uebergang desselben aus dem flüssigen in den festen Zustand dem anderen Körper so viel Lösungsmittel geboten bleibt, dass er auch beim Erkalten nicht krystallisirt. Es ist jedoch nicht zu vermeiden, dass zwischen den Berührungsflächen der einzelnen Krystalle und in den leeren Räumen dieser selbst etwas von der Lösung des anderen Körpers zurückbleibt, wesshalb, wenn grosse Krystalle dargestellt werden sollen, dieselben einige Male umkrystallisirt werden müssen. Wenn man aber während der Abkühlung die regelmässige Krystallbildung durch Umrühren stört, so wird von der Lösung des fremden Körpers wenig oder gar nichts aufgenommen und diese selbst lässt sich leicht durch Spülen mit dem Lösungsmittel beseitigen. In besonderen Fällen scheidet sich auch der die Verunreinigung bedingende Körper im Anfang der Krystallisation aus, und man hat dann die reinere oder gänzlich reine Lösung von jenem zu trennen und zweck- oder vorschriftsmässig weiter zu bearbeiten.

Körper, welche in kalten und heissen Lösungsmitteln gleich oder wohl gar in letzteren weniger löslich sind, löst man in den Lösungsmitteln bis zu deren Sättigung und überlässt dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, d. h. man stellt sie an einen mässig warmen Ort, wobei das Lösungsmittel sich an der Oberfläche in Dunst verwandelt, der sich der atmosphärischen Luft mittheilt, mit dieser weggeführt und in der nun zutretenden Luft durch neuen Dunst ersetzt wird, so dass das Lösungsmittel nach und nach verschwindet und den sich bildenden Krystallen die gehörige Zeit zur regelmässigen Ausbildung gewährt wird. Auf diese Weise werden die schönsten Krystalle gebildet und man kann diese Art der Krystallisation auch bei solchen Körpern vornehmen, die in kalten Lösungsmitteln weniger als in heissen löslich sind. Kommt

es überhaupt darauf an, schöne und deutliche Krystalle zu erhalten, so muss auch bei den Krystallisationen aus einer heiss bereiteten Lösung diese so langsam wie möglich abkühlen, was dadurch ermöglicht wird, dass man das Krystallisirgefäss mit schlechten Wärmeleitern umgiebt und bedeckt (und zwar am einfachsten, indem man über dieses einen hinreichend weiten und tiefen Kasten oder ein Fass stürzt).

Manche Körper haben bei dem Krystallisiren aus den Lösungen die Eigenschaft zu effloresciren oder auszublühen, was dadurch veranlasst wird, dass zwischen der Wand des Krystallisirgefässes und der gebildeten Krystallmasse in Folge von Capillarthätigkeit Lösung in die Höhe steigt und daraus feine Krystalle entstehen; es findet ein weiteres Aufsteigen der Lösung bis zu und endlich über den Rand statt, so dass sie zuletzt ausfliesst, was man dadurch verhindert, dass man den Rand mit Talg bestreicht.

Die gebildeten Krystallmassen sitzen oft sehr fest in den Krystallisirgefässen, und ihre Herausnahme kann dann so schwierig werden, dass diese, wenn sie von Porzellan, Glas oder Steingut sind, leicht dabei zerbrechen. Um sie loszutrennen, muss man die Flüssigkeit vollständig abfliessen lassen und dann die Gefässe vorsichtig von aussen erwärmen. Sind nun die Krystalle schmelzbarer Beschaffenheit, so schmilzt die den Wänden des Krystallisirgefässes zunächst liegende Schicht, so dass sich nun die ganze Masse leicht herausnehmen lässt; ist hingegen der krystallisirte Körper unschmelzbar, so findet doch durch die in Folge der Erwärmung eintretende Ausdehnung des Krystallisirgefässes eine Lostrennung statt und die Krystallmasse lässt sich schon in der Wärme oder, wenn es hier noch nicht mit Leichtigkeit geschehen sollte, nach dem Abkühlen des Krystallisirgefässes lostrennen.

Es ist fast durchgehends nothwendig, die abgesonderte Krystallmasse von der anhängenden Lösung der fremden Körper zu trennen, wenn man reine Präparate erzielen will. Um dieses zu bewerkstelligen, bringt man die Krystalle auf einen in eine Flasche gesetzten Glastrichter, dessen Röhre innerhalb lose mit Baumwolle verstopft ist, bei grösseren Quantitäten aber auf eine passend aufgestellte Zuckerhutform, und spült sie hier mit etwas des Lösungsmittels ab. Ist der Körper sehr kleinkrystallinisch, so wird dadurch der letzte Antheil der fremden Körper beseitigt. Nach dem Abtröpfeln bringt man die Krystalle auf weisses Filtrirpapier, das auf einem Spansieb ausgebreitet ist, und trocknet sie nun je nach der Natur des krystallisirten Körpers bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur.

In manchen Fällen sind neugebildete oder ausgezogene krystallisirbare Körper bei der Krystallisation durch fremde färbende Stoffe dunkelfarbig und lassen sich auch durch Umkrystallisation

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0030-7
DFG

ohne grossen Verlust nicht farblos darstellen. Hier ist das Ausspülen mit dem Lösungsmittel, das sog. Decken der Krystalle, mitunter von dem auffallendsten Erfolg und dieser wird noch dadurch erhöht, wenn man statt des blossen Lösungsmittels eine Lösung des reinen Körpers selbst zum Decken anwenden kann; so ist der aus rohem Weinstein dargestellte Natronweinstein sehr dunkelfarbig krystallisirt und er wird fast blendend weiss, wenn man ihn im gepulverten Zustand auf einem Trichter mit Wasser deckt. In anderen Fällen ist das Decken dunkler Krystalle wegen des Werthes des zu reinigenden Körpers nicht praktisch, indem das Lösungsmittel zu viel davon wegnehmen würde; in solchen Fällen wendet man mit sehr gutem Erfolg das Auspressen an, indem man die noch feuchte Krystallmasse in Filtrirpapier einschlägt und mit Leinwand umlegt in einer Presse einem sehr langsam gesteigerten Druck aussetzt, bis nichts mehr abtröpfelt; auf diese Weise erhält man z. B. aus dem rohen, sehr dunkel gefärbten salzsauren Morphin eine fast weisse Masse, die sich ohne sonderlichen Verlust durch Umkrystallisiren leicht reinigen und farblos darstellen lässt.

Bei allen Krystallisationen bleibt ein Theil Flüssigkeit zurück, welche die Mutterlauge genannt wird. Diese enthält aber stets von dem bereits auskrystallisirten Körper noch gelöst und wird (nebst der Deck- oder Pressflüssigkeit) so lange durch theilweises Eindampfen und Abkühlenlassen auf das Product bearbeitet, als die Ausbeute noch lohnend ist. Die hierbei erhaltenen Krystallmassen sind aber gewöhnlich unreiner und müssen entweder durch Umkrystallisiren gereinigt oder in solchen Fällen, wo eine Verunreinigung nichts schadet, verwendet werden.

Mehrere zusammengesetzte Körper, namentlich die Metalloxyde nach der Zusammensetzung der Formel $Mc_2 O_3$ und einige deren Salze, haben bei gleicher Krystallform die Eigenschaft, zusammen zu krystallisiren, ohne in dieser Vereinigung eine wirkliche chemische Verbindung darzustellen. Derartige Körper nun, die sich in einer Verbindung im Verhältniss ihrer Massenantheile unter einander vertreten können, ohne eine wesentliche Formveränderung der Verbindung zu veranlassen, heissen isomorphe (gleichgestaltige) Körper und die Lehre davon wird die Isomorphie genannt. Andere Körper, und zwar nicht allein zusammengesetzte, sondern auch einige einfache, haben dagegen die Eigenschaft, unter gewissen Umständen in zwei und selbst in noch mehr verschiedenen Formen auftreten zu können und heissen dann dimorphe (zweigestaltige) oder polymorphe (vielgestaltige) Körper und die Lehren darüber die Dimorphie oder Polymorphie. Die Erscheinungen der Di- oder Polymorphie an den chemischen Elementen werden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0031-3

die Allotropie und derartige in verschiedenen Formen auftretende Elemente allotropische Elemente genannt; diese zeigen dann auch Verschiedenheiten im specifischen Gewicht und in der specifischen Wärme.

Die Isomorphie und die Di- oder Polymorphie sind für den Pharmaceuten nicht ganz unwichtig bei der Reinigung gewisser Körper durch Krystallisation oder bei der Bestimmung eines Körpers. In Bezug auf die Isomorphie ist der Alaun ein sprechendes Beispiel für die Unzulänglichkeit der Umkrystallisation bei der Reinigung, denn der Alaun ($Al_2 O_3$, $3 SO_3 + KO$, SO_3), welcher etwas schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$, $3 SO_3$) enthält, hat weder eine andere Form noch eine andere Farbe, als im reinen Zustand, und kann zu verschiedenen Malen aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne frei von Eisen aufzutreten; nur auf chemischem Wege, durch Digestion der wässerigen Lösung des Alauns mit einer hinreichenden Menge frisch gefällten Thonerdehydrates, wird das Eisenoxyd abgeschieden und statt dessen Thonerde aufgenommen, so dass nun der Alaun frei von Eisen krystallisirt. Für die Dimorphie der Körper sind als einfacher Körper der Schwefel und als zusammengesetzter Körper das Quecksilberiodid den Pharmaceuten interessirende Beispiele; der Schwefel krystallisirt nemlich aus seinen Lösungen (in Schwefelkohlenstoff) in durchscheinenden spitzen Rhomboëdern, beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Schwefels oder beim Sublimiren in durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen; das Quecksilberiodid bildet beim Sublimiren eine gelbe krystallinische Masse, welche zur Grundform ein gerades rhombisches Prisma hat und bei der geringsten Berührung mit einem rauhen Körper bald durch und durch roth wird und nun ein quadratisches Oktaëder als Grundform hat.

3) Die Structur der festen Körper oder die mehr oder weniger regelmässige Anordnung in den Massentheilchen. Die regelmässige Structur ist die krystallinische Structur; sie findet sich in den meisten Krystallen und ist mit der Spaltbarkeit, d. h. mit der Eigenschaft verbunden, dass die Körper sich nach glatten, glänzenden und ebenen Flächen trennen lassen. Körper von dieser Eigenschaft werden krystallinisch-blättrige Körper genannt. Je nachdem nun die einzelnen Theile von ziemlich gleicher Länge, Breite und Dicke und ohne Regelmässigkeit angehäuft, oder vorherrschend lang und zurücktretend breit und dick, oder von unbestimmter Breite und Dicke sind, unterscheidet man krystallinisch-körnige, krystallinisch-strahlige oder krystallinisch-faserige Körper; fehlt jedoch die Spaltbarkeit, so heissen sie unkrystallinische oder dichte Körper. Von der krystallinischen Structur ist die Absonderung der

Körper verschieden; es bilden sich hierbei zwar auch Stücke von bestimmter Form, aber sie sind mehr schaliger oder stengeliger Form; die entstehenden Flächen werden die Absonderungsflächen genannt.

4) Die Cohäsionsverhältnisse der Körper oder die Art und Weise des Zusammenhanges der einzelnen Theilchen der Masse. Feste Körper sind entweder spröde oder geschmeidig oder elastisch; spröde Körper zerspringen beim Aufschlagen, Stossen oder Reiben in kleinere Stücke und lassen sich pulvern, werden desshalb auch pulverisirbare Körper genannt; geschmeidige Körper nehmen bedeutende Eindrücke an, ohne zu zerbrechen oder zu zerbröckeln, lassen sich hämmern, auswalzen, prägen, zu Draht ziehen u. s. w. und werden desshalb auch streckbare oder dehnbare Körper genannt; elastische Körper hingegen sind solche, welche zwar mechanische Eindrücke annehmen, diese aber beim Aufheben des Drucks wieder verschwinden lassen. Auf diese Cohäsionsverhältnisse hat aber die Temperatur einen wesentlichen Einfluss, indem mit der Aenderung derselben spröde Körper geschmeidig oder elastisch und geschmeidige Körper spröde werden können. Das quantitative Verhältniss der Cohäsionsverhältnisse der festen Körper wird die Härte genannt, deren Mächtigkeit nach der gewissen Körpern eigenthümlichen Härte bezeichnet wird, wonach man Diamanthärte, Glashärte u. s. w. unterscheidet; die Betrachtung derselben ist mehr Gegenstand der Mineralogie. Bei den tropfbarflüssigen Körpern geben sich die Cohäsionsverhältnisse durch den Grad der Beweglichkeit in der ganzen Masse und den der Absonderungsfähigkeit in einzelne Tropfen kund und man unterscheidet hiernach dünnflüssige, flüssige und dickflüssige Körper oder kleintropfbare, tropfbare und grosstropfbare Flüssigkeiten (die Grösse der Tropfen ist aber auch zum grossen Theil von der Form und der Oberfläche der Körper, über welche sie abfliessen, bedingt, wesshalb die Verordnung von flüssigen Heilmitteln nach Tropfen eine sehr unsichere Gabe ist). Bei den elastisch-flüssigen Körpern zeigen sich dreierlei Cohäsionsverhältnisse, die durch die Temperatur oder durch den Druck oder durch Temperatur und Druck zugleich bedingt werden; Luftarten, welche durch Abkühlung in eine andere Form übergeführt werden, heissen unbeständig elastisch-flüssige Körper, diejenigen, welche sich durch Druck oder durch diesen und Temperaturerniedrigung zugleich tropfbarflüssig machen lassen, zusammendrückbare oder coërcible elastisch-flüssige Körper und solche endlich, welche weder durch Temperaturerniedrigung, noch durch Druck, noch durch beide zugleich verändert werden, beständig oder permanent elastisch-flüssige Körper.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0033-4
DFG

Der sog. Dampf oder Bläschendunst entsteht bei der Vermischung unbeständig elastisch-flüssiger Körper mit kalter Luft und besteht aus Luftbläschen, welche mit einer Hülle des verdichteten Körpers umgeben sind.

Bei der Verwendung der Naturkörper zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken müssen die Cohäsionsverhältnisse derselben mannichfach verändert werden. Dieses geschieht entweder durch mechanische Kräfte, worauf das Zerschneiden, Feilen, Raspeln, Pulvern und Zerreiben beruht, oder durch physische und chemische Kräfte, wie durch Erhitzung und Lösung.

Von der Adhäsion und Capillarität der Körper.

Gleichartige und ungleichartige Körper haften mehr oder weniger an einander oder ziehen sich gegenseitig an, wenn ihre Flächen in möglichst vielen Punkten sich berühren, ohne jedoch ein stetiges Ganze zu bilden; man schreibt diese Eigenschaft einer Modification der Cohäsionskraft zu und nennt sie die Adhäsionskraft, die Kraft des Anhanges oder die Flächenanziehung. Diese äussert sich am auffallendsten zwischen Körpern von verschiedenem Aggregatzustand und ist hier nicht allein im Stande, der Schwere und der Cohäsion entgegen zu wirken, sondern auch in einigen Fällen die chemische Affinität der Körper aufzuheben oder sie doch wenigstens zu modificiren. Die Flächenanziehung veranlasst die Erscheinung, dass Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper in die Höhe steigen; da sich diese Erscheinung am auffallendsten in sehr engen Röhren, in den sog. Haarröhrchen äussert, so nennt man sie die Haarröhrchenthätigkeit oder Capillarwirkung, auch kurzweg die Capillarität, und Körper, die diese Eigenschaft in einem bedeutenderen Grad zeigen, capillare Körper. Diese Capillarität zeigt sich nun nicht allein zwischen festen und festen oder festen und flüssigen Körpern, sondern auch zwischen festen und luftförmigen Körpern (und hier am auffallendsten bei der Bereitung des Platinmohrs in der ungemeinen mechanischen Verdichtung des Sauerstoffgases und bei der Kohle in deren Fähigkeit, sehr verschiedene Luftarten in grosser Menge in sich aufzunehmen), zwischen flüssigen und flüssigen Körpern bei der sog. Mischung und zwischen flüssigen und festen Körpern in der sog. Lösung. In den meisten Fällen wird dabei eine Temperaturveränderung veranlasst, indem entweder bei der Verdichtung luftförmiger Körper zu flüssigen oder festen Körpern oder bei der Vermischung zweier flüssiger Körper Wärme entwickelt oder beim Lösen von festen in flüssigen Körpern die Temperatur erniedrigt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0034-0

Auf der Flächenanziehung beruhen viele Operationen und Erscheinungen in der Natur und im täglichen und gewerblichen Leben, wie das Schreiben, Malen, Bestäuben, Schminken, das Belegen des Spiegelglases, das Ueberziehen der Metalle mit anderen Metallen, das Leimen, Löthen, Lackiren u. s. w., das Zusammenhalten gesprungener Glas-, Stein- und Erdgeschirre, des Granites und anderer aus verschiedenen Mineralien zusammengesetzten Gesteine, der Krystalle u. s. w. Die Capillarität finden wir in der Natur thätig beim Aufsteigen und Reinigen des Wassers in den Erdschichten und Gesteinen, in dem Aufsteigen des Pflanzensaftes und in der Circulation des Blutes und anderer thierischen Flüssigkeiten, in der Anziehung dunstförmiger und elastisch-flüssiger Körper von der porösen Erdoberfläche, in der Lösung luftförmiger und fester Körper in den Quellwässern u. s. w. und wir bringen sie in Anwendung bei dem Aufsaugen und Abtrocknen der Flüssigkeiten durch Leinwand, Papier und andere poröse Körper, bei dem Brennen der Heiz- und Leuchtmaterialien am Docht, beim Filtriren, bei der künstlichen Reinigung des Wassers, beim Färben der Zeuge, beim Vermischen flüssiger Körper unter einander und beim Lösen verschiedener fester Körper in Flüssigkeiten u. s. w., wenn hier nicht zugleich die chemische Affinität der Körper mit ins Spiel kommt.

Die meisten festen pulverisirbaren Körper haben im feinzertheilten Zustand die Eigenschaft, in gewissen Flüssigkeiten, ohne durch die Capillarität oder die chemische Affinität derselben gelöst zu werden, nach dem Umschütteln oder Aufrühren längere Zeit schwimmend zu bleiben, was durch die Adhäsion zwischen dem festen und flüssigen Körper veranlasst wird. Je nach der Dichtigkeit der festen Körper und der Art ihrer Vertheilung bleiben jene längere oder kürzere Zeit in der Flüssigkeit schwimmend und senken sich nur nach und nach zu Boden, indem die Adhäsionskraft durch die Schwerkraft wieder überwunden wird.

In Folge dieser Eigenschaft lassen sich verschiedene pulverige Körper, wenn sie Gemenge oder von verschiedener Grösse in den einzelnen Theilchen sind, mechanisch trennen, indem man sie mit einer Flüssigkeit, gewöhnlich mit Wasser, zu einem sehr dünnen Brei anrührt und diesen nach einiger Zeit von dem Bodensatz abgiesst, wobei die specifisch leichteren Bestandtheile eines Gemenges oder die feinsten Theilchen eines Pulvers mit der abfliessenden Flüssigkeit weggeführt werden; der Bodensatz wird noch so oft mit frischer Flüssigkeit angerührt oder umgeschüttelt und diese nach einiger Ruhe abgegossen, bis sie nur wenig oder gar keine trübenden Theile mehr aufnimmt. Diese Operation der Trennung heisst das Schlemmen und sie wird in den pharma-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0035-6

ceutischen Laboratorien gewöhnlich nur desshalb ausgeführt, um die feinsten Theilchen eines Pulvers abzusondern oder die leichteren Bestandtheile eines Gemenges zu gewinnen; bei Zubereitung von Erzen durch Schlemmen sucht man hingegen die schwereren Bestandtheile eines gemengten Pulvers oder kleinkörnigen Gemenges zu gewinnen. In vielen Fällen ist mit dem Schlemmen auch ein Lösen gewisser Körper und somit eine weitere Reinigung verbunden. Die abgeschlemmten Theile setzen sich nach längerer Zeit aus der Flüssigkeit vollständig ab und können gesammelt und getrocknet werden; sie geben dann nach dem Zerreiben das feinste Pulver. Führt man das Schlemmen nur desshalb aus, um einen Körper in unfühlbaren Staub zu verwandeln, so wird derjenige Theil desselben, welcher sich nicht aufgeschlemmt oder schnell wieder abgesetzt hat, durch mechanische Kraft, nemlich durch Stossen oder Reiben in einem Mörser weiter zerkleinert und geschlemmt, was man das Alkoholisiren und die so zubereiteten Stoffe alkoholisirte Körper nennt.

Ist der suspendirte Körper eine Verunreinigung einer Flüssigkeit, die beseitigt werden muss, oder, wenn er selbst das Endziel der Arbeit ist, scheidet er sich nur sehr langsam aus der Flüssigkeit ab und will man überhaupt nicht mit zu grossen Mengen von Flüssigkeiten zu thun haben, so geschieht die Absonderung der festen von den flüssigen Theilen durch Seihen oder Filtriren, indem man die Flüssigkeit durch Zeuge oder Papier laufen lässt, wobei die festen Körper durch ihr grösseres Adhäsionsverhältniss zu festen porösen Körpern auf diesen selbst zurückgehalten werden, die flüssigen Theile in Folge der Capillarität aber durchfliessen. Man bedient sich hierzu, besonders wenn sehr grosse Quantitäten von Flüssigkeiten durchgeseihet werden sollen, hinreichend grosser Tücher von Leinwand, sog. Seihtücher oder Colirtücher, welche auf viereckigen Rahmen aufgespannt werden, oder bei nicht zu grossen Quantitäten von Flüssigkeit der sog. Filter von weissem ungeleimtem Papier, welche in Trichter von Glas, Porzellan oder Weissblech eingesetzt und diese selbst auf Flaschen, Cylindergläser oder in runde Löcher eines Brettes gestellt werden. Die Filter werden von verschiedener Form gemacht, je nachdem der feste Körper oder die Flüssigkeit das Endziel der Arbeit ist. Im ersteren Fall, z. B. bei der Ansammlung von Niederschlägen, bedient man sich des glatten Filters, welches man auf die Weise erhält, dass man ein hinreichendes grosses kreisrundes Stück Papier zuerst halb und den gebildeten Halbkreis noch einmal zusammenschlägt und von dem so gebildeten Viertelkreisabschnitt eine Papierlage ausdrückt, so dass ein Kegel entsteht, der zur Hälfte aus einer einfachen, zur anderen Hälfte aber aus einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0036-1

dreifachen Papierwand besteht. Da, wo man die Flüssigkeit zu benutzen oder weiter zu bearbeiten hat, bedient man sich des vielfaltigen Filters, von dem man zweierlei Art hat; das eine stellt man dadurch dar, dass man jeden der auf obige Weise erhaltenen Viertelkreisabschnitte einmal nach Innen und jeden der so erhaltenen Achtelkreisabschnitte einmal nach Aussen zusammenschlägt; das andere hingegen erhält man dann, wenn man jeden der Achtelkreisabschnitte noch einmal nach Innen und jeden der so gebildeten Sechzehntelkreisabschnitte einmal nach Aussen zusammenfaltet. Man erhält so einen Fächer, der im letzten Fall aus 9, im ersteren Fall aus 5 Falten besteht und beim Auseinanderfalten einen tiefgerieften Kegel bildet, welcher in den Trichter so eingesetzt wird, dass er überall an den Wänden desselben anliegt und innerhalb durch Anlegen der Falten einen glatten Kegel bildet; die Spitze muss in die Röhre des Trichters möglichst tief hineinragen. Bevor man nun das Filtriren beginnt, es mag durch das Papier oder durch Leinwand stattfinden, muss man die Leinwand oder das Papier durch und durch mit derjenigen Flüssigkeit, durch welche die Lösung erhalten worden ist, befeuchten, damit nicht die festen Theile in der Flüssigkeit an der Oberfläche des Filters so fest anhaften, dass dadurch das Durchseihen gestört wird. Auch ist es mit Zeitersparniss verbunden, wenn man die durchzuseihende oder zu filtrirende Flüssigkeit möglichst durch Ruhe sich setzen lässt und, wenn sie sich dadurch vollkommen klärt, die helle Flüssigkeit für sich abgiesst, worauf man den dicken Bodensatz auf das genässte Seihtuch oder Filter giebt und dabei, wenn die Flüssigkeit heiss filtrirt wird, Sorge trägt, dass durch Nachgiessen das Seihtuch oder Filter immer möglichst voll gehalten wird, damit nicht eine Eintrocknung stattfindet, durch welche das spätere Durchseihen sehr gestört wird.

In manchen Fällen unterstützt man auch das Helldurchgehen der Flüssigkeiten durch Leinwand durch Einlegen von Papier auf das Colirtuch. In diesem Fall, welcher besonders beim Umkrystallisiren von Salzen aus Wasser vorkommt, legt man auf das trockne Colirtuch ein passendes Stück Filtrirpapier und drückt dieses vorsichtig so an, dass es sich, um die Form des aufgespannten Colirtuches zu erhalten, zusammenfaltet, ohne zu reissen, worauf man das Papier und Colirtuch erst befeuchtet. In anderen Fällen bedient man sich der sog. Filtrirsäcke, welche aus Leinwand zusammengenäht oder auch aus Filz verfertigt werden und die Form eines spitzen Kegels haben. Auch diese müssen vor dem Aufgiessen der durchzuseihenden Flüssigkeit genässt werden; die aus Leinwand verfertigten Filtrirsäcke sind besonders

dann brauchbar, wenn die unlöslichen Theile von einem Rückhalt der Flüssigkeit durch Auspressen befreit werden sollen.

Die auf den Colirtüchern, Filtern und Filtrirsäcken zurückbleibenden Stoffe müssen in der Regel von den inhärirenden flüssigen oder auch mitunter selbst von festen, aber löslichen Theilen vollständig getrennt werden, entweder um die unlöslichen Theile rein darzustellen oder die löslichen Theile vollständig zu gewinnen. Dieses geschieht durch Nachgiessen des betreffenden Lösungsmittels, bis das Durchseihende nichts mehr davon aufnimmt; man nennt diese Operation das Aussüssen oder Auswaschen. Sie ist oft die Hauptoperation, um die Körper rein darzustellen oder die möglichst grosse Ausbeute zu gewinnen. Man hat bei dem Aussüssen seine Hauptaufmerksamkeit darauf zu richten, dass der auf dem Colirtuch, dem Filter oder dem Filtrirsack zurückbleibende Körper stets einen gleichmässigen Feuchtigkeitszustand behält, bis er vollkommen ausgesüsst ist; er darf oberflächlich nicht antrocknen oder Risse bekommen und muss desshalb stets mit der Auswaschflüssigkeit bedeckt sein. Muss ein derartiger Niederschlag über Nacht oder überhaupt eine Zeitlang stehen bleiben, ohne dass man frische Auswaschflüssigkeit aufgiessen kann, so senkt man das Colirtuch oder den Trichter oder den Filtrirsack so tief in die Auswaschflüssigkeit, dass diese von aussen über der Oberfläche des Filterinhaltes steht. Man kann auch das Auswaschen fortsetzen, ohne nachzugiessen, wenn man eine mit Auswaschflüssigkeit gefüllte Flasche, welche in einer passenden Vorrichtung eingesetzt ist, so in den flüssigen Inhalt des Filters stürzt, dass sie in die Flüssigkeit hineinragt; ist der flüssige Filterinhalt abgelaufen, so dass die Mündung der Flasche frei wird, so läuft aus dieser so viel Waschflüssigkeit ab, bis die Oeffnung wieder gesperrt ist. Auf gleiche Weise lässt sich durch eine heberartige Vorrichtung ein unausgesetztes Auswaschen des Filterinhaltes bewerkstelligen, wenn man neben dem Filter ein Gefäss mit Waschflüssigkeit so aufstellt, dass seine Flüssigkeitsoberfläche mit dem höchsten Standpunkt der Flüssigkeit im Filter gleich hoch ist und beide Flüssigkeiten nun durch eine heberartige, mit Flüssigkeit gefüllte Röhre in Verbindung bringt. In beiden Fällen ist es zweckmässig, zuvor den an dem oberen Rand des Filters sitzenden Niederschlag nach der Hauptmasse zusammen zu spülen, was durch eine sog. Spritzflasche geschieht. Diese selbst besteht aus irgend einer geeigneten, beim Auswaschen mit heissen Flüssigkeiten zum Erhitzen tauglichen Flasche, in deren Oeffnung mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine spitzwinkelig gebogene, an dem äusseren Schenkel zu einer engen Oeffnung verlaufende Glasröhre so eingesetzt wird, dass sie innerhalb der Flasche bis

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0038-3

auf den Boden derselben langt, während in die zweite Bohröffnung des Korkes eine stumpfwinkelig gebogene oder gerade Glasröhre so eingesetzt wird, dass sie eben unterhalb des Korkes langt. Ist diese Flasche mit der Auswaschflüssigkeit gefüllt und wird durch die gerade oder stumpfwinkelig gebogene Glasröhre Luft hineingeblasen, so strömt aus der anderen Glasröhre Flüssigkeit mit einer solchen Gewalt aus, dass sie beim Auffliessen auf den oberen Rand des Filters den hier sitzenden Niederschlag losreisst und nach der Mitte zu hinspült.

Die Trichter, welche zum Filtriren benutzt werden, müssen in dem eigentlichen Trichter so geradeflächig ausgeweitet sein, dass dieser einen Winkel von 60 Grad bildet, also der senkrechte Durchschnitt desselben ein gleichseitiges Dreieck darstellt; ein derartig gestalteter Trichter fasst das oben beschriebene einfache Papierfilter so genau, dass er sich überall an die Wände desselben anschliesst, ohne Falten zu bilden und die vielfaltigen Filter dehnen sich genau nach den Wänden des Trichters, ohne dass sie durch den Druck der Flüssigkeit, wenn diese in die Mitte hineingegossen wird, reissen.

Manche Filtrationen müssen wegen der dickflüssigen Beschaffenheit des tropfbarflüssigen Körpers oder, wenn dieser bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, in einem erwärmten Medium vorgenommen werden. Wenn die Flüssigkeit flüchtige Bestandtheile enthält, wodurch ein Eintrocknen des Filterrandes oder ein Verlust beim Filtriren im Freien stattfinden würde, so muss man einen doppeltwandigen Blechtrichter zum Einsetzen des Filters anwenden, der noch ausserdem durch einen gutpassenden, nach Innen flach gebogenen Deckel verschlossen werden kann. Der Zwischenraum der äusseren und inneren Trichterwand wird nach dem Einsetzen des Filters und nach dem Aufgiessen der heissen Flüssigkeit mit kochendem Wasser angefüllt, dann der Deckel aufgesetzt und dieser mit kaltem Wasser bedeckt, damit die sich verflüchtigenden Theile an der Innenfläche desselben verdichtet werden; wird während des Filtrirens das umgebende Wasser zu sehr abgekühlt oder das auf dem Deckel befindliche zu sehr erhitzt, so lässt man jenes durch einen Zapfen und giesst dieses einfach ab und ersetzt es durch kochendes oder kaltes Wasser. Fette Oele und geschmolzene Talgarten, wie z. B. Cacaobutter, filtrirt man auf gewöhnliche Weise in einem heissen Trockenraum.

In manchen Fällen ist das Filtriren durch Leinwand, Papier oder Filz wegen der Natur der Flüssigkeit nicht zulässig, wie z. B. bei starken Mineralsäuren oder alkalischen Laugen, die auf die organischen Substanzen zerstörend wirken. Sollen oder müssen derartige Flüssigkeiten schnell geklärt werden, so muss man sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0039-1

durch solche poröse unorganische Körper laufen lassen, welche nicht von diesen Flüssigkeiten angegriffen werden oder sie nicht verunreinigen. Die geeignetste Substanz hierzu ist zerstückeltes Glas oder Quarzsand; durch einige gröbere Stücke, welche in die Verengerung des Trichters eingesetzt werden, gewährt man einen Stützpunkt für eine aus kleineren Stücken bestehende Lage und bedeckt diese nun etwa 1—2 Zoll hoch mit ziemlich feinem Glas- oder Quarzpulver; um dieses dann in seiner Lage so wenig wie möglich zu stören, giesst man die filtrirende Flüssigkeit mittels eines anderen Trichters vorsichtig auf die Oberfläche. Das zuerst Ablaufende ist gewöhnlich durch feine, mit durchgerissene Quarz- oder Glastheilchen getrübt und wird so oft auf den Trichter zurückgegossen, bis die Flüssigkeit vollkommen hell abtröpfelt.

Mitunter werden auch Flüssigkeiten durch gröblich gepulverte Holz- oder Knochenkohle filtrirt, wobei aber weniger der Zweck ist, trübende feste Körper zu beseitigen, als gewisse gelöste Farbstoffe zu entfernen. Damit aber nicht zu viel Kohle verwendet und dadurch zu viel Flüssigkeit verschluckt wird, lässt man diese mit jener in einem Gefäss und unter öfterem Umschütteln, wohl auch unter bis zum Sieden gesteigerter Erwärmung längere Zeit damit in Berührung und filtrirt dann erst die Flüssigkeit durch Leinwand oder Papier.

Eine dem Filtriren nahe stehende Operation ist das Abschäumen, welche darin besteht, dass in Folge von ursprünglichem oder absichtlich zugesetztem Eiweiss Flüssigkeiten pflanzlicher oder thierischer Abstammung beim Erhitzen bis zum Sieden das Eiweiss gerinnen lassen und dieses als Schaum in die Höhe drücken; während der Gerinnung des Eiweisses werden aber vorhandene leichte feste Theile von diesem eingeschlossen und mit in die Höhe gerissen, so dass sie leicht mittels eines durchlöcherten breiten Löffels, des sog. Schaumlöffels, abgenommen und von der anhängenden Flüssigkeit durch Abtröpfelnlassen befreit werden können. Wenn man jedoch derartige Flüssigkeiten vorsichtig von einer Stelle aus und ohne Umrühren erhitzt, so scheidet sich das Eiweiss mit den übrigen suspendirten Stoffen so vollständig an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, dass man den Schaum mittels Coliren durch ein Leinwandtuch viel vollständiger entfernen kann, als es durch den Schaumlöffel möglich ist. Das Klären der Flüssigkeiten durch Hausenblasenlösung oder durch Papierbrei (aus Filtrirpapier und Wasser durch Schlagen mit einem Besen darzustellen) ist eine ähnliche Operation, nur dass hierbei die Flüssigkeiten nicht erwärmt werden und die trübenden Theile mit den niederfallenden Hausenblasenflocken oder Papierfasern zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0040-3
DFG

Boden sinken. Beide Operationen werden aber jetzt nur noch selten in den pharmaceutischen Laboratorien vorgenommen und meist durch ein zweckmässiges Filtriren oder Coliren ersetzt.

Von der Affinität der Körper.

Jede Art der irdischen Materie erleidet in Berührung mit anderen Materien und unter Einfluss von Licht, Wärme oder Elektricität Veränderungen ihrer in die Sinne fallenden Eigenschaften; man nennt derartige Veränderungen materielle oder chemische Veränderungen, die damit verbundenen Erscheinungen chemische Erscheinungen. Diese Veränderungen der Materie sind bedingt durch die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie zu einem neuen Ganzen oder durch die Abscheidung eines Körpers aus einer zusammengesetzten Materie. Bei der Durchdringung verschiedener Arten der Materie können sehr mannichfaltige Veränderungen und Erscheinungen veranlasst werden, bei der Abstossung einer Materie aus einem zusammengesetzten Ganzen kommen wir aber endlich auf einen Punkt, bei welchem der abgeschiedene Körper in seinen Eigenschaften stetig bleibt und er nicht mehr in differenten Arten der Materie geschieden werden kann. Wir nennen einen solchen Körper dann, wenn wir ihn nicht aus triftigen Gründen als zusammengesetzt betrachten können, einen einfachen Körper, einen Grundstoff oder ein chemisches Element, das Product seiner Durchdringung mit einem anderen oder mehreren Grundstoffen einen zusammengesetzten Körper oder eine chemische Verbindung. Die Zahl der bis jetzt als einfach erkannten Körper beträgt einige sechzig und wird mit der weiteren Erkenntniss der Mittel, die Körper zu zerlegen, wohl noch erhöht werden; unbestimmbar ist aber die Zahl der zusammengesetzten Körper, da sich die einfachen Körper in den verschiedenartigsten, jedoch bestimmten Verhältnissen mit allen übrigen und zusammengesetzte Körper mit zusammengesetzten Körpern verbinden können.

Alle Naturkörper, sie mögen einfacher oder zusammengesetzter Beschaffenheit sein, haben nemlich das Vermögen, in Berührung mit anderen Naturkörpern sich unter gewissen Umständen mit diesen zu einem neuen Ganzen zu durchdringen, sich chemisch zu verbinden. Wir nennen dieses Vermögen die chemische Kraft oder Anziehungskraft und den Grad derselben in den einzelnen Körpern gegen alle übrigen die chemische Verwandtschaft oder Affinität; die dabei auftretenden Erscheinungen werden der chemische Process genannt. Die chemische Kraft oder Verwandtschaft äussert sich in einer Anziehung zwischen den kleinsten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0041-9

Theilchen ungleichartiger Körper und unterscheidet sich von jeder anderen Art der Anziehung, von der Schwere, Cohäsion und Adhäsion, durch die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, durch die dabei auftretenden Erscheinungen und durch die Producte.

Die Bedingungen zur Hervorrufung der chemischen Kraft und Durchdringung sind:

1) Die Verschiedenartigkeit der auf einander wirkenden Körper. Je ungleichartiger die auf einander wirkenden Körper in ihren chemischen Eigenschaften und je verschiedener sie in ihrem elektrischen Verhalten sind, in um so grösserem Maasse wird die chemische Thätigkeit in ihnen bei der Berührung hervorgerufen und um so energischer erfolgt die chemische Durchdringung. Je näher sie sich aber in ihren chemischen Eigenschaften und in ihrem elektrischen Verhalten stehen, um so weniger tritt in ihnen die chemische Kraft hervor, um so langsamer und weniger auffallend findet die chemische Durchdringung statt und um so weniger werden die Eigenschaften der in Verbindung getretenen Körper verändert. Schwefel und Kupfer oder Eisen zeigen auffallend verschiedene Eigenschaften und durchdringen sich daher bei günstigen Umständen unter auffallenden Erscheinungen, unter Wärme- und Lichtentwicklung, zu einem Ganzen, in welchem weder die Eigenschaften eines Metalles noch die des Schwefels zu erkennen sind, Kupfer und Eisen hingegen nur langsam, ohne auffallende Erscheinungen und ohne Veränderung der metallischen Beschaffenheit.

2) Die unmittelbare Berührung der auf einander wirkenden Körper. So lange die Körper von einander getrennt sind, bleibt in ihnen die chemische Kraft in Ruhe und sie wird nur bei gleichzeitigem Vorhandensein der beiden anderen Bedingungen im Moment der Berührung zur Thätigkeit gebracht und diese dauert bis zum Ende der völligen Durchdringung fort.

3) Die Beweglichkeit d. h. der tropfbarflüssige oder luftförmige Zustand wenigstens von einem der auf einander wirkenden Körper. Die Starrheit und Cohäsion der Körper wirkt der chemischen Kraft entgegen und sie muss, wenigstens für einen der auf einander wirkenden Körper durch Hitze, also durch Umänderung in den flüssigen oder luftförmigen Zustand, oder durch eine Flüssigkeit, durch Lösung, gehoben werden, bevor die chemische Durchdringung stattfinden kann. Schwefel und Eisen oder Kupfer in starrer Form, wie sie dieselben bei gewöhnlicher Temperatur haben, durchdringen sich nicht einander; wird hingegen durch Erhitzung der Schwefel zum Schmelzen gebracht und das Eisen oder Kupfer in seinen Cohäsionsverhältnissen geändert, so findet mit dem Eintreten dieser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0042-4

Momente die chemische Verbindung statt. Weinsäure und weisse Magnesia im trocknen Zustand mit einander in Berührung wirken nicht auf einander; wird aber Wasser zugesetzt, wodurch sich die Weinsäure löst, sie also in einen beweglichen Zustand übergeführt wird, so tritt die chemische Kraft sogleich in Thätigkeit und giebt sich durch eine aus der Mischung auftretende Entwicklung von Luftblasen, durch die Entwicklung der luftförmigen Kohlensäure kund.

Die Wärme ist überhaupt in vielen Fällen die Hauptbedingung zur Hervorrufung der chemischen Thätigkeit, indem sie in allen Fällen die Cohäsionsverhältnisse der Körper modificirt und sie zum Theil in einen anderen Aggregatzustand überführt. Neben der Wärme sind aber auch die beiden anderen Arten der ätherischen Materie, das Licht und die Elektricität, die Potenzen zur Hervorrufung des chemischen Processes; so kann das Licht die chemische Durchdringung von Wasserstoff und Chlor sowohl für sich, als auch aus der Verbindung des ersteren mit Sauerstoff (unter Abscheidung desselben) zu Chlorwasserstoffsäure veranlassen, während im Dunkeln keine derartige Erscheinung eintritt; die strömende Elektricität zersetzt das Wasser in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, während der elektrische Funken wiederum die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser veranlasst.

Die Erscheinungen, welche während der chemischen Thätigkeit zwischen verschiedenartigen Körpern auftreten, sind mannichfaltig. Die chemische Wechselwirkung beginnt meist plötzlich; sie giebt sich kund durch Entwicklung von Wärme, die oft bis zur Feuererscheinung gesteigert wird, in anderen Fällen durch mehr oder minder heftige Explosionen, häufig in der Entwicklung von Luftblasen oder durch Abscheidung eines luftförmigen Körpers aus Flüssigkeiten, in anderen Fällen durch Bildung von festen aus flüssigen oder luftförmigen, in noch anderen Fällen durch Bildung von flüssigen aus festen oder luftförmigen Körpern, mitunter durch Hervorrufung ganz neuer farbiger Körper aus farblosen oder auch durch Umänderung von Farben u. s. w.

Die Producte der chemischen Thätigkeit, sie mögen in Folge von Durchdringung oder Abstossung entstanden sein, unterscheiden sich von den ursprünglichen Körpern durch die Verschiedenheit der meisten physikalischen Eigenschaften, die Verbindungen zweier oder mehrerer Körper von den Gemengen oder Gemischen ihrer Bestandtheile aber dadurch, dass sie sich nicht, wie jene, selbst dem bewaffneten Auge (unter dem Mikroskop) die Bestandtheile neben einander erkennen lassen oder, wo die Beschauung nicht anwendbar ist, wie z. B. in zusammengesetzten Flüssigkeiten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0043-0

und Gasarten, keine der chemischen Eigenschaften der Bestandtheile besitzen.

Die Lehre von der chemischen Kraft zerfällt nach dem Grad dieser Kraft in einem Körper gegen alle übrige in die chemische Verwandtschaftslehre oder Affinitätslehre und nach den Gewichts- und Raumverhältnissen, in denen sich die verschiedenen Arten einfacher und zusammengesetzter Arten der Materie unter einander verbinden können, in die chemische Messkunst oder Stöchiometrie, deren Betrachtung Gegenstand der beiden folgenden Unterabtheilungen ist.

a) Die chemische Verwandtschafts- oder Affinitätslehre.

Die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Naturkörper zerfällt in Folge der Erscheinungen, welche bei der gegenseitigen Wechselwirkung verschiedener Arten der Materie auftreten, in vier Arten, nemlich in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung, in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung mit gleichzeitiger Abstossung, in Verwandtschaft zur wechselseitigen Zusammensetzung und in die Verwandtschaft zur Zusammensetzung oder Abstossung unter Gegenwart eines dritten Körpers.

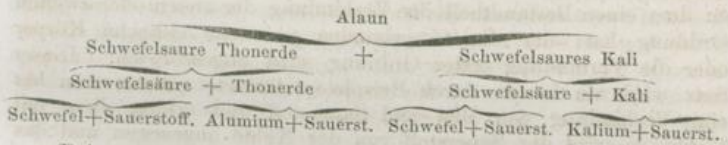
1) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung.

Mischende Verwandtschaft.

Zwei verschiedenartige Körper verbinden sich zu einem neuen Ganzen. Mit wenigen Ausnahmen verbinden sich nur einfache mit einfachen und zusammengesetzte mit auf gleicher Stufe der Zusammensetzung stehenden zusammengesetzten Körpern und stets müssen die letzteren noch von einander verschieden sein, wenn sie sich verbinden sollen. Je nachdem sich nun einfache Körper mit einfachen, aus zwei einfachen Körpern bestehende Verbindungen mit aus zwei Körpern zusammengesetzten, oder Verbindungen dieser Art mit Verbindungen gleicher Zusammensetzung durchdringen, entstehen die Verbindungen der ersten, zweiten, dritten oder noch höheren Ordnung; je zusammengesetzter aber die Verbindungen werden, um so mehr schwindet ihre chemische Differenz, d. h. die in jedem Bestandtheil enthaltene chemische Kraft wird immer mehr in den Zustand der Ruhe übergeführt, und desshalb finden die chemischen Durchdringungen zwischen den zusammengesetzten Körpern mit weit weniger auffallenden Erscheinungen statt und die neu entstehenden Verbindungen zeigen geringere Veränderungen in den Eigenschaften der näheren Bestandtheile.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0044-6

Die Stoffe, welche zu einer Verbindung zusammentreten, heissen deren nächste Bestandtheile; sind diese selbst wieder aus zusammengesetzten Körpern gebildet, so heissen sie die näheren Bestandtheile, und die diese bildenden einfachen Körper werden die entferntesten Bestandtheile einer Verbindung genannt. So besteht z. B. der Alaun aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali; diese heissen die nächsten Bestandtheile des Alauns; wie ihre Bezeichnung ausdrückt, bestehen sie aus Schwefelsäure und Thonerde und Schwefelsäure und Kali, also sind die entfernteren Bestandtheile des Alauns Schwefelsäure, Thonerde und Kali; jedoch besteht die Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff, die Thonerde aus Alumium und Sauerstoff, und das Kali aus Kalium und Sauerstoff; diese bilden die entferntesten oder, da sie nicht weiter zerlegbar sind, die Grundbestandtheile des Alauns. Man kann demnach folgendes Bild dieser Zergliederung aufstellen:



Bei genauerer Betrachtung dieses Beispieles findet man, dass die beiden nächsten Bestandtheile eine gleichnamige Säure, und die entfernteren Bestandtheile, das Kali, die Thonerde und die Schwefelsäure, einen gemeinschaftlichen entferntesten Bestandtheil, den Sauerstoff, enthalten. Dieser Fall steht aber nicht vereinzelt, sondern es ist vielmehr ein fast allgemeines Gesetz, dass die nächsten Bestandtheile einer Verbindung der zweiten Ordnung immer einen und denselben einfachen (in dem gegebenen Beispiel Sauerstoff), und die nächsten Bestandtheile einer Verbindung der dritten Ordnung einen gemeinschaftlichen zusammengesetzten Körper (hier die Schwefelsäure) enthalten.

In den Fällen, wo sich ein einfacher mit einem zusammengesetzten Körper zu einem neuen Ganzen, und ohne dass etwas abgeschieden wird, verbinden kann, verhält sich der letztere gegen alle übrigen einfachen Körper selbst wie ein solcher und wird, da die einfachen Körper auch Radicale heissen, ein zusammengesetztes Radical, und die Betrachtung der chemischen Verhältnisse derselben die Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt. Bei den Körpern, welche unorganische Körper genannt werden, kennen wir bis jetzt nur wenige zusammengesetzte Radicale; bei der Betrachtung der organischen Körper ist man jedoch schon mit einer ziemlich grossen Zahl zusammenge-

setzter Radicale bekannt geworden, und man bezeichnet desshalb im Besonderen die wissenschaftliche Betrachtung der chemischen Verhältnisse der organischen Körper als Chemie der zusammengesetzten Radicale und die der unorganischen Körper als Chemie der einfachen Radicale.

2) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung mit gleichzeitiger Abstossung.

Einfache Wahlverwandtschaft.

Zwei Körper, von denen der eine einfach oder eine Verbindung erster Ordnung, der zweite aber eine Verbindung der ersten oder zweiten Ordnung ist, bilden einen neuen zusammengesetzten Körper, indem der einfache Körper oder die Verbindung der ersten Ordnung eine grössere chemische Anziehung oder Verwandtschaft zu dem einen Bestandtheil der Verbindung der ersten oder zweiten Ordnung hat; der damit verbunden gewesene einfache Körper oder die Verbindung erster Ordnung wird abgeschieden. Dieser Satz wird am besten durch Beispiele erläutert; gesetzt, man hat eine Verbindung von Blei und Sauerstoff und erhitzt diese mit Kohle, so wird der Sauerstoff von der Kohle angezogen und das Blei regulinisch abgeschieden. Hier besitzt also die Kohle eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das Blei zu diesem zeigt, denn sie entzieht diesen Körper seiner Verbindung mit Blei und dieses wird als Metall abgeschieden. Hier ist die Kohle der einfache Körper, die Verbindung des Bleis mit Sauerstoff eine Verbindung der ersten Ordnung. Die einfache Wahlverwandtschaft zwischen Verbindungen der zweiten und ersten Ordnung zu verdeutlichen, dient die Lösung des mit Sauerstoff verbundenen Bleis in Salpetersäure, d. h. das salpetersaure Bleioxyd; kommt diese Lösung mit Kalk, einer Verbindung der ersten Ordnung aus Calcium und Sauerstoff, in Berührung, so zieht dieser die Salpetersäure zu einer löslichen Verbindung der zweiten Ordnung an, während eine Verbindung der ersten Ordnung, die des Bleis mit Sauerstoff, abgeschieden wird.

Will man die Erfolge der einfachen Wahlverwandtschaft in Buchstaben ausdrücken, so hat man für den ersten Fall, wenn man Blei durch A, Sauerstoff durch B und Kohle durch C bezeichnet, einfach diese durch $AB + C = AC + B$, für den zweiten Fall aber, wenn man Salpetersäure durch D und Kalk durch E ausdrückt, durch AB, $D + E = AB + DE$ zu bezeichnen. Nun haben alle Grundstoffe bestimmte, unten bei der Messkunst angegebene Buchstabenbezeichnungen, nemlich Blei Pb, Sauerstoff O

und Kohle C; eben so werden die Verbindungen der ersten Ordnung durch Zusammenstellung der Buchstabenbezeichnungen ihrer Grundbestandtheile, also die Salpetersäure als eine Verbindung von Stickstoff (N) mit 5 Anth. Sauerstoff (O) durch NO_5 und der Kalk als eine Verbindung von Calcium (Ca) mit Sauerstoff (O) durch CaO, die Verbindungen der zweiten Ordnung aber durch ein Kommazeichen zwischen den Bezeichnungen ihrer nächsten Bestandtheile ausgedrückt. Es lassen sich die Erfolge der beiden Fälle von einfacher Wahlverwandtschaft durch die Formeln

$$PbO + C = CO + Pb \text{ und}$$
$$PbO\,,\,NO_5 + CaO = CaO\,,\,NO_5 + PbO$$

ausdrücken, eine Bezeichnungsweise des Vorganges bei den chemischen Processen, die uns nicht allein den Erfolg klar vor Augen stellt, sondern auch, wie bei der Messkunst näher erörtert wird, genau die Gewichtsverhältnisse anzeigt, in welchen wir die Körper auf einander wirken zu lassen haben. Man drückt auch die Vorgänge in Worten auf nachstehende Weise aus:

neue Verbindung: Kohlenoxyd

alte Verbindung: Sauerstoff + Kohle
Bleioxyd = Blei (rein)

oder: neue Verbindung: salpetersaurer Kalk

alte Verbindung: Salpetersäure + Kalk
salpetersaures Bleioxyd = Bleioxyd

Diese Art der Demonstration eignet sich jedoch besser bei mündlichen Vorträgen zur Aufstellung an der Tafel, als in Büchern, wo sie zu viel Raum wegnehmen würde; selbstverständlich kann man sich statt der Worte der chemischen Bezeichnungen der einfachen und zusammengesetzten Körper bedienen.

Die Reihenfolge, in welcher die Verwandtschaft eines Körpers zu den übrigen Körpern steht, bildet die Verwandtschaftsreihe eines Körpers. So hat z. B. gegen Bleioxyd die Kohlensäure die geringste Verwandtschaft, dieser folgt die Essigsäure, dieser die Salpetersäure, dieser die Phosphorsäure, dieser die Schwefelsäure, denn aus dem kohlensauren Bleioxyd wird durch Essigsäure unter Austreibung von Kohlensäure essigsaures Bleioxyd, aus diesem durch Salpetersäure unter Abscheidung von Essigsäure salpetersaures Bleioxyd, aus diesem durch Phosphorsäure unter Abscheidung von Salpetersäure phosphorsaures Bleioxyd und aus diesem durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Phosphorsäure schwefelsaures Bleioxyd gebildet. Man hatte früherhin diese Reihenfolgen

der Verwandtschaft, besonders in Bezug der Verwandtschaftsreihe eines basischen Körpers zu allen Säuren oder einer Säure zu allen basischen Körpern in den sog. Verwandtschaftstafeln zusammengestellt, aber diese jetzt gänzlich aufgegeben, da durch die Veränderung der Bedingungen abweichende Resultate erhalten werden und zu viele Ausnahmen aufgestellt werden mussten.

Einfache Wahlverwandtschaft mit Abstossung findet auch durch die Einwirkung einfacher Körper auf die Verbindungen der zweiten Ordnung statt, indem dabei ein einfacher Körper abgeschieden und dagegen eine neue Verbindung der zweiten Ordnung, in welcher aber nur einer der entferntesten Bestandtheile ein anderer ist, gebildet wird. Diese Modification der einfachen Wahlverwandtschaft tritt insbesonders bei den wirklichen Metallsalzen, d. h. bei denjenigen Verbindungen zweiter Ordnung, welche aus einer Sauerstoffsäure und der basischen Sauerstoffverbindung eines schweren Metalles bestehen, auf. Wenn die Lösung eines Metallsalzes mit einem Metall in Berührung kommt, welches eine grössere Anziehung zum Sauerstoff hat als das bereits in Verbindung befindliche, so zieht das hinzugegebene Metall aus dem gesauerstofften Metall in der Verbindung der zweiten Ordnung den Sauerstoff an und tritt nun als basischer Körper mit der vorhandenen Säure in eine neue Verbindung, während das gebunden gewesene Metall als solches abgeschieden wird; z. B. schwefelsaures Silberoxyd, d. h. die Verbindung zweiter Ordnung aus Silber und Sauerstoff einerseits und Schwefel und Sauerstoff anderseits, in der wässerigen Lösung mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht, so zieht letzteres den Sauerstoff aus der Silberverbindung desselben zu Kupferoxyd an, welches sich mit der vorhandenen Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet, während das Silber als Metall abgeschieden wird. Setzt man das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd dann mit Eisen in Berührung, so findet ein gleicher Erfolg statt; das Eisen zieht den Sauerstoff zu Eisenoxydul an, das sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet, und das Kupfer wird metallisch abgeschieden.

Auf dem Wege der einfachen Wahlverwandtschaft ist es oft allein möglich, chemische Verbindungen der ersten Ordnung darzustellen und überhaupt zusammengesetzte Körper zu analysiren, d. h. sie in Verbindungen niederer Ordnungen zu zerlegen und sie durch Wägen zu bestimmen und aus ihrer bekannten Zusammensetzung die Menge der Grundbestandtheile zu bestimmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0048-8

3) Die Verwandtschaft zur wechselseitigen Zusammensetzung.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Zwei chemischdifferente, also zu einander eine grosse Affinität habende Körper verbinden sich bei gewissen Bedingungen auch dann, wenn jeder derselben bereits mit einem anderen Körper verbunden ist und diese mit ihnen verbundenen Körper treten ebenfalls mit einander in Verbindung. Ist z. B. Blei mit Sauerstoff verbunden in Berührung mit Salzsäure, d. h. mit der Verbindung der ersten Ordnung von Chlor mit Wasserstoff, so wird durch die grössere Affinität des Bleis zum Chlor und der des Sauerstoffes zum Wasserstoff ein Austausch der Bestandtheile in der Weise veranlasst, dass Chlorblei und Wasser, d. h. die Verbindung des Sauerstoffes mit Wasserstoff entsteht. Oder salpetersaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Kalk zusammengebracht bedingt die Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd, da das Bleioxyd eine grössere Verwandtschaft zur Schwefelsäure als zur Salpetersäure hat, und die abgeschiedene Salpetersäure verbindet sich mit dem Kalk wegen der bedeutenden chemischen Differenz beider Körper. Die Erfolge werden durch folgende Schemata versinnlicht:

Bleioxyd

Blei + Sauerstoff

Blei- Wasserstoff-Oxyd

-Chlorid

Wasserstoff + Chlor

Salzsäure

oder $PbO + ClH = PbCl + HO$; und

ursprüngliche Verbindung:
salpetersaures Bleioxyd

neue Verbindung: schwefelsaures Bleioxyd { Bleioxyd + Salpetersäure / Schwefelsäure + Kalk } neue Verbindung: salpetersaurer Kalk

salpetersaurer Kalk;

ursprüngliche Verbindung;

oder $PbO , NO_5 + CaO , SO_3 = PbO , SO_3 + CaO , NO_5$.

Auch durch doppelte Wahlverwandtschaft werden viele chemische Präparate dargestellt und analytische Arbeiten möglich gemacht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0049-7

4) Die Verwandtschaft zur Zusammensetzung und Abstossung durch Gegenwart eines dritten Körpers.

Prädisponirende Wahlverwandtschaft.

Zwei Körper verschiedener Art, von denen einer einfach, der andere mit einem dritten verbunden ist, verbinden sich nur dann, wenn ein zusammengesetzter Körper vorhanden ist, der eine grosse Affinität zu der entstehenden Verbindung hat. So verbindet sich das Zink nicht mit dem Sauerstoff des Wassers, wenn es damit in Berührung gesetzt wird; ist aber gleichzeitig eine Substanz vorhanden, welche eine grosse Affinität zu basischen Oxyden hat, z. B. Schwefelsäure, so bestimmt diese das Zink, auf das Wasser zersetzend zu wirken, sich mit dessen Sauerstoff zu einem basischen Oxyd zu verbinden, das der Affinität der Schwefelsäure Genüge leistet, und Wasserstoff wird abgeschieden. Der Erfolg wird durch folgendes Schema versinnlicht:

Schwefelsäure, Zink und Wasser

Sauerstoff + Wasserstoff

Schwefels. Zinkoxyd Zinkoxyd frei.

oder $SO_3 + Zn + HO = ZnO , SO_3 + HO.$

Regelwidrige Verwandtschaft zur Zusammensetzung oder Abstossung.

Reciproke Wahlverwandtschaft.

Die Erfolge der Wahlverwandtschaft können durch Veränderung der Bedingungen gerade entgegengesetzte werden. Die Ursachen dieser Veränderung sind: die relative Menge der auf einander wirkenden Körper, die prädisponirende Affinität des Lösungsmittels und die Verschiedenartigkeit der Temperatur.

Die Umänderung der Affinität der Körper durch die relative Menge der auf einander wirkenden Stoffe ist bis jetzt nur in einigen Fällen mit Bestimmtheit nachgewiesen worden und für den einen gewöhnlich hierher angezogenen Fall muss man der Verschiedenheit der Temperatur einen grossen Einfluss zuschreiben. Wenn nemlich über glühendes Eisen Wasserdampf geleitet wird, so zersetzt sich dieser in Wasserstoff, welcher luftartig entweicht, und in Sauerstoff, der sich mit dem Eisen verbindet. Wird hingegen über dieses oxydirte Eisen bei einer noch nicht die Glühhitze erreichenden Temperatur Wasserstoffgas geleitet, so verbindet sich dieses mit dem Sauerstoff und metallisches Eisen bleibt zurück. Am bestimmtesten zeigt sich die Umänderung des Affinitätsverhältnisses durch die relativen Massen der auf einander wirkenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0050-8

Stoffe zwischen Bleioxyd, Essigsäure und Kohlensäure; übergiesst man die Verbindung des Bleioxydes mit Kohlensäure mit wasserhaltiger Essigsäure, so wird Kohlensäure abgeschieden und essigsaures Bleioxyd gebildet; lässt man hingegen in eine wässerige Lösung von essigsaurem Bleioxyd Kohlensäuregas strömen, so findet bis zu einem gewissen Grad die Zersetzung des essigsauren Bleioxydes statt, indem eine gewisse Quantität kohlensaures Bleioxyd entsteht und eine entsprechende Menge Essigsäure frei wird.

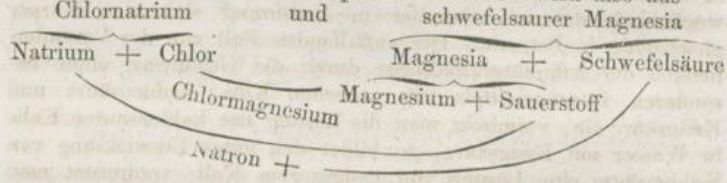
Das Löslichkeitsvermögen der vorhandenen Flüssigkeit auf die entstehenden Verbindungen bedingt eine Modification des Affinitätsverhältnisses oder es wird gänzlich aufgehoben, wenn keine Flüssigkeit vorhanden ist, die den entstehungsfähigen Körper lösen könnte. Für letzteren Fall findet man hinreichende Beispiele bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, wie z. B. die wasserärmste Schwefelsäure keine oder nur wenig Wirkung auf Zink äussert, weil die entstehende Verbindung keinen Körper vorfindet, in welchem sie sich lösen kann. Hier kommt jedoch die Unbeweglichkeit der mit einander in Berührung stehenden Körper gleichzeitig in Betracht. Der auffallendste Fall von der Veränderlichkeit der Affinitätsverhältnisse durch die Gegenwart eines besonderen Lösungsmittels tritt zwischen Kali, Kohlensäure und Essigsäure ein; vermischt man die Lösung des kohlensauren Kalis in Wasser mit Essigsäure, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure eine Lösung von essigsaurem Kali; verdunstet man diese Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in starkem Weingeist auf und lässt durch die Lösung Kohlensäuregas strömen, so bildet sich wieder kohlensaures Kali, das in Weingeist unlöslich ist, während dieser nun freie Essigsäure enthält.

Die Temperatur äussert einen sehr hohen Einfluss auf die Affinität der Körper, indem einerseits bei den höheren Temperaturgraden die Affinität der Wärme zu dem festen Körper, welcher am meisten geneigt ist, in Dampf verwandelt zu werden, ins Spiel kommt, anderseits aber die Cohäsion der Körper modificirt wird. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffsäure mit Superoxyden zusammen, so wird ein Theil des Sauerstoffes der letzteren von dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser angezogen und dagegen Chlor in Freiheit gesetzt; leitet man hingegen Chlorgas mit Wasserdämpfen durch eine glühende Porzellanröhre, so zieht das Chlor aus den Wasserdämpfen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure an und Sauerstoff wird abgeschieden. Vermischt man borsaures Natron in seiner wässerigen Lösung mit Schwefelsäure, so wird Borsäure abgeschieden und schwefelsaures Natron gebildet; erhitzt man dieses aber im trocknen Zustand mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0051-4

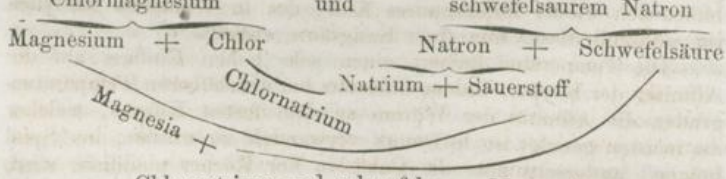
Borsäure, so wird Schwefelsäure abgeschieden und borsaures Natron gebildet. Auch zwischen Verbindungen der ersten und zweiten Ordnung kann durch einen Wechsel der Temperatur ein vollständiger Umtausch der Grundbestandtheile veranlasst werden. Ein sehr merkwürdiges Beispiel haben wir in den nächsten festen Bestandtheilen der Mutterlauge von Salinen, nemlich in der schwefelsauren Magnesia und in dem Chlornatrium; diese beiden Körper bestehen neben einander bei jedem über den Gefrierpunkt des Wassers liegenden Temperaturgrad; fällt aber die Temperatur darunter, so tritt das Chlor des Chlornatriums an das Magnesium der Magnesia zu Chlormagnesium, deren Sauerstoff aber an das Natrium zu Natron, welches sich mit der vorhandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, das wegen der niedrigen Temperatur grösstentheils auskrystallisirt, während das Chlormagnesium gelöst bleibt. Mit dem Steigen der Temperatur über den Gefrierpunkt werden dann aus dem Chlormagnesium und schwefelsauren Natron wieder Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia gebildet.

Bei dem Fallen der Temperatur unter 0° wird also aus



Chlormagnesium und schwefelsaures Natron;

bei dem Steigen der Temperatur über 0° aus



Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia

gebildet und man kann also im Sommer aus der Mutterlauge der Salinen schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) und Chlornatrium (Kochsalz), im Winter aber schwefelsaures Natron (Glaubersalz) und Chlormagnesium gewinnen.

Verwandtschaft durch Contact.

Metalytische Wahlverwandtschaft.

Gewisse chemische Veränderungen lassen sich nicht durch die dargelegten Erfahrungssätze über die Affinitätsverhältnisse er-

klären; hierher gehören die Veränderungen der Naturkörper, welche sie nicht für sich erleiden, wohl aber, wenn sie mit gewissen Körpern zugleich in Berührung sind, welche aber selbst für die Zersetzung oder Neubildung von Verbindungen nichts abgeben oder aus jenen etwas erhalten.

Die Körper, welche in anderen derartige Erscheinungen veranlassen, erleiden dabei entweder gar keine Veränderung, oder sind selbst in einem Zustand der Zersetzung begriffen. Die Erscheinungen, welche Körper der ersteren Art veranlassen, werden Contacterscheinungen genannt; sie sind dreierlei Art, nemlich dass sie zwei einfache oder zwei zusammengesetzte Körper bestimmen, sich zu verbinden (wie z. B. der Platinschwamm die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser bedingt und die Schwefelsäure mit vielem Wasser in der Siedhitze die Umwandlung von Holzfaser oder Gummi, $C_{12} H_{10} O_{10}$, durch Aufnahme von Wasser, 2 HO, in Traubenzucker, $C_{12} H_{12} O_{12}$, veranlasst), oder dass sie einen zusammengesetzten Körper in zwei einfacher zusammengesetzte Verbindungen zerlegen (wie z. B. die Schwefelsäure in der Hitze den Weingeist, $C_4 H_6 O_2$, bestimmt, in Aether, $C_4 H_5 O$, und Wasser, HO, zu zerfallen), oder dass sie einen einfachen Körper bestimmt, durch Verbindung mit einem zusammengesetzten Körper zwei neue Verbindungen zu bilden (wie z. B. der Platinmohr in Folge seines mechanisch-verdichteten Sauerstoffgases den Weingeist, $C_4 H_6 O_2$, durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, $C_4 H_3 O_3$, und Wasser, 3 HO, verwandelt). In allen diesen Fällen erleiden die Körper, welche die Contacterscheinungen veranlassen, keine oder, wie die Schwefelsäure bei der Zersetzung des Weingeistes in Aether und Wasser, nur eine unwesentliche Veränderung, indem hier die Aetherbildung in einem gewissen Grade begrenzt ist.

Diejenigen Affinitätserscheinungen, welche durch selbst in Zersetzung begriffene Körper entstehen, werden im Allgemeinen Gährungserscheinungen genannt und beschränken sich auf die Veränderung gewisser organischer Körper durch andere selbst in Zersetzung begriffene organische Körper, ohne dass deren Zersetzungsproducte oder Grundbestandtheile bei der Umänderung jener selbst eine Rolle spielen, d. h. an diese etwas abgeben oder von ihnen etwas aufnehmen. Man hat diese Erfolge einer besonderen Kraft, der katalytischen Kraft, zugeschrieben, welche in den leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen organischen Körpern bei deren freiwilligen Zersetzung hervorgerufen werde und sich dann gegen andere damit in Berührung stehende Körper thätig zeige. Da jedoch die griechische *καταλυσις* eine Zerstörung ausdrückt, in den Erscheinungen dieser Kraft aber mehr eine Um-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0053-5

änderung der Stoffe und Gruppirung zu einem oder mehreren neuen Körpern wahrnehmbar ist, so haben wir diese Kraft die metalytische Kraft und ihre Erscheinungen die metalytische Wahlverwandtschaft genannt, weil die griechische *μεταλυσις* nur eine Umänderung bedeutet. Die nähere Erörterung der hierher gehörenden Erscheinungen ist unter den Gährungserscheinungen nachzulesen.

b) Die chemische Messkunst oder Stöchiometrie.

Bei der Verfolgung der Erscheinungen der mischenden Wahlverwandtschaft mit der Wage findet man, dass die in Verbindung tretenden Körper unter bestimmten Verhältnissen stets in bestimmten Verhältnissen zusammentreten, bei den Erscheinungen der einfachen Wahlverwandtschaft, dass zur vollständigen Abscheidung eines Bestandtheiles eines zusammengesetzten Körpers stets eine bestimmte Menge des die Abscheidung bedingenden Körpers erforderlich ist, und endlich bei den Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaft, dass bei der wechselseitigen Zersetzung zusammengesetzter Körper die neu in Verbindung tretenden Körper sich gegenseitig vollständig sättigen, d. h. jeder der in Umtausch getretenen Bestandtheile hat den anderen Bestandtheil so vollständig aufgenommen, dass keiner derselben frei oder ungebunden geblieben ist. Insbesonders zeigt sich bei den Erscheinungen der doppelten Wahlverwandtschaft der Umstand, dass, wenn jeder der ursprünglichen Körper neutral oder in dem Zustand der Sättigung war (was man bei den Verbindungen der zweiten Ordnung und namentlich bei den Salzen den Neutralitätszustand nennt, wobei dieselben weder die Eigenschaften einer Säure, noch die einer Basis erkennen lassen), auch die neu entstehenden Verbindungen neutral sind oder ihre Bestandtheile sich gegenseitig vollständig gesättigt haben.

Diese letztere Erscheinung nennt man das Gesetz der ungestörten Neutralität; sie gab die Veranlassung zu der Ansicht, dass sich die einfachen und zusammengesetzten Körper bei ihrer Verbindung unter bestimmten Bedingungen in bestimmten Verhältnissen verbinden müssen und dass bei der Zersetzung einer Verbindung der ersten, zweiten oder dritten Ordnung stets eine bestimmte Menge eines einfachen Körpers oder einer Verbindung der ersten und zweiten Ordnung erforderlich sei. Diese Ansicht wurde auch vollständig durch Versuche als wahr erkannt und in Folge dieser Versuche die chemische Messkunst oder Stöchiometrie als ein besonderer Theil der theoretischen Chemie aufgestellt. Dieser Theil gab den chemischen Lehren die sicherste Unterlage,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0054-1
DFG

die Mathematik, und seine Kenntniss ist nicht allein für den Chemiker vom Fach, sondern auch für den Pharmaceuten und Jeden, der sich mit chemischen Arbeiten beschäftigt, von grösster Wichtigkeit, denn man lernt dadurch, den Gang der Versuche und Arbeiten schon im Voraus zu bestimmen, die Wahrheit derselben auch auf mathematischem Wege zu erforschen und zu controlliren und mit einem geringeren Aufwand untadelhafte Producte zu erzeugen.

Die Gesetze der Stöchiometrie sind folgende:

1) Die einfachen und zusammengesetzten Körper verbinden sich mit einfachen und zusammengesetzten Körpern unter bestimmten Bedingungen in unveränderlichen Verhältnissen oder das Bestandtheilsverhältniss eines jeden zusammengesetzten Körpers ist ein Constantes, so lange derselbe seine charakteristischen Eigenschaften beibehält.

Dieses Gesetz drückt deutlich aus, dass es zur Erzeugung irgend eines zusammengesetzten Körpers von bestimmten unveränderlichen Eigenschaften erforderlich ist, die Bestandtheile in bestimmten Gewichtsquantitäten zusammentreten zu lassen, und dass ein *Plus* des einen oder anderen Bestandtheils über diese Verhältnisse nicht in Verbindung tritt.

Wenn man Schwefel und Eisen zur chemischen Durchdringung durch Erhitzung beider Körper mit einander bringt, so verbinden sich jedesmal 16 Theile (Gran, Quentchen, Loth u. s. w.) des ersteren mit 28 Theilen (Gran, Quentchen, Loth u. s. w.) des letzteren; das, was über dieses Verhältniss an Schwefel oder Eisen vorhanden ist, tritt nicht in Verbindung und bildet mit dieser nur ein mechanisches Gemenge, das sich in Folge von mechanischen Lösungsmitteln, z. B. wenn Schwefel im Ueberschuss ist, durch Schwefelalkohol in Schwefeleisen und Schwefel zerlegen lässt.

Die Gewichtstheile, in welchen sich die Körper unter einander verbinden, heissen die Mischungsgewichte oder chemischen Antheile der Körper, nach einer gewissen Ansicht auch die Atomengewichte. Zur Feststellung derselben nimmt man irgend einen einfachen Körper als 1,0 (wie z. B. den Wasserstoff für diese Zahl) oder als 100,0 (den Sauerstoff) an und berechnet hiernach das Mischungsgewicht aller übrigen Körper.

2) Die Zersetzung zusammengesetzter Körper der ersten, zweiten und dritten Ordnung geschieht unter bestimmten Bedingungen stets durch bestimmte Mengen einfacher Körper oder Verbindungen der ersten oder zweiten Ordnung.

Dieses Gesetz fällt eigentlich mit dem ersten zusammen, da

die Abscheidung eines Bestandtheiles eines zusammengesetzten Körpers durch einen anderen Körper durch die Verbindung des letzteren mit den anderen Bestandtheilen des ursprünglichen zusammengesetzten Körpers bedingt wird. Die Gewichtsverhältnisse, in welchen diese Abscheidung erfolgt, ist den Mischungsgewichten entsprechend und sie werden desshalb die Verhältnisszahlen oder chemischen Aequivalente genannt. Je nachdem nun Wasserstoff = 1,0 oder Sauerstoff = 100,0 als vergleichende Zahl für die Mischungsgewichte der Körper angenommen wird, erhält man folgende Verhältnisszahlen oder Aequivalente für die einfachen Körper, wobei wir die chemische Bezeichnung derselben, gebildet aus der lateinischen Benennung durch den ersten Buchstaben oder, wo mehrere derselben einen gleichen Anfangsbuchstaben haben, durch Beifügung einer der ersten folgenden Buchstaben, zugleich angeben. In der Aufstellung der Verhältnisszahlen folgen wir Dumas, der von der durch viele Versuche begründeten Ansicht ausgeht, dass sie ganze, halbe oder viertel Multipla des Wasserstoffäquivalentes sind.

		Wasserstoff = 1,0.		*Sauerstoff* = 100,0.
Wasserstoff	*Hydrogenium*	= H =	1,00	oder 12,50
Kohlenstoff	*Carbonium*	= C =	6,00	„ 75,00
Lithonmetall	*Lithium*	= L =	7,00	„ 87,50
Beryllmetall	*Beryllium*	= Be =	7,00	„ 87,50
Sauerstoff	*Oxygenium*	= O =	8,00	„ 100,00
Bor	*Borium*	= B =	11,00	„ 137,50
Talkerdemetall *)	*Magnesium*	= Mg =	12,00	„ 150,00
Thonerdemetall	*Alumium*	= Al =	13,75	„ 163,875
Stickstoff	*Nitrogenium*	= N =	14,00	„ 175,00
Schwefel	*Sulphur*	= S =	16,00	„ 200,00
Fluor	*Fluorium*	= F =	19,00	„ 237,50
Kalkmetall	*Calcium*	= Ca =	20,00	„ 250,00
Kiesel	*Silicium*	= Si =	21,00	„ 262,50
Sodametall	*Natrium*	= Na =	23,00	„ 287,50
Titan	*Titanium*	= Ti =	25,25	„ 315,625
Chrom	*Chromium*	= Cr =	26,50	„ 331,25
Mangan	*Manganium*	= Mn =	27,50	„ 343,75
Eisen	*Ferrum*	= Fe =	28,00	„ 350,00
Kobalt	*Cobaltum*	= Co =	29,50	„ 368,75
Nickel	*Niccolum*	= Ni =	29,50	„ 368,75
Phosphor	*Phosphorus*	= P =	31,00	„ 387,50
Kupfer	*Cuprum*	= Cu =	31,75	„ 396,875
Yttererdemetall	*Yttrium*	= Y =	32,25	„ 403,125
Zink	*Zincum*	= Zn =	32,75	„ 409,375
Zirkonmetall	*Zirconium*	= Zr =	33,50	„ 418,75
Chlor	*Chlorium*	= Cl =	35,50	„ 443,75
Pottaschenmetall	*Kalium*	= K =	39,00	„ 487,50

*) Dumas giebt das Wasserstoffäquivalent des Magnesiums zu 15,50 an, mithin wäre dessen Sauerstoffäquivalent = 187,50.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0056-2

		Wasserstoff = 1,0.		*Sauerstoff* = 100,0.
Selen	*Selenium*	= Se =	40,00	oder 500,00
Strontianmetall	*Strontium*	= Sr =	43,75	„ 546,875
Lanthan	*Lanthanium*	= La =	47,00	„ 587,50
Cerer	*Cerium*	= Ce =	47,25	„ 590,625
Molybdän	*Molybdaenium*	= Mo =	48,00	„ 600,00
Didym	*Didymium*	= Di =	49,50	„ 618,75
Ruthen	*Ruthenium*	= Ru =	52,00	„ 650,00
Rhodium	*Rhodium*	= R =	52,25	„ 653,125
Palladium	*Palladium*	= Pd =	53,25	„ 665,675
Kadmium	*Cadmium*	= Cd =	56,00	„ 700,00
Zinn	*Stannum*	= Sn =	59,00	„ 737,50
Thormetall	*Thorium*	= Th =	59,50	„ 743,75
Uran	*Uranium*	= U =	60,00	„ 750,00
Tellur	*Tellurium*	= Te =	64,00	„ 800,00
Barytmetall	*Barium*	= Ba =	68,50	„ 856,25
Vanadin	*Vanadium*	= V =	68,50	„ 856,25
Arsen	*Arsenium*	= As =	75,00	„ 937,50
Brom	*Bromium*	= Br =	80,00	„ 1000,00
Tantal	*Tantalium*	= Ta =	?	„ ?
Wolfram	*Wolframium*	= W =	92,00	„ 1150,00
Platin	*Platinum*	= Pt =	98,50	„ 1231,25
Irid	*Iridium*	= Ir =	98,75	„ 1234,375
Osmium	*Osmium*	= Os =	99,50	„ 1243,75
Quecksilber	*Hydrargyrum*	= Hg =	100,00	„ 1250,00
Blei	*Plumbum*	= Pb =	103,50	„ 1293,75
Wismuth	*Bismuthum*	= Bi =	107,00	„ 1337,50
Silber	*Argentum*	= Ag =	108,00	„ 1350,00
Antimon*)	*Stibium*	= Sb =	122,00	„ 1525,00
Iod	*Iodium*	= I =	127,00	„ 1587,50
Gold	*Aurum*	= Au =	196,50	„ 2456,25
Erbin	*Erbium*	= E =	?	„ ?
Niob	*Niobium*	= Nb =	?	„ ?
Pelop	*Pelopium*	= Pe =	?	„ ?
Terbin	*Terbium*	= Tb =	?	„ ?
Ilmen	*Ilmenium*	= Il =	?	„ ?
Norin	*Norium*	= No =	?	„ ?
Arid	*Aridium*	= Ar =	?	„ ?

Diese Tabelle zeigt nun nicht allein, in welchen Quantitäten sich ein Körper mit allen übrigen einfachen Körpern in den einfachsten Verhältnissen verbindet und welche Quantitäten eines einfachen Körpers erforderlich sind, um aus einer Verbindung zweier einfacher Körper einen derselben auszuscheiden (vergl. das vierte Gesetz), sondern auch wie wir die einfachen Körper und ihre Verbindungen kurz und deutlich zu bezeichnen haben und dadurch mit wenigen Zeichen ein Bild der

*) Früherhin wurde das Wasserstoffäquivalent des Antimons = 129,0, das Sauerstoffäquivalent also zu 1612,50 angenommen; wir nehmen die obigen von Dumas aufgestellten Zahlen, als die richtigeren an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0057-8

chemischen Zusammensetzung eines Körpers, so wie des hierbei thätigen chemischen Processes geben können.

Will man z. B. Schwefeleisen aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen, so zeigt die obige Tabelle an, dass 16 Gewichtstheile Schwefel und 28 Gewichtstheile Eisen erforderlich sind. Da nun der Schwefel durch S, das Eisen durch Fe bezeichnet wird, so wird die Verbindung beider durch FeS bildlich dargestellt, welche Bezeichnung zugleich die quantitativen Verhältnisse in sich begreift. Soll Kupfer mit Sauerstoff verbunden werden, so sind auf 31,75 Gewichtstheile des ersten 8 Gewichtstheile des letzteren erforderlich und die Verbindung wird mit CuO bezeichnet, weil Cu das Zeichen für Kupfer und O das für Sauerstoff ist; verbindet sich dieses Oxyd mit einer anderen Verbindung der ersten Ordnung, z. B. mit Schwefelsäure, welche aus 16 Gewichtstheilen Schwefel und 3×8 Gewichtstheilen Sauerstoff (vergl. das fünfte Gesetz) besteht, also durch SO_3 bezeichnet wird, so drückt man diese Verbindung durch CuO, SO_3 aus; verbindet sich dieses mit einem anderen gleichartig zusammengesetzten Körper, z. B. mit schwefelsaurem Eisenoxydul, bestehend aus Eisenoxydul (FeO) und Schwefelsäure (SO_3), das durch FeO, SO_3 bezeichnet wird, so stellt man beide Bezeichnungen neben einander und verbindet sie durch ein Plus-Zeichen, und drückt also diese Verbindung durch $CuO, SO_3 + FeO, SO_3$ aus; wir erkennen aus dieser Formel zugleich die relative Zusammensetzung des Körpers und können dieses durch folgendes Schema versinnlichen.

CuO	,	SO_3	+	FeO	,	SO_3
Cu O		S $_3$O		Fe O		S $_3$O
31,75 + 8	.	16 + 3×8		28 + 8	.	16 + 3×8
39,75	+	40		36	+	40

Die Verbindung besteht also in ihren entferntesten Bestandtheilen aus 31,75 Kupfer, 28 Eisen, 32 Schwefel und 64 Sauerstoff oder in ihren näheren Bestandtheilen aus 39,75 Kupferoxyd, 36 Eisenoxydul und 2×40 Schwefelsäure oder in ihren nächsten Bestandtheilen aus 79,75 schwefelsaurem Kupferoxyd und 76 schwefelsaurem Eisenoxydul.

Soll Kupferoxyd durch Kohle zersetzt werden, so sind auf 39,75 Gewichtstheile der ersteren 6 Gewichtstheile Kohle nothwendig, denn 31,75 ist das Misch.-Gew. des Kupfers und 8 das des Sauerstoffes; das Misch.-Gew. der Kohle ist aber 6 und ein Aequivalent für 1 chem. Antheil Kupfer; soll schwefelsaures Kupferoxyd durch Eisen zersetzt werden, so sind auf 79,75 Gewichtstheile des ersteren 28 Gewichtstheile des letzteren nothwendig und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0058-4

31,75 Gewichtstheile Kupfer werden abgeschieden, denn 31,75 ist das Misch.-Gew. des Kupfers, 8 das des Sauerstoffes und 40 das der Schwefelsäure, während 28 das für Eisen und ein Aequivalent für 31,75 Kupfer ist. Der Vorgang wird mit Zuziehung der betreffenden Gewichtsverhältnisse demnach durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{cccc} CuO,SO_3 & + Fe & = & FeO,SO_3 + Cu \\ (39{,}75 + 40 + 28) = 107{,}75. & & & (36 + 40 + 31{,}75) = 107{,}75 \end{array}$$

so dass also die Gesammtheit der Producte genau so gross, wie die der ursprünglichen Körper ist.

3) Luftförmige Körper verbinden sich in einfachen Raumverhältnissen und das Product der Verbindung, wenn es selbst wieder luftförmiger Beschaffenheit oder in diesem Zustand überführbar ist, steht in einem einfachen Raumverhältniss zu den Bestandtheilen, denn es ist entweder gleich dem Raume beider Bestandtheile, oder es hat eine Verdichtung erlitten.

Es ist dieses eins der merkwürdigsten Gesetze der chemischen Messkunst und unterscheidet sich besonders dadurch vom vorigen Gesetz über die Verbindung der Körper nach Gewichtsverhältnissen, dass die Gase bei den bis jetzt bekannten Thatsachen nur in wenigen Raumverhältnissen und dann stets nach ganzen Zahlen zusammentreten können und dass das specif. Gewicht der entstehenden Verbindungen stets entsprechend der stattgefundenen Verdichtung ist, während wir hierüber bei der Verbindung der festen Stoffe zu festen Körpern gar keine Anhaltepunkte haben.

Es ist selbst möglich, die Raumverhältnisse solcher Körper, die an und für sich nicht in den dampfförmigen Zustand übergeführt werden, aus ihren gas- oder dampfförmigen Verbindungen zu bestimmen. Wir wissen, dass beim Verbrennen der an und für sich feuerbeständigen Kohle in Sauerstoffgas dessen Volumen nicht vergrössert wird, obgleich es um $^3/_8$ seines Gewichtes schwerer wird; wir wissen ferner, dass das Product der Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas, die Kohlensäure, beim Leiten über glühende Kohle noch so viel von dieser aufnimmt, als es bereits enthält, dass es sich aber auch dadurch in seinen Raum verdoppelt; hieraus können wir folgern, dass die Kohlensäure eine Verbindung aus gleichen Raumtheilen Kohlengas und Sauerstoffgas ist, die sich gerade zur Hälfte des ursprünglichen Volumens beider Körper verdichtet hat, denn sie verdoppelt sich in ihrem Volumen, wenn sie noch so viel Kohle aufnimmt, als sie bereits enthält.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0059-3

4) Die Quantitäten derjenigen Körper, welche sich in mehr als in einem Verhältniss mit einem anderen Körper verbinden, sind stets Multipla oder aliquote Theile des ersten Verbindungsverhältnisses.

Dieses Gesetz lässt sich auch dahin ausdrücken: Verbindet sich ein Körper mit einem anderen in verschiedenen Gewichtsquantitäten, so geschieht die Verbindung in constanten Verhältnissen, zwischen welchen keine allmäligen Uebergänge stattfinden. Diese Verbindungsverhältnisse gehen regelmässig und entweder durch ganze Zahlen oder durch ganze und halbe Zahlen hinter einander oder in abwechselnden Zahlen vor sich. Die Progression in ganzen Zahlen zeigt sich in den Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff, denn es verbinden sich

14 Th. Stickstoff mit $1\times8=8$ Th. Sauerst. zu Stickstoffoxydul,
14 „ „ „ $2\times8=16$ „ „ „ Stickstoffoxyd,
14 „ „ „ $3\times8=24$ „ „ „ Salpeterigsäure,
14 „ „ „ $4\times8=32$ „ „ „ Untersalpetersäure u.
14 „ „ „ $5\times8=40$ „ „ „ Salpetersäure.

Progressionen der Verbindungsverhältnisse in ganzen und halben Zahlen zeigen sich bei den verschiedenen Oxyden des Mangans, denn es verbinden sich

27,5 Th. Mangan mit $1\times8=8$ Th. Sauerstoff zu Manganoxydul,
28,5 „ „ „ $1\frac{1}{2}\times8=12$ „ „ „ Manganoxyd,
27,5 „ „ „ $2\times8=16$ „ „ „ Mangansuperoxyd,
27,5 „ „ „ $3\times8=24$ „ „ „ Mangansäure und
27,5 „ „ „ $3\frac{1}{2}\times8=28$ „ „ „ Uebermangansäure.

Progressionen der Verbindungsverhältnisse in regelmässig eine überspringenden Zahlen findet man bei den Oxydationsstufen des Chlors; es verbinden sich

35,5 Th. Chlor mit $1\times8=8$ Th. Sauerstoff zu Unterchlorigsäure,
35,5 „ „ „ $3\times8=24$ „ „ „ Chlorigsäure,
35,5 „ „ „ $5\times8=40$ „ „ „ Chlorsäure und
35,5 „ „ „ $7\times8=56$ „ „ „ Ueberchlorsäure.

Eben so treten die Verbindungen der zweiten Ordnung, namentlich Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, unter einander in verschiedenen bestimmten Verhältnissen zusammen, wie z. B.

47 Th. Kali mit $1\times40=40$ Th. Schwefelsäure zu schwefels. Kali und
47 „ „ „ $2\times40=80$ „ „ „ saur. schwefels. Kali
od. 47 Th. Kali mit $1\times50,5=50,5$ Th. Chromsäure zu chroms. Kali,
47 „ „ „ $2\times50,5=101,0$ „ „ „ 2f. - chrms. Kali,
47 „ „ „ $4\times50,5=202,0$ „ „ „ 4f. chroms. Kali.

Die chemische Bezeichnung der binären Verbindungen, in

welchen ein Bestandtheil in mehr als einem Mischungsgewicht enthalten ist, wird durch Anhängung der dieses ausdrückenden Zahl an die Bezeichnung des betreffenden einfachen Körpers angegeben. Diese Anhängung geschieht in der Art eines Exponenten oberhalb, besser aber unterhalb. So werden die verschiedenen Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff durch NO, NO^2, NO^3, NO^4 und NO^5 oder NO, NO_2, NO_3, NO_4 und NO_5 bezeichnet, was ausdrückt, dass 1 Misch.-Gew. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Misch.-Gew. Sauerstoff verbunden ist. In gleicher Weise werden die vier sauren Oxyde des Chlors mit ClO, ClO_3, ClO_5 und ClO_7 bezeichnet und dadurch ihre Zusammensetzung nach Mischungsgewichten ausgedrückt. Bei den Manganverbindungen erhalten wir die Bezeichnungen MnO, $MnO_{1½}$, MnO_2, MnO_3 und $MnO_{3½}$. Da aber logisch halbe Massentheilchen oder Mischungsgewichte nicht existiren können und wir bei den neutralen Verbindungen zwischen Basen und Säuren auch kein Beispiel finden können, dass auf 1 Antheil einer Basis, welche 1 Misch.-Gew. Sauerstoff enthält, 1 Antheil einer Säure, in welcher das Sauerstoffmischungsgewicht als Bruchtheil vorkäme, enthalten ist, so verdoppelt man die Mischungsgewichtszahlen beider Bestandtheile und erhält so für $MnO_{1½}$ und $MnO_{3½}$ die Bezeichnungen Mn_2O_3 und Mn_2O_7, so wie z. B. für schwefelsaures Manganoxyd Mn_2O_3, 3 SO_3 statt $MnO_{1½}$, 1½ SO_3. Wenn zwei zusammengesetzte Körper sich in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden, so wird das Vielfache in der betreffenden Zahl der chemischen Bezeichnung des Körpers vorangesetzt; so wird schwefelsaures Kali durch KO, SO_3, saures schwefelsaures Kali aber durch KO, 2 SO_3, chromsaures Kali durch KO, CrO_3, doppelt chromsaures Kali durch KO, 2 CrO_3 und vierfach chromsaures Kali durch KO, 4 CrO_3 bezeichnet.

5) Das Mischungsgewicht der Körper bleibt unverändert in den Verbindungen derselben, denn das Mischungsgewicht der Verbindungen ergiebt sich stets durch Addition der Mischungsgewichte ihrer Bestandtheile. Das Mischungsgewicht einer Verbindung ist stets ein Aequivalent für das Mischungsgewicht einer anderen auf gleicher Ordnung stehenden Verbindung.

Dieses Gesetz bedarf keiner weiteren Erläuterung. Wir wissen, dass das Misch.-Gew. des Schwefels = 16, und das des Sauerstoffs 8 ist; da nun in der Schwefelsäure auf 1 Misch.-Gew. Schwefel 3 Misch.-Gew. Sauerstoff enthalten sind, so ist das Mischungsgewicht derselben $16 + (3 \times 8 =) 24 = 40$; das Misch.-Gew. des Calciums ist = 20, das des Sauerstoffes = 8 und das des Kalkes, welcher aus je einem Misch.-Gew. Calcium und Sauerstoff besteht, $20 + 8 = 28$, das des schwefelsauren Kalkes aber,

welcher aus je einem Misch.-Gew. Schwefelsäure und Kalk besteht, $40 + 28 = 68$. Soll ein Misch.-Gew. schwefelsaurer Kalk durch Oxalsäure zersetzt werden, welche im wasserfreien Zustand aus 2 Misch.-Gew. Kohlenstoff und 3 Misch.-Gew. Sauerstoff besteht, also $2 \times 6 + 3 \times 8 = 36$ zum Misch.-Gew. hat und diese Zahl Gewichtstheile auf 68 Gewichtstheile schwefelsauren Kalk zur vollständigen Zersetzung erforderlich ist, so ist 36 Oxalsäure ein Aequivalent für ein Misch.-Gew. oder 40 Schwefelsäure oder für 1 Misch-Gew. oder 68 schwefelsauren Kalk.

6) Gehen zwei oder mehrere Verbindungen, die einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, chemische Mischungen nach bestimmten und festen Verhältnissen ein, so ist der gemeinschaftliche Bestandtheil derjenigen Verbindung, welche die geringste Menge davon enthält, ein *divisor communis* für die in den anderen Mischungstheilen enthaltene Menge desselben Bestandtheils.

Dieses Gesetz zeigt sich am deutlichsten ausgedrückt bei den eigentlichen Salzen der Sauerstoffbasen mit den Sauerstoffsäuren und den diesen analogen Verbindungen des Chlors, Broms und Iodes und des Schwefels, Selens und Tellurs. Der schwefelsaure Kalk ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Kalk und Schwefelsäure, der Kalk aber aus gleichen Misch.-Gew. Calcium und Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 Misch.-Gew. Schwefel und 3 Misch-Gew. Sauerstoff; die Sauerstoffmenge des Kalkes verhält sich zu der Schwefelsäure wie $1 = 3$ und es ist also die Masse des Sauerstoffes in dem Kalk ein aliquoter Theil oder *divisor communis* des Sauerstoffes in der Schwefelsäure oder der der Schwefelsäure ein *multiplum* des Sauerstoffes im Kalk. Der Platinsalmiak ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Chlorammonium und Platinchlorid; das erstere besteht aus 1 Misch. Chlor und 1 Misch.-Gew. Ammonium, das Platinchlorid aus 2 Misch.-Gew. Chlor und 1 Misch.-Gew. Platin; also ist im ersteren die halbe Menge Chlor enthalten und sein Misch.-Gew. Chlor ein Divisor oder aliquoter Theil des Chlors im Platinchlorid.

Isomerie, Polymerie und Metamerie.

Verschiedene zusammengesetzte Körper besitzen bei einer gleichen procentischen Zusammensetzung doch abweichende physikalische und chemische Eigenschaften und, wodurch sie sich besonders von den di- und polymorphen Körpern unterscheiden, eine abweichende Sättigungscapacität. Solche Körper werden im Allgemeinen isomere Körper genannt und man unterscheidet bei ihnen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0062-5

1) Isomere Körper im engsten Sinn. Solche Körper sind nach der Sprache der in nachstehendem Abschnitt erörterten atomistischen Theorie diejenigen gleich zusammengesetzten Verbindungen verschiedener physischer und chemischer Verhältnisse, von denen angenommen werden muss, dass sie in ihren zusammengesetzten Atomen dieselben Elemente nach derselben Atomenzahl enthalten, keine näheren Bestandtheile verschiedener Natur enthalten und die einfachen Atome, welche ein zusammengesetztes bilden, nur in verschiedener Weise auf einander gelagert sind.

2) Polymere Körper hingegen sind nach der atomistischen Sprache diejenigen gleichartig zusammengesetzten, aber physisch und chemisch verschiedenen Verbindungen, bei denen die Annahme zu stellen ist, dass ihre zusammengesetzten Atome eine verschiedene Zahl einfacher Atome, jedoch so enthalten, dass das Zahlenverhältniss der heterogenen einfachen Atome immer dasselbe bleibt. Nach der dynamischen Ansicht wird dieses einfach dadurch ausgedrückt, dass zwei gleichartig zusammengesetzte Körper eine verschiedene Sättigungscapacität gegen andere Stoffe haben.

3) Metamere Körper sind solche, aber nur organische und zwar stets höhere Verbindungen, in denen die zusammengesetzten Atome von 2 oder mehreren Verbindungen zwar dieselben Elementaratome in denselben Zahlenverhältnissen enthalten, jene aber immer aus verschiedenen näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sind.

In der pharmaceutischen Chemie lernt man als isomere Körper die drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, so wie die Weinsteinsäure und Traubensäure, als polymere Körper die verschiedenen Kohlenwasserstoffarten (CH, C_2H_2, C_4H_4, C_8H_8 u. s. w.), das Stärkmehl und die Milchsäure kennen; als polymere Körper wären nur zu nennen der Ameisenäther mit essigsaurem Methyloxyd und der Eisessig mit ameisensaurem Methyloxyd, denn

$$\left.\begin{array}{l}\text{Ameisenäther}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\text{Aethyloxyd} = C_4H_5O \\ \text{Ameisensäure} = C_2HO_3\end{array}\right\} = C_4H_6O_4$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Essigs. Methyloxyd}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\text{Methyloxyd} = C_2H_3O \\ \text{Essigsäure} = C_4H_3O_3\end{array}\right\} = C_4H_6O_4$$

und Eisessig mit ameisensaurem Methyloxyd, denn

$$\left.\begin{array}{l}\text{Eisessig}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\text{Essigsäure} = C_4H_3O_3 \\ \text{Wasser} = HO\end{array}\right\} = C_4H_4O_4$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Ameis. Methyloxyd}\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}\text{Methyloxyd} = C_2H_3O \\ \text{Ameisensäure} = C_2HO_3\end{array}\right\} = C_4H_4O_4$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0063-1

Theorien über die chemische Verbindung.

Die Lehren über die chemische Affinität, wie sie in vorhergehendem Abschnitt dargelegt worden, sind die der sog. dynamischen Theorie oder Corpusculartheorie, welche von den Grundsätzen ausgeht, dass die Materie, welche sich unseren Sinnen als zusammenhängend darstellt, es auch wirklich ist und den Raum stetig erfüllt, dass dieselbe an und für sich zur Verdichtung wie zur Ausdehnung fähig ist und dass bei der chemischen Durchdringung verschiedener Arten der Materie sich dieselben durch einander bis ins Unendliche vertheilen und in dem kleinsten Punkte der gebildeten Verbindung die Bestandtheile zugleich vorkommen.

Im Anfang unseres Jahrhunderts wurde zuerst durch Dalton eine andere Erklärungsweise für die Erscheinungen der chemischen Affinität in der Aufstellung von Atomen gesucht und diese Anschauungsweise besonders durch Berzelius ausgebildet und auf ihr die sog. atomistische Theorie begründet, deren Grundzüge folgende sind.

Die Materie erfüllt den Raum nicht stetig, sondern besteht aus sehr kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen, aus sog. Atomen (auch Partikel oder Molecule benannt), welche hohle Räume oder Poren zwischen sich lassen und von einer Wärmeatmosphäre umgeben sind. Zusammenhängend erscheinende Körper sind also nicht gleichförmig von der Materie erfüllt, sondern ein Aggregat von Atomen und leeren Räumen.

Bei der chemischen Verbindung durchdringen sich nicht die verschiedenen Stoffe, sondern die Atome derselben durchbrechen die Wärmehülle, legen sich an einander und es bilden sich zusammengesetzte Atome, welche als Ganzes wiederum ein Aggregat von Atomen mit der gemeinschaftlichen Wärmehülle bilden und desshalb zur neuen chemischen Verbindung befähigt sind.

Die einfachen wie die zusammengesetzten Atome haben eine gewisse Ausdehnung, eine bestimmte Form und ein bestimmtes Gewicht. Die Ausdehnung der Atome ist nicht nach einer vergleichbaren Grösse anzugeben, doch ist sie für alle Elemente gleich oder steht in einem einfachen Verhältniss. Die Form der Atome bestimmt die Krystallform der Körper. Die absoluten Gewichte der Atome sind zwar unbekannt, doch müssen sie bei gleichem Volumen der letzteren in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die Mischungsgewichte, und sie heissen desshalb Atomengewichte. Hieraus wird der Grund abgeleitet, wesshalb sich die Stoffe nur in bestimmten Verhältnissen chemisch mit einander verbinden können, und die Folgerung begründet, dass in einer gleich grossen Gewichtsmenge zweier Körper nicht eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0064-7

gleich grosse Anzahl Atome enthalten ist und, umgekehrt, dass eine gleich grosse Zahl von Atomen nicht dasselbe absolute Gewicht hat. Da ferner bei der Trennung einer Verbindung durch irgend einen Stoff nur ganze Atome, nicht aber Theile desselben geschieden werden, so wird dadurch erklärlich, wesshalb stets bestimmte Mengen dieses Stoffes erforderlich sind, um den ausgeschiedenen Körper in der Verbindung zu vertreten. Da ferner um ein Atom eines Stoffes sich mehr als ein Atom eines anderen lagern kann, so wird dadurch die Erscheinung von der Verbindung eines Stoffes mit einem anderen in mehr als einem Verhältniss erklärt. Das Aequivalent einer Verbindung ist desshalb gleich der Summe der Aequivalente der Bestandtheile, weil das Gewicht einer Gruppe von Atomen der Summe der Gewichte der einzelnen Atome gleich sein muss, und desshalb nennt man die Zahlen, um welche sich der eine Factor einer Verbindung vermehrt, Atome (wie z. B. ein Atom Schwefel, der sich mit seinem halben, dem gleichen und dem anderthalbfachen Gewicht Sauerstoff verbindet, mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff umlagern kann, so sagt man, die erste Verbindung besteht aus gleichen Atomen Schwefel und Sauerstoff, die zweite aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, die dritte aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff). Zusammengesetzte Körper verbinden sich desshalb in bestimmten Verhältnissen, weil sich nur Atomengruppen an einander lagern können, ganz wie es bei den elementaren Atomen der Fall ist. Da sich einige Elemente und zusammengesetzte Körper auch in Brüchen ihrer Aequivalente verbinden können, wie z. B. 1 Aequivalent Eisen mit $1^1/_2$ Aequivalenten Sauerstoff zu Eisenoxyd ($FeO_{1^1/_2}$) und 1 Aequivalent Eisenoxyd mit $1^1/_2$ Aequivalenten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxyd ($FeO_{1^1/_2} + 1^1/_2\, SO_3$), aber nach der atomistischen Theorie im Bruchtheil eines Atomes undenkbar ist, so nimmt man an, dass in derartigen Verbindungen sich von jedem einfachen oder zusammengesetzten Bestandtheile mehrere Atome zusammengelegt haben, und drückt desshalb das Eisenoxyd durch Fe_2O_3 und sein schwefelsaures Salz durch $Fe_2O_3 + 3\, SO_3$ aus (ist auch in die gewöhnliche Bezeichnungsweise eingeführt worden). Bei einer Verbindung zweier zusammengesetzter Körper, die ein gleichnamiges Element enthalten, steht die Anzahl der Aequivalente desselben in dem einen Körper in einem einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältniss zu der Zahl der Aequivalente desselben Elementes in dem anderen Körper, was durch die atomistische Theorie am einfachsten erklärt wird.

In gleich grossen Raumtheilen aller einfachen Gasarten ist eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten und das specifische Gewicht von jenen ist ihren Atomengewichten proportional.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0065-2

Hieraus ist der Schluss gezogen worden, dass sich das wahre Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewicht der Gase ergebe und dass hiernach Volumen und Atom identisch seien. Dieser Ansicht, der sog. Volumentheorie zu Folge, sind die Atomengewichte des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Iods und Fluors nur halb so gross, als jene, die man aus den den Sauerstoff ersetzenden Gewichtsmengen, in der oben S. 44 u. 45 angeführten Aequivalentenreihe, berechnet hat.

Die aus dem Gesetze der multiplen Proportionen, so wie aus den mechanischen Erscheinungen bei den Verbindungen entsprungene atomistische Theorie genügte aber nicht, die dabei auftretenden chemischen Erscheinungen, das Auftreten von Wärme und Licht, die dauernde und vollkommene Veränderung in den Eigenschaften der chemisch verbundenen Körper, zu erklären. Diese Erscheinungen konnten nicht als Folge einer Nebeneinanderlegung der Atome betrachtet werden, so dass selbst Berzelius, der eigentliche Begründer der atomistischen Theorie, auf eigene und fremde Versuche basirend, in welchen die Analogie zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen dargethan worden, nach Davy's Vorgang eine elektrochemische Theorie aufstellte und auch andere Naturforscher diesen Weg zur Erklärung jener nach der atomistischen Theorie unlösbaren Probleme folgten.

Die elektrochemische Theorie von Berzelius ist als die vollständigste und übereinstimmendste zu betrachten. Ihr zu Folge werden zwei Klassen chemischer Verbindungen, die loseren und die innigeren, unterschieden. Die ersteren, welche unter Temperaturerniedrigung, wie z. B. beim Lösen der Salze in Wasser, erfolgen, sind von einer specifischen Verwandtschaft abzuleiten, da nicht alle feste Körper löslich sind; es vertheilen sich die Atome der festen Körper, bis jedes Atom derselben von einer gleichen Zahl Wasseratome umgeben ist. Die innigeren Verbindungen sind die eigentlich chemischen oder die elektrochemischen Verbindungen; sie entstehen nicht durch die Affinität der wägbaren Stoffe gegen einander, sondern in Folge der ihren Atomen anhängenden Elektricitäten, die bei jedem Stoff in geringerem oder in höherem Grad entgegengesetzt sind, so dass manche Stoffe in ihren Atomen an dem einen Pol sehr stark negativ, an dem anderen aber sehr schwach positiv oder, umgekehrt, an dem einen Pol sehr stark positiv, an dem anderen sehr schwach negativ elektrisch sind. Die einfachen Stoffe bilden dann, wenn mit demjenigen, welcher in seinen Atomen die meiste negative Elektricität besitzt, begonnen und mit dem, der in seinen Atomen die meiste positive Elektricität besitzt, geschlossen wird, nachstehende Reihe, welche die elektrochemische Reihe der Elemente genannt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0066-8
DFG

Sauerstoff	Titan	Zink
Schwefel	Kiesel	Mangan
Stickstoff	Wasserstoff	Didym
Fluor	Gold	Cerium
Chlor	Osmium	Lanthan
Brom	Iridium	Thorium
Iod	Platin	Zirkonium
Selen	Rhodium	Alumium
Phosphor	Palladium	Yttrium
Arsen	Quecksilber	Terbium
Chrom	Silber	Erbium
Vanadium	Kupfer	Beryllium
Molybdän	Uran	Magnesium
Wolfram	Wismuth	Calcium
Bor	Zinn	Strontium
Kohlenstoff	Blei	Baryum
Antimon	Kadmium	Lithium
Tellur	Kobalt	Natrium
Tantal	Nickel	Kalium
Niobium	Eisen	

Je entfernter in dieser Reihe zwei Stoffe von einander stehen, um so grösser ist ihr elektrischer Gegensatz und um so stärker ihre chemische Verwandtschaft, je näher sie aber stehen, um so geringer ist die elektrische Spannung und um so schwächer die chemische Anziehungskraft zu einander. Bis zum Wasserstoff herab bildet diese Reihe die vorwaltend elektronegativen Elemente mit immer schwächerer negativer Elektricität und vom Gold zum Kalium herab die vorwaltend elektropositiven Elemente mit immer stärker auftretender positiver Elektricität.

Bei der Verbindung eines elektronegativen Elementes mit einem elektropositiven vereinigt sich die in jenem vorherrschende negative Elektricität mit der in diesem vorwaltenden elektropositiven Elektricität. Es zeigt jedoch das eine wie das andere Element bereits vor der Verbindung etwas freie negative und etwas freie positive Elektricität, deren Spannung in dem Maasse zunimmt, als sich die Elemente der Temperatur nähern, bei welcher ihre Verbindung stattfindet; aber erst im Moment der Verbindung wenden sich die negativen Atompole des elektronegativen Elementes zu den positiven Polen des elektropositiven Elementes (was jedoch nur geschehen kann, wenn die auf einander wirkenden Stoffe im beweglichen, d. h. im luftförmigen oder tropfbarflüssigen [geschmolzenen oder gelösten] Zustand sind), wo sich dann die beiden Zustände der Elektricität unter bis zur Feuererscheinung gesteigerten Wärmeentwicklung ausgleichen und verschwinden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0067-4

Hiernach ist jeder chemischer Process Ausgleichung der verschiedenen Elektricitäten und jede chemische Verbindung ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Atome beruht.

Da die oben angeführte elektrische Reihenfolge der Elemente nicht durchgehends mit der Erfahrung übereinstimmt, so nahm Berzelius an, dass in manchen Elementen die Intensität der einen Polarität bedeutender sei, als in einem anderen negativeren oder positiveren Element. So hat der höchst elektronegative Sauerstoff ein weit geringeres Bestreben, sich mit dem Gold zu verbinden, als mit dem ihm unmittelbar in der elektrischen Reihe folgenden Schwefel; obwohl nun im Goldatom die positive Elektricität eines Poles mehr beträgt, als die negative im anderen, so beträgt doch die absolute Menge der in dem einen Pole des Goldatoms vorhandenen positiven Elektricität weniger, als in dem einen Pole des Schwefelatoms, nur dass dieses im anderen Pole eine grössere Menge negative Elektricität besitzt, als das Goldatom, und dass die in dem Schwefelatom angehäufte positive Elektricität eine grössere Menge negative Elektricität ausgleichen kann, als die positive des Goldes.

Der Grad der elektrischen Polarität, d. h. die absolute Menge der in beiden Atompolen enthaltenen Elektricitäten ist nach der Temperatur verschieden und gewöhnlich bei höherer Temperatur mächtiger, bei einigen Elementen aber bei niedriger Temperatur höher; so zeigt Kohle erst bei hoher Temperatur eine sehr starke Polarität gegen Sauerstoff, Gold aber nur bei niedriger Temperatur, und in höherer Temperatur verschwindet sie gänzlich.

Die sog. elektronegativen Elemente bilden mit Sauerstoff in der Regel elektronegative, die elektropositiven Elemente hingegen meist elektropositive Verbindungen, d. h. die ersteren geben Säuren, die letzteren aber Basen. Es ist fast durchgehends anzunehmen, dass die Verbindungen eine elektrische Polarität beibehalten und sich in eine ähnliche elektrische Reihe bringen lassen, wie die Elemente; diese elektrische Polarität tritt aber immer mehr und mehr zurück, je höheren Ordnungen die Verbindungen angehören, d. h. je mehr sie zusammengesetzt sind.

Die Zersetzung der durch elektrochemische Ausgleichung gebildeten Verbindungen kann nur dann eintreten, wenn den Bestandtheilen ihre frühere elektrische Polarität wieder ertheilt wird.

Die Kraft, welche die vereinigten Stoffe nach Verrichtung ihres entgegengesetzten elektrischen Zustandes zusammenhält, rührt nicht von einer besonderen inneren Kraft (von der Affinität) her, denn sonst würde die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einfluss der Elektricität unterworfen sein, durch welche sie vielmehr

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0068-9
DFG

aufgehoben wird und ihre Bestandtheile wieder mit den früheren chemischen und elektrischen Eigenschaften begabt auftreten.

Ein Element, das sich mit anderen bald als positiverer, bald als negativerer Körper verbinden kann, wird aus den Verbindungen mit ersteren nur durch elektropositivere, aus denen mit letzteren nur durch elektronegativere Elemente abgeschieden.

Eine in verschiedenen Punkten wesentlich von den dargelegten Ansichten abweichende elektrochemische Theorie ist auch von Leopold Gmelin aufgestellt worden. Die Grundzüge derselben sind folgende: Die wägbaren Stoffe haben Affinität zu einander. Die beiden Elektricitäten sind Materien, welche ebenfalls Affinität zu einander besitzen und aus ihrer Vereinigung entsteht nach dem Verhältniss, in welchem sie sich neutralisiren, Wärme oder Feuer. Sowohl die einzelnen Elektricitäten, wie die Wärme, haben bedeutende Affinität zu den wägbaren Stoffen und werden mit um so grösserer Kraft und in um so grösserer Menge von denselben gebunden, je einfacher diese wägbaren Stoffe sind. Je nach ihrer Natur sollten die wägbaren Stoffe neben einer bestimmten Menge von Wärme einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von negativer oder positiver Elektricität mit sich vereinigen; so enthält vielleicht der Sauerstoff die meiste positive, das Kalium die meiste negative Elektricität, und die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Elemente halten eine grössere Menge von Wärme nebst einem kleinen Ueberschuss der einen oder anderen Elektricität nach einem je nach ihrer Natur mannichfach abweichenden Verhältniss und bilden so eine elektrische Reihe, welche vielleicht mit der Affinitätsordnung des Sauerstoffs übereinstimmt. Die Verbindung von zwei wägbaren Stoffen wird durch zwei Kräfte bewirkt, nemlich durch die Affinität der wägbaren Stoffe zu einander, und durch die Affinität der Elektricität, welche in dem einen Stoffe in grosser Menge enthalten ist, zu der entgegengesetzten, welche in dem anderen Stoffe vorwaltet. Durch diese beiden Kräfte wird die Affinität des elektronegativen Stoffes zu der mit ihm verbundenen positiven, und die des elektropositiven Stoffes zu der mit ihm verbundenen negativen Elektricität überwunden. Das Resultat ist Wärme und die wägbare Verbindung; diese selbst aber behält den Ueberschuss der positiven oder negativen Elektricität, wodurch sie einen bald mehr elektronegativen, bald mehr elektropositiven Charakter erhält, und einen Theil der Wärme mit sich verbunden, während ein anderer Theil in Freiheit gesetzt wird und die Ursache ist von der die meisten chemischen Verbindungen begleitenden Entwicklung von Wärme oder Feuer. Verbinden sich zwei Stoffe, welche beide dieselbe Elektricität im Ueberschuss enthalten, z. B. Sauerstoff und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0069-8

Schwefel, in welchen überschüssige positive Elektricität in verschiedener Menge gebunden ist, so lässt sich am einfachsten annehmen, die Verbindung erfolge bloss vermöge der Affinität der beiden Stoffe, die neue Verbindung behalte die Summe dieses Ueberschusses an positiver Elektricität gebunden, und die Wärmeentwicklung rühre bloss daher, dass die Verbindung nicht so viel Wärme zu binden vermag, wie vorher ihre Bestandtheile. Wird eine wägbare Verbindung durch höhere Temperatur zersetzt, z. B. das Silberoxyd durch Glühhitze in Silber und Sauerstoffgas, so ist anzunehmen, dass die Affinität des Silbers zur negativen Elektricität *plus* der des Sauerstoffs zur positiven *plus* der der Wärme zum Sauerstoff grösser ist, als die Affinität des Silbers zum Sauerstoff *plus* der der beiden Elektricitäten zu einander. Es zerfällt daher ein Theil der Wärme in ihre Bestandtheile und tritt als negative Elektricität an das Silber, als positive an den Sauerstoff. Mit den Zersetzungen wägbarer Verbindungen durch wägbare Stoffe möchte es sich folgendermaassen verhalten: Treibt in der Glühhitze das Chlor den Sauerstoff aus dem Kali, Chlorkalium bildend, so tritt hierbei diejenige positive Elektricität, die das Chlor bei der Verbindung mit reinem Kalium an dessen negative Elektricität gegeben haben würde, an den Sauerstoff ab, der die seinige bei der Verbindung mit Kalium verloren hatte. Wenn Kalium mit Wasser Kali und Wasserstoffgas giebt, so geht hierbei die negative Elektricität des Kaliums zu dem sich entwickelnden Wasserstoffgas über, das die seinige bei der Wasserbildung an die positive des Sauerstoffs abgegeben hatte. Dasselbe findet beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure statt; die negative Elektricität des Zinks tritt nemlich an das sich entwickelnde Wasserstoffgas.

Alle drei Ansichten über die chemischen Verbindungen haben Vieles für sich, doch auch Manches gegen sich, und es ist schwer, hier den richtigen Weg zu treffen, da sich sehr gewichtige Autoritäten an die Corpusculartheorie, andere dagegen an die Atomen- und Volumentheorie und noch andere an die elektrochemische Theorie zur Erklärung der chemischen Verbindungsweise halten.

Die wichtigeren Verhältnisse der ätherischen Materie.

Diejenige Materie, welche im Raum thätig ist, ohne denselben zu erfüllen, wird die ätherische Materie genannt; diese selbst ist unwägbar, d. h. sie äussert keine Anziehungskraft nach dem Mittelpunkt der Erde, vielmehr die umgekehrte Erscheinung, von der Erde ab nach dem Himmelsraum zu entweichen, lässt sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0070-0

nicht in bestimmte Räume einschliessen und ist überhaupt ihrer Natur und ihrem Wesen nach unbekannt, indem sich ihre Gegenwart nur durch gewisse Erscheinungen, welche irdische Körper unter gewissen Umständen darbieten, erschliessen lässt. Sie bestimmt die irdische Materie, welche an und für sich träge ist, d. h. ohne irgend eine bewegende Kraft nicht aus dem Zustand der Ruhe in dem der Thätigkeit oder Bewegung versetzt werden kann, zur chemischen Thätigkeit und die verschiedenen Arten der ätherischen Materie werden desshalb auch die chemischen Potenzen benannt.

Man unterscheidet vier Arten der ätherischen Materie, nemlich das Licht, die Wärme, die Elektricität und den Magnetismus; es scheint jedoch, dass diese vier verschiedenen Arten der ätherischen Materie nur der Ausfluss einer und derselben Universalkraft sind, indem sie sich gegenseitig aus einander erzeugen und in einander zurückführen lassen.

Von dem Lichte.

Mit dem Ausdruck Licht oder Lichtstoff bezeichnet man diejenige Art der ätherischen Materie, durch welche dem thierischen Auge das Phänomen der körperlichen Formerkennung und des besonderen Farbenreflexes bedingt wird.

Als Quellen des Lichtes werden betrachtet:

1) Die Sonne in ihren farbigen Lichtstrahlen; sie ist die Hauptquelle des Lichtes und theilt dasselbe ihren Planeten mit, so dass diese selbst leuchtend erscheinen, wenn die uns zugekehrte Seite derselben von der Sonne bestrahlt wird; man unterscheidet desshalb auch selbstleuchtende Körper, nemlich die Sonne und alle Fixsterne, und nicht selbstleuchtende Körper, zu denen die Planeten und alle auf und in denselben vorkommenden Körper gehören.

2) Die Wärme; diese kann auf dreierlei Weise Licht erregen, indem nemlich entweder ein Körper einem so hohen Grad derselben ausgesetzt wird, dass er glühend wird und dann leuchtend erscheint, oder ein Körper noch vor dem Erhitzen bis zum Glühen plötzlich an einer Stelle erglimmt und zu leuchten beginnt (was sich schnell durch die ganze Masse verbreitet, und dann wieder verschwindet, wo nun auch der Körper, ohne irgend etwas aufgenommen oder abgegeben zu haben, in mehreren seiner Eigenschaften wesentlich modificirt wird), oder ein Körper bei gelinder Erhitzung die Eigenschaft erhält, im Dunkeln zu leuchten.

Die Mehrzahl der sog. feuerbeständigen Körper wird bei starker Erhitzung glühend und leuchtend; einige Oxyde werden vor dem Glühen durch stellenweise stattfindendes Verglimmen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0071-5

leuchtend und verlieren gewöhnlich dadurch die Eigenschaft, in Säuren löslich zu sein; Diamanten, auf einem Sandbad schwach erwärmt, leuchten im Dunkeln mit einem wunderbaren Lichtschein.

3) Die Elektricität, wie sie in Folge besonderer Naturverhältnisse oder künstlich erregt wird. Es zeigen sich uns derartige natürliche Lichterscheinungen in dem Blitz und Polarlicht, im schwächeren Grad in dem Wetterleuchten und Nordschein, künstlich erregte aber in dem Funken der Elektrisirmaschine, der galvanischen Säule und bei der schnellen Wechselung der magnetischen Pole in den magneto-elektrischen Apparaten; sie sind aber in allen Fällen durch eine Ausgleichung der beiden Arten von Elektricität bedingt.

4) Der Athmungsprocess bei Thieren aus den niederen Klassen, wie bei verschiedenen Insecten und Würmern; das Leuchten des Meeres ist durch eine Unzahl solcher niederer Thiere veranlasst.

5) Der Vegetationsprocess bei einigen Pflanzen, besonders bei solchen mit gelben Blüthen, die zum Theil kurz nach Sonnenuntergang einen blitzähnlichen Schein, zum Theil ein stetiges Leuchten zeigen.

6) Die Fäulniss und Verwesung organischer Körper; faulende Seefische und verwesendes Holz zeigen im Dunkeln ein stetiges Licht (die sog. Irrlichter scheinen ihren Ursprung der Fäulniss oder Verwesung organischer Körper zu verdanken).

7) Die Bestrahlung mit dem Sonnen- oder Tageslicht; viele Körper haben die Eigenschaft, nach der Einwirkung des Sonnen- oder Tageslichtes im Dunkeln eine phosphorartige Lichterscheinung zu zeigen und werden desshalb Phosphore oder phosphorescirende Körper genannt; die Abenddämmerung in den gemässigten und kälteren Zonen mag durch eine derartige Lichtbildung bedingt sein.

8) Mechanische Gewalt, wie Druck, Stossen, Zerbrechen, Zerspalten u. s. w. an festen Körpern veranlasst sehr häufig eine momentane Lichterscheinung, die vielleicht durch elektrische Verhältnisse bedingt ist.

9) Die Krystallisation oder der Moment des Ueberganges eines Körpers aus dem flüssigen in den festen Zustand; die auffallendsten Lichterscheinungen, durch Krystallisation veranlasst, zeigen sich beim schwefelsauren Kali aus reinem und bei der Arsenigsäure aus deren Lösung in salzsäurehaltigem Wasser.

10) Die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie; hier ist die Lichtentwicklung veranlasst durch die Anhäufung grosser Quantitäten von Wärme in feuerbeständigen Körpern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0072-1
DFG

Die letztere Quelle von Licht benutzen wir fast einzig und allein, wenn die der Einwirkung der Sonnenstrahlen entgegengesetzte Halbkugel der Erde dunkel ist, um uns die nöthige Beleuchtung zu verschaffen. Wir benutzen hierzu Substanzen, welche sich bei der chemischen Durchdringung unter starker Wärme- und Lichtentwicklung verbinden, und zwar hauptsächlich solche, deren brennbare Bestandtheile Kohlenstoff und Wasserstoff sind. Das Leuchten der Flamme ist durch die Gegenwart feuerbeständiger Stoffe bestimmt. Ein solcher ist der Kohlenstoff, welcher in unseren Leuchtmaterialien stets neben Wasserstoff enthalten ist; der letztere verbrennt bei Berührung mit Sauerstoff unter sehr starker Wärmeentwicklung und erhitzt dadurch den bei der Verbrennung abgeschiedenen Kohlenstoff so stark, dass die Flamme leuchtend und er selbst in dem Maasse, als die Verbrennung des Wasserstoffes stattfindet, langsam verbrannt wird. Reiner Wasserstoff giebt beim Verbrennen zwar eine sehr hohe Temperatur, aber, da das Product der Verbrennung (Wasser) selbst nicht feuerbeständiger Beschaffenheit ist, nur eine schwach leuchtende Flamme; bringt man aber einen feuerbeständigen Körper, z. B. Kalk in diese Flamme, so zeigt sich alsbald ein höchst auffallender Lichtglanz.

Das Licht verbreitet sich im Raum nach allen Seiten hin strahlend und mit einer Geschwindigkeit von 42,000 Meilen in der Secunde; seine Intensität nimmt jedoch genau im Verhältniss der Zunahme des Quadrates der Entfernung ab. Es macht die Körper sichtbar, erleuchtet sie und entweder es durchdringt dieselben mehr oder weniger vollständig oder es wird von anderen Körpern gar nicht oder nur bei sehr dünnen Lagen hindurch gelassen. Alle Körper werfen das auffallende Licht zum Theil unter dem Auffallswinkel zurück oder reflectiren das Licht; geht ein Lichtstrahl aus einem dünneren Medium an einem dichteren Körper vorbei, so wird er etwas in seinem Lauf verändert, was man die Lichtbeugung oder die Inflexion des Lichtes nennt. Geht der Lichtstrahl in mehr oder weniger schiefer Richtung aus einem Medium nach einem anderen von grösserer Dichtigkeit und Brennbarkeit, so wird er ebenfalls in seinem Laufe verändert oder gebrochen, indem er eine mehr senkrechte Stellung, beim Gehen aus einem dichteren nach einem minder dichten und brennbaren Medium eine mehr schiefe Richtung annimmt; man nennt dieses die Lichtbrechung oder Refraction des Lichtes. Der ungefärbte Lichtstrahl zerfällt dabei in 7 farbige Strahlen, nemlich in den violetten, indigblauen, hellblauen, grünen, gelben, orangen und rothen Strahl, welche in der Gesammtheit das Farbenspectrum oder Lichtspectrum benannt werden. Fällt ein Licht-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0073-7

strahl unter einem bestimmten Winkel auf die glatte Fläche eines Körpers und von hier aus unter demselben Winkel auf eine andere glatte Fläche, welche mit der ersten parallel oder unter einem rechten Winkel zu derselben steht, so wird er ebenfalls mit dem Farbenspectrum zurückgeworfen, was die Lichtpolarisation heisst. Wird der Lichtstrahl beim Fallen durch mehrere Medien in zwei entgegengesetzte polarisirte Theile gespalten, was namentlich durch diejenigen Krystalle, welche nicht zu dem regelmässigen System gehören, veranlasst wird, so zeigt er die Erscheinung der doppelten Strahlenbrechung. Diese verschiedenen Eigenschaften des Lichtes bedingen bestimmte physikalische Eigenschaften der Körper, nemlich:

1) Den Durchsichtigkeitsgrad; je nachdem die Körper entweder mehr oder weniger durch und durch oder nur oberflächlich von dem Licht beleuchtet werden, erscheinen sie durchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig und man unterscheidet hiernach durchsichtige Körper, welche vom Licht durch und durch so beleuchtet werden, dass hinter ihnen befindliche Körper vollständig sich erkennen lassen, durchscheinende Körper, welche gegen das Licht gehalten einen mehr oder minder starken Schimmer zeigen, und undurchsichtige Körper, welche gar kein Licht hindurch fallen lassen; manche der letzteren sind aber in sehr dünnen Lagen durchscheinend oder selbst auch durchsichtig (die durchsichtigen Körper können auch lichtleitende Körper, die undurchsichtigen hingegen lichtreflectirende Körper genannt werden).

2) Die Farbe; indem die Körper entweder das auffallende Licht ganz zurückwerfen, wo sie dann weiss oder farblos erscheinen, oder nur einzelne Theile des Farbenspectrums zurücksenden und dann in verschiedenen Farben erscheinen, oder endlich gänzlich verschlucken und dann schwarz sind, wonach man farblose oder weisse Körper, farbige Körper und schwarze Körper zu unterscheiden hat (die Farbe der Körper ist jedoch bisweilen durch Nebenumstände, wie durch den Aggregatzustand, durch die Art der Krystallform und den Grad der Erhitzung bedingt, wie z. B. Kohlenstoff im krystallisirten Zustand farblos durchsichtig und im amorphen Zustand als Kohle oder Anthracit schwarz undurchsichtig, Quecksilberiodid in der einen Krystallform purpurroth und in der anderen gelb, Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur ziegelroth und in der Hitze schwarz ist).

3) Den Glanz, indem die Körper das Licht in verschiedener Weise reflectiren; bei den durchsichtigen Körpern ist der Diamantglanz, bei den undurchsichtigen der Metallglanz die stärkste Art der Lichtreflexion; ihnen folgt der Glasglanz, und bei den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0074-2
DFG

durchscheinenden Körpern der Fettglanz; der Perlmutterglanz tritt besonders bei den krystallinisch-blättrigen, der Seidenglanz aber bei den krystallinisch-faserigen Körpern auf. Nach der Stärke des Glanzes unterscheidet man stark glänzende Körper, die an glatten Flächen ein vollkommenes Bild zurückwerfen, glänzende Körper, welche ein unvollkommenes Bild zeigen, wenig glänzende Körper, welche zwar das Licht noch reflectiren, aber kein Bild mehr geben, schimmernde Körper, welche das Licht nur an einzelnen Punkten der Flächen und auch hier nur schwach zurückwerfen, und matte Körper, welche völlig glanzlos sind (von der Art des Glanzes ist auch die Intensität der Farbe farbiger Körper abhängig).

4) Die Strahlenbrechung, welche nur bei durchsichtigen Körpern stattfindet; Körper, welche die Lichtstrahlen zu einem Bündel vereinigt ableiten, heissen das Licht einfach brechende Körper, solche aber, welche jene in zwei Bündeln ablenken, das Licht doppelt brechende Körper; Körper der ersteren Art gehören stets zu dem regelmässigen Krystallsystem, die der letzteren Art aber dem unregelmässigen System an oder sind gar nicht krystallinisch.

Die chemischen Veränderungen, welche durch den Einfluss des Lichtes in gewissen Verbindungen oder zwischen verschiedenen Körpern veranlasst werden, sind zum Theil höchst auffallend und das Licht scheint sogar in manchen Fällen den Gesetzen der chemischen Anziehung unterworfen zu sein, da es mitunter Zerlegungen veranlasst, die nur durch sehr mächtige chemische Agentien und selbst nicht immer durch diese bewirkt werden. Einen besonders grossen Einfluss äussert es auf die Gebilde der organischen Welt; es ertheilt den Pflanzen der höheren Ordnungen das Vegetationsleben, Farbe, Geruch und Geschmack und diese selbst wachsen mit ihren Aesten, Blättern und Blüthen stets nach der Seite hin, wo ihnen das meiste Licht gewährt wird; Menschen und alle Thiere, welche vorzugsweise am Tageslicht leben, verkümmern beim längeren Aufenthalt im Dunkeln, werden bleich und erhalten auf der Haut Blasen; Thiere, welche in der Erde leben oder nur bei Nacht hervorkommen, sind in der Regel missfarbig, die im Freien bei Tageslicht sich bewegenden aber lebhaft gefärbt, und die der tropischen Gegenden, wo die grösste Intensität des Lichtes herrscht, gewöhnlich mit dem stärksten Farbenglanz geschmückt.

Das Licht äussert im Allgemeinen eine der Wärme entgegengesetzte chemische Wirkung, da diese die Körper verbrennt, d. h. sie mit Sauerstoff verbindet, dagegen das Licht die verbrannten Körper wieder entbrennt, ihnen den Sauerstoff entzieht. Für den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0075-8

Pharmaceuten ist dieses Verhalten des Lichtes von grosser Wichtigkeit und besonders bei der Aufbewahrung der Verbindungen der edlen Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod und Schwefel zu berücksichtigen, da dieselben bei der Einwirkung des Lichtes mehr oder minder schnell zersetzt werden, wesshalb derartige Verbindungen in dunkeln Gläsern oder überhaupt gegen den Zutritt des Lichtes geschützt werden müssen. Am Grossartigsten zeigt sich die entbrennende Natur des Lichtes in dem Lebensprocess der Pflanzen; diese saugen die durch Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft gebildete Kohlensäure ein und entwickeln im Tageslicht, noch rascher aber bei der unmittelbaren Bestrahlung des Sonnenlichtes Sauerstoffgas, wodurch die grossen Quantitäten von Sauerstoff, welche bei den Verbrennungs-, Athmungs- und anderen Processen der atmosphärischen Luft entzogen werden, derselben so vollständig zurückgegeben werden, dass man nicht im Stande ist, einen bemerkbaren Unterschied in den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft der Vor- und Jetztzeit nachzuweisen.

Das Licht kann aber auch Verbindungen erzeugen; die auffallendsten Beispiele hierfür finden wir in dem Verhalten des Chlors gegen Wasserstoff und Kohlenoxydgas, indem diese beiden Körper durch den Einfluss des Tages- oder Sonnenlichtes bestimmt werden, bei Berührung mit Chlor sich mit diesem zu verbinden und der Wasserstoff sogar dadurch anderen seiner Verbindungen entzogen werden kann. Dieses Verhalten des Lichtes wird sogar pharmaceutisch bei der Bereitung des chloreisenhaltigen Aetherweingeistes benutzt, indem ein Theil des im Eisenchlorid enthaltenen Chlors durch die Einwirkung des Sonnenlichtes bestimmt wird, Wasserstoff aus dem Aether oder Weingeist anzuziehen und neben einer besonderen organischen Verbindung Eisenchlorür zu bilden. Auch technisch benutzt man das Verhalten des Chlors gegen Wasserstoff unter Mitwirkung des Lichtes, indem man dunkelfarbige Zeuge von Leinwand oder Baumwolle mit chlorhaltigen Gemischen in Berührung bringt und dann dem Licht aussetzt, um sie rasch zu bleichen, was dadurch bedingt wird, dass das Chlor dem Wasser Wasserstoff entzieht und dadurch der aus diesem frei gewordene Sauerstoff sich auf den Kohlenstoff der färbenden Substanz wirft und diese gleichsam verbrennt, d. h. in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

Es lässt sich wegen der verschiedenen Wirkungen des Lichtes annehmen, dass dasselbe aus dreierlei Arten von Strahlen zusammengesetzt sei, nemlich aus den erhellenden farbigen, aus den erwärmenden und den chemischen Strahlen, und dass die letzteren sich polarisch verhalten, indem die erwärmenden Strahlen haupt-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0076-4
DFG

sächlich bei Roth, die chemischen Strahlen aber in Maximum bei Violett des inzwischen liegenden Farbenspectrums befindlich sind. Die erwärmenden Strahlen mögen mitunter die Ursache derjenigen Erscheinungen sein, die gewöhnlich den chemischen Strahlen zugeschrieben werden. Dieses scheint z. B. beim Bleichen mancher Pflanzenfarben im Licht der Fall zu sein, wo vielleicht der Sauerstoff durch den Einfluss der Wärmestrahlen zur Thätigkeit gebracht (ozonirt) wird; man hat nemlich die Erfahrung gemacht, dass das Bleichen mit Chlor in der Wärme weit rascher vor sich geht als bei gewöhnlicher Temperatur.

Von der Wärme.

Wärme oder Wärmestoff wird diejenige Art der ätherischen Materie benannt, deren Schwingungen oder Strahlen die Eigenschaft haben, in uns das Gefühl von Wärme oder Kälte zu erregen. Wärme und Kälte sind aber nichts Entgegengesetztes, sondern nur Wirkungen derselben Materie in verschiedener Steigerung. Im engeren Sinn nennen wir Wärme das, was sich über die eigenthümliche Temperatur des lebenden menschlichen Körpers hinaus durch ein besonderes Gefühl kund giebt, wogegen der Begriff Kälte relativ ist und die Unannehmlichkeit des Gefühles ausdrückt, welche wir bei einer niedrigeren Temperatur, als die des menschlichen Körpers ist, spüren; im engsten Sinne verstehen wir darunter Verminderung der Wärme, bis zu dem Punkt und darunter, wo das Wasser nicht mehr flüssig bestehen kann. Hitze ist die für den thierischen Körper unerträglich gesteigerte Wärme.

Die Wärme auf unserem Planeten lässt sich wohl als das Resultat desselben Actes, durch welchen das Licht erzeugt wird, betrachten und ist eben so und noch mehr verbreitet, als dieses, da wir sie in einem gesteigerten Maass in der Tiefe unseres Planeten, wohin kein Licht dringt, deutlich wahrnehmen können. Als Quellen der Wärme kennen wir:

1) Die Sonne, welche wie für das Licht auch als die hauptsächlichste Quelle der an der Erdoberfläche wahrnehmbaren Wärme betrachtet werden muss, die sie in ihren Strahlen neben den leuchtenden nach der Erde sendet. Wir nennen die durch den Einfluss des Sonnenlichtes uns wahrnehmbare Wärme auch die Sonnenwärme, himmlische Wärme oder natürliche Wärme im Gegensatz zu der Wärme, die wir uns auf andere Weise zu entwickeln wissen.

2) Die chemischen Processe, welche zwischen den Naturkörpern fortwährend für allgemeine Zwecke stattfinden und von uns künstlich eingeleitet werden. Unter den natürlich vor sich gehenden, mit Entwicklung von Wärme stattfindenden Processen

sind insbesonders zu nennen die Respiration der Thier- und Pflanzenwelt und die Verwesung organischer Körper, unter den künstlich eingeleiteten Processen aber die Verbrennung anzuführen; letztere wird von uns stets dann eingeleitet, wenn wir die Temperatur mehr oder minder erhöhen wollen. Die Bewohner der gemässigten Zonen verbrennen während der kälteren Jahreszeit, die der kälteren Zonen das ganze Jahr hindurch organische Körper und vorweltliche Reste derselben, um sich durch die hierbei frei werdende Wärme eine behaglichere Existenz zu verschaffen. Die absichtlich durch Verbrennung erzeugte Wärme wird die künstliche Wärme, die bei dem Respirationsprocess der Thiere erzeugte aber die thierische Wärme genannt.

3) Die Ausgleichung elektrischer Ströme, welche bei den Naturvorgängen thätig sind.

4) Die Capillarität poröser Körper, in Folge deren Flüssigkeiten und Gasarten aufgesogen und verdichtet werden, was mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden ist.

5) Die Erdwärme selbst, indem die Temperatur um so höher wird, je tiefer wir in die Erdrinde eindringen.

Die allgemeinen Eigenschaften der Wärme sind folgende: sie bewegt sich von der Erde abwärts nach dem Himmelsraum, aber auch nach allen Seiten hin strahlend nach den Gesetzen und der Geschwindigkeit des Lichtes, durchdringt mehr oder weniger leicht alle Naturkörper, wird aber von diesen in ihrer strahlenden Bewegung gehemmt, theilt sich von einem Naturkörper anderen damit in Berührung stehenden mit, dehnt dieselben aus und vergrössert sie nach allen Richtungen, ändert dabei an vielen den Aggregatzustand ab und häuft sich dabei in denselben in grösserer Menge an, als durch die die Wärme messenden Instrumente ermittelt werden kann. Durch dieses verschiedene Verhalten der Wärme werden verschiedene Eigenschaften der Naturkörper bedingt und von ihm sind mancherlei chemische Operationen abhängig.

Das Bestreben der Wärme, sich nach dem Himmelsraum hin zu bewegen, bedingt die stetige Abkühlung der durch die Sonnenstrahlen erwärmten Erdoberfläche und aller darauf befindlichen Körper, so dass eine den Jahreszeiten entsprechende Temperatur ziemlich gleichförmig erhalten wird, überhaupt keine den allgemeinen Naturzwecken widerstrebende Anhäufung von Wärme stattfinden kann.

Das Entweichen der Wärme nach dem Himmelsraum giebt sich insbesonders in stern- und mondhellen Sommernächten kund, wo die Temperatur unserer Erdoberfläche so erniedrigt wird, dass der in der Luft enthaltene Wasserdunst sich als Thau, mitunter sogar als Reif niederschlägt und zarte Pflanzen erfrieren, während

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0078-5

hingegen an kalten Wintertagen die Temperatur beträchlich steigt, wenn die Atmosphäre plötzlich trübe oder wolkig wird.

Von der grösseren oder geringeren Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme die verschiedenen Arten der irdischen Materie durchdringt, wird das verschiedene Wärmeleitungsvermögen der Naturkörper bedingt; solche, welche rasch von der Wärme durchdrungen werden, heissen die Wärme gut leitende Körper oder gute Wärmeleiter, diejenigen aber, bei denen eine verhältnissmässig längere Zeit hierzu erforderlich ist, die Wärme schlecht leitende Körper oder schlechte Wärmeleiter. Körper der ersteren Art sind die Metalle, während die nicht metallischen Stoffe und die meisten Verbindungen dieser mit den Metallen, so wie fast alle organische Körper schlechte Wärmeleiter sind.

Das Wärmeleitungsvermögen der Körper hat man bei vielen pharmaceutischen Operationen, wenn dieselben kunst- und zweckgemäss ausgeführt werden sollen, sehr zu berücksichtigen. Flüssigkeiten, welche schnell erhitzt oder abgekühlt werden sollen, hat man in Gefässen von Metallen als den besten Wärmeleitern zu behandeln, dagegen solche, welche nur langsam abgekühlt werden sollen, in Gefässe von Holz oder, wenn dieses nicht geeignet ist, in metallene, porzellanene oder gläserne Gefässe, welche mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Stroh, Tuch und dergl. umgeben sind, zu geben. Oefen von Metall halten die Wärme nicht so zusammen, wie solche von gebrannten Steinen, sind aber auch natürlich schneller durchheizbar; sollen die Oefen nicht zum Heizen, sondern zum Glühen, Erhitzen u. s. w. benutzt werden, so müssen sie, wenn mit dem geringsten Aufwand von Heizmaterial an einem Punkt die schnellste Erhitzung erzielt werden soll, mit schlechten Wärmeleitern, z. B. mit gebrannten Steinen oder Lehm, Thon und dergl. ausgekleidet sein.

Die Verschiedenartigkeit der Ausgleichung der Wärme zwischen Körpern von verschiedener Temperatur bei der Vermischung oder Berührung bedingt die Wärmecapacität. Die verhältnissmässige Wärme, welche die Gewichtseinheit irgend eines Körpers bedarf, um die Temperatur desselben um einen Grad zu verändern, wird die specifische Wärme der Körper genannt.

Zur Ermittlung und Bestimmung der specifischen Wärme wird das Wasser als maassgebend und Einheit angenommen; so geben 1 Pfund Wasser von 0° und eine gleiche Quantität von + 36° ein Gemische von + 18°; dagegen wird 1 Pfund Wasser mit einer gleichen Quantität Eisen von + 36° in Berührung gebracht, so steigt die Temperatur des ersteren nur auf + 4°, wonach 32° Wärme verschwunden sind; es ist demnach die spe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0079-4

cifische Wärme des Eisens = 0,125, denn 8° Wärme des Eisens sind gleich 1° Wärme des Wassers.

Die Ausdehnung, welche durch den Einfluss der Wärme auf die verschiedenen Naturkörper veranlasst wird, ist ebenfalls verschieden; so werden von 0° bis + 100° C. ausgedehnt

100	Raumtheile	irgend einer Luft	auf	137,5	Raumtheile
100	„	Wasser	„	104,5	„
100	„	Quecksilber	„	101,835	„
100	„	Eisen oder Stahl	„	100,111	„
100	„	Glas oder Platin	„	100,085	„

Da die Ausdehnung der Körper durch die Wärme gleichmässig ist, so lässt sich die Wärme dadurch bestimmen. Man benutzt als wärmemessende Substanz gewöhnlich das Quecksilber, seltner Weingeist, und für die Ermittlung sehr geringer Temperaturabweichungen die atmosphärische Luft; die dazu dienenden Instrumente heissen Wärmemesser oder Thermometer. Als feste Punkte in denselben nimmt man diejenige Temperatur an, bei welcher unter einem Druck von 28″ Par. Barometerstand das Wasser siedet oder in Eis übergeht. Die Temperatur des Siedens heisst dann der Siedpunkt und liegt bei dem Celsius'schen oder hunderttheiligen Thermometer bei + 100°, bei dem Réaumur'schen aber bei + 80°; der Gefrierpunkt wird mit 0° bei beiden Thermometern bezeichnet. Bei dem Thermometer von Fahrenheit ist ein künstlicher Nullpunkt, wie er durch Mischung von Kochsalz mit Schnee entsteht, als Einheit angenommen und von hier an bis zum Sieden des Wassers das Thermometer in 212 Grade eingetheilt worden; von diesem künstlichen Nullpunkt bis zum Gefrierpunkt des Wassers nach dem Réaumur'schen oder hunderttheiligen Thermometer liegen $14\frac{3}{4}$ Grade des ersteren und $17\frac{3}{4}$ des letzteren oder 32 Grade des Fahrenheit'schen Thermometers. Die unter dem Gefrierpunkt und über dem Siedpunkt des Wassers liegenden Temperaturgrade fallen bis zum Gefrieren und steigen bis zum Sieden des Quecksilbers in gleichem Verhältniss. Die Celsius'schen Temperaturgrade verhalten sich zu den Réaumur'schen wie 5 : 4 und die Fahrenheit'schen zu den ersteren wie 9 : 5, zu letzteren wie 9 : 4.

Die Vergleichung der Wärmegrade nach dem Réaumur'schen, hunderttheiligen oder Celsius'schen und Fahrenheit'schen Thermometer giebt folgende Zahlen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0080-5

Réaum.	Celsius	Réaum.	Celsius	Réaum.	Celsius
+280°	= +350°	+210°	= +262,5°	+145°	= +181,25°
275	343,75	205	256,25	140	175
270	337,5	200	250	135	168,75
265	331,25	195	243,75	130	162,5
260	325	190	237,5	125	156,25
255	318,75	185	231,25	120	150
250	312,5	180	225	115	143,75
245	306,25	175	218,75	110	137,5
240	300	170	212,5	105	131,25
235	293,75	165	206,25	100	125
230	287,5	160	200	95	118,75
225	281,25	155	193,75	90	112,5
220	275	150	187,5	85	106,25
215	268,75			80	100.

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
+212°	= + 100°	= + 80°	+185°	= + 85°	= + 68°
211	99,44	79,56	184	84,44	67,56
210	98,89	79,11	183	83,89	67,11
209	98,33	78,67	182	83,33	66,67
208	97,78	78,22	181	82,78	66,22
207	97,22	77,78	180	82,22	65,78
206	96,67	77,33	179	81,67	65,33
205	96,11	76,89	178	81,11	64,89
204	95,55	76,44	177	80,55	64,44
203	95	76	176	80	64
202	94,44	75,56	175	79,44	63,56
201	93,89	75,11	174	78,89	63,11
200	93,33	74,67	173	78,33	62,67
199	92,78	74,22	172	77,78	62,22
198	92,22	73,78	171	77,22	61,78
197	91,67	73,33	170	76,67	61,33
196	91,11	72,89	169	76,11	60,89
195	90,55	72,44	168	75,55	60,44
194	90	72	167	75	60
193	89,44	71,56	166	74,44	59,56
192	88,89	71,11	165	73,89	59,11
191	88,38	70,67	164	73,33	58,67
190	87,78	70,22	163	72,78	58,22
189	87,22	69,78	162	72,22	57,78
188	86,67	69,33	161	71,67	57,33
187	86,11	68,89	160	71,11	56,89
186	85,55	68,44	159	70,55	56,44

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0081-1

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius	Réaum.
+158°	= +70°	= +56°	+115°	= +46,11°	= +36,89°
157	69,44	55,56	114	45,55	36,44
156	68,89	55,11	113	45	36
155	68,33	54,67	112	44,44	35,56
154	67,78	54,22	111	43,89	35,11
153	67,22	53,78	110	43,33	34,67
152	66,67	53,33	109	42,78	34,22
151	66,11	52,89	108	42,22	33,78
150	65,55	52,44	107	41,67	33,33
149	65	52	106	41,11	32,89
148	64,44	51,56	105	40,55	32,44
147	63,89	51,11	104	40	32
146	63,33	50,67	103	39,44	31,56
145	62,78	50,22	102	38,89	31,11
144	62,22	49,78	101	38,33	30,67
143	61,67	49,33	100	37,78	30,22
142	61,11	48,89	99	37,22	29,78
141	60,55	48,44	98	36,67	29,33
140	60	48	97	36,11	28,89
139	59,44	47,56	96	35,55	28,44
138	58,89	47,11	95	35	28
137	58,33	46,67	94	34,44	27,56
136	57,78	46,22	93	33,89	27,11
135	57,22	45,78	92	33,33	26,67
134	56,67	45,33	91	32,78	26,22
133	56,11	44,89	90	32,22	25,78
132	55,55	44,44	89	31,67	25,33
131	55	44	88	31,11	24,89
130	54,44	43,56	87	30,55	24,44
129	53,89	43,11	86	30	24
128	53,33	42,67	85	29,44	23,56
127	52,78	42,22	84	28,89	23,11
126	52,22	41,78	83	28,33	22,67
125	51,67	41,33	82	27,78	22,22
124	51,11	40,89	81	27,22	21,78
123	50,55	40,44	80	26,67	21,33
122	50	40	79	26,11	20,89
121	49,44	39,56	78	25,55	20,44
120	48,89	39,11	77	25	20
119	48,33	38,67	76	24,44	19,56
118	47,78	38,22	75	23,89	19,11
117	47,22	37,78	74	23,33	18,67
116	46,67	37,33	73	22,78	18,22

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0082-6
DFG

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
+ 72°	= + 22,22°	= + 17,78°	+ 29°	= — 1,67°	= — 1,33°
71	21,67	17,33	28	2,22	1,78
70	21,11	16,89	27	2,78	2,22
69	20,55	16,44	26	3,33	2,67
68	20	16	25	3,89	3,11
67	19,44	15,56	24	4,44	3,56
66	18,89	15,11	23	5	4
65	18,33	14,67	22	5,55	4,44
64	17,78	14,22	21	6,11	4,89
63	17,22	13,78	20	6,67	5,33
62	16,67	13,33	19	7,22	5,78
61	16,11	12,89	18	7,78	6,22
60	15,55	12,44	17	8,33	6,67
59	15	12	16	8,89	7,11
58	14,44	11,56	15	9,44	7,56
57	13,89	11,11	14	10	8
56	13,33	10,67	13	10,55	8,44
55	12,78	10,22	12	11,11	8,89
54	12,22	9,78	11	11,67	9,33
53	11,67	9,33	10	12,22	9,78
52	11,11	8,89	9	12,78	10,22
51	10,55	8,44	8	13,33	10,67
50	10	8	7	13,89	11,11
49	9,44	7,56	6	14,44	11,56
48	8,89	7,11	5	15	12
47	8,33	6,67	4	15,55	12,44
46	7,78	6,22	3	16,11	12,89
45	7,22	5,78	2	16,67	13,33
44	6,67	5,33	1	17,22	13,78
43	6,11	4,89	0	17,78	14,22
42	5,55	4,44	— 1	18,33	14,67
41	5	4	2	18,89	15,11
40	4,44	3,56	3	19,44	15,56
39	3,89	3,11	4	20	16
38	3,33	2,67	5	20,55	16,44
37	2,78	2,22	6	21,11	16,89
36	2,22	1,78	7	21,67	17,33
35	1,67	1,33	8	22,22	17,78
34	1,11	0,89	9	22,78	18,22
33	0,55	0,44	10	23,33	18,67
32	0	0	11	23,89	19,11
31	— 0,55	— 0,44	12	24,44	19,56
30	1,11	0,89	13	25	20

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0083-2

Fahrenh.	Celsius.	Réaum.	Fahrenh.	Celsius.	Réaum.
— 14°	= — 25,55°	= — 20,44°	— 28°	= — 33,33°	= — 26,67°
15	26,11	20,89	29	33,89	27,11
16	26,67	21,33	30	34,44	27,56
17	27,22	21,78	31	35	28
18	27,78	22,22	32	35,55	28,44
19	28,33	22,67	33	36,11	28,89
20	28,89	23,11	34	36,67	29,33
21	29,44	23,56	35	37,22	29,78
22	30	24	36	37,78	30,22
23	30,55	24,44	37	38,33	30,67
24	31,11	24,89	38	38,89	31,11
25	31,67	25,33	39	39,44	31,56
26	32,22	25,78	40	40	32
27	32,78	26,22			

Die bemerkenswerthesten Temperaturgrade sind:

— 40° F. oder — 40° C. oder — 32° R.
als Gefrierpunkt des Quecksilbers;

+ 32° F. oder — 0° C. oder — 0° R.
als Gefrierpunkt des Wassers;

+ 40—96° F. oder + 4,44°—35,55° C. oder + 3,56—28,44° R.
die Grade der Digestionswärme;

+ 71° F. oder + 22° C. oder + 17° R.
als Krankenzimmerwärme;

+ 94° F. oder + 34,5° C. oder + 27,5° R.
als Badewärme;

+ 100° F. oder + 38° C. oder + 30° R.
Blutwärme gesunder Menschen;

+ 96—212° F. oder + 35,5—100° C. oder + 28,5—80° R.
die Grade vom Siedpunkt des Aethers bis zu dem des Wassers;

+ 212—600° F. oder + 100—316° C. oder + 80—252° R.
die Grade für Sublimationsarbeiten;

+ 788° F. oder + 350° C. oder + 280° R.
als Siedpunkt des Quecksilbers.

Die Temperaturgrade über dem Siedpunkt des Quecksilbers werden durch die sog. Pyrometer ermittelt, bei denen die Ausdehnung der atmosphärischen Luft oder von Metallstäben die maassgebende ist; sehr hohe Hitzgrade werden aus der dabei eintretenden Zusammenziehung von Cylindern aus feuerfestem Thon ermittelt.

Durch die Anhäufung der Wärme in festen oder tropfbarflüssigen Körpern erleiden viele derselben eine Veränderung in dem Aggregatzustand; feste Körper werden dabei in den flüssigen oder luftförmigen Zustand, Flüssigkeiten in Dampf verwandelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0084-8

Der Uebergang fester Körper in die flüssige Form heisst das Schmelzen, die Verwandlung fester oder flüssiger Körper in die Dampfform das Verdampfen oder Verflüchtigen. Je nach der Menge von Wärme, die erforderlich ist, um feste Körper zu schmelzen, unterscheidet man schwer schmelzbare und leicht schmelzbare Körper; solche, die bei keiner Temperatur in den flüssigen Zustand übergeführt werden, heissen unschmelzbare Körper. Feste und tropfbarflüssige Körper, welche verdampfbar sind, erfordern ebenfalls hierzu verschiedene und zum Theil vom atmosphärischen Luftdruck abhängige Hitzgrade und man unterscheidet je nach der Höhe der hierzu nöthigen Temperatur schwerflüchtige und leichtflüchtige Körper und nennt diejenigen Körper, welche bei keiner Temperatur verdampfbar sind, feuerbeständige Körper. Nicht immer ist Schmelzbarkeit der Körper mit der Fähigkeit, in Dampf überzugehen, und umgekehrt Verdampfbarkeit der Körper mit Schmelzbarkeit verbunden.

Die Eigenschaft der Naturkörper, schmelzbar oder unschmelzbar, verdamptbar oder feuerbeständig zu sein, bedingt verschiedene, zum Theil sehr wichtige pharmaceutisch-chemische Operationen, denen zu Folge Präparate dargestellt oder gereinigt werden; denn man scheidet durch den Einfluss der Wärme schmelzbare Körper von unschmelzbaren und flüchtige von feuerbeständigen Körpern. Die Schmelzprocesse werden in Tiegeln von Metall, Graphit oder Erdmasse (hessische und Porzellantiegel), die Verdampfungsprocesse, wenn der flüchtige Körper gewonnen werden soll, in sog. Destillirblasen von Zinn oder verzinntem Kupfer, mitunter auch von Blei oder Platin, mit Helm und Kühlvorrichtung von gleichem Metall, bei kleineren Quantitäten oder wegen der besonderen chemischen Natur der verdampfbaren Körper in Retorten von Glas oder Porzellan, hingegen, wenn der feuerbeständige Körper gewonnen werden soll, in Kesseln von Metall oder in Abdampfschalen von Metall, Glas oder Porzellan vorgenommen. Wenn ein fester Körper durch Verflüchtigung gewonnen oder gereinigt wird, so heisst die hierzu nöthige Operation die Sublimation und das Product das Sublimat, bei tropfbarflüssigen Körpern aber die betreffende Operation die Destillation und das Product das Destillat, wesshalb auch sublimirbare und nicht sublimirbare oder destillirbare und nicht destillirbare Körper unterschieden werden.

Bei dem Uebergang fester Körper in den tropfbarflüssigen Zustand oder bei der Verwandlung von tropfbaren Flüssigkeiten in Dampf durch den Einfluss der Wärme werden bestimmte Quantitäten derselben von den in ihrem Aggregatzustand veränderten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0085-3

Körpern so aufgenommen, dass sie durch das Thermometer nicht wahrnehmbar sind. Es verschwindet gleichsam eine gewisse Quantität Wärme dabei oder sie wird gebunden, was man das Binden oder Latentwerden der Wärme nennt. Die dabei verschluckte Quantität Wärme geht aber nicht verloren, sondern wird beim Zurückgehen der Körper in ihren natürlichen Aggregatzustand wieder in Freiheit gesetzt, d. h. sie kann die diese umgebenden Körper bis auf einen Punkt erhitzen, welcher mit derselben Summe von Wärme, die zur Umänderung eines festen Körpers in den tropfbarflüssigen Zustand oder einer tropfbaren Flüssigkeit in Dampf erforderlich ist, nothwendig wäre. Aus diesen Erscheinungen hat man zwei Gesetze ermittelt, nemlich:

1) Wärme wird gebunden oder fixirt durch Körper, welche aus der starren Form in den tropfbarflüssigen Zustand und aus der flüssigen Form in den elastisch-flüssigen oder luftförmigen Zustand übergehen, und

2) Wärme wird in Freiheit gesetzt oder merkbar gemacht, wenn elastisch-flüssige Körper in den tropfbaren und tropfbar-flüssige in den starren Zustand übergehen.

Das Binden oder Latentwerden von Wärme ist besonders genau bei dem Uebergang des tropfbarflüssigen Wassers in Dampf und das Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang des Dampfes und Dunstes in tropfbarflüssiges Wasser untersucht worden und wird in dem besonderen Theil unter dem betreffenden Artikel eines Weiteren erörtert. Am auffallendsten zeigt sich das Gebundenwerden der Wärme, d. h. das Fallen der Temperatur beim Lösen gewisser Salze in Wasser oder anderen Flüssigkeiten; so entsteht z. B. beim Lösen des krystallisirten, d. h. wasserhaltigen Chlorcalciums in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung, weil jenes zum Flüssigwerden dem Wasser eine bedeutende Quantität Wärme entzieht; hingegen wird beim Lösen von geschmolzenem, d. h. wasserfreiem Chlorcalcium in Wasser die Temperatur bedeutend erhöht, indem dabei ein grosser Theil Wasser bestimmt wird, mit dem Chlorcalcium eine feste Verbindung einzugehen, also aus dem flüssigen in den festen Zustand überzugehen und desshalb seine den Flüssigkeitszustand bedingende Wärme abzugeben.

Bei der Anhäufung von Wärme in gar nicht oder nur sehr schwierig flüchtigen Körpern tritt endlich an denselben die Erscheinung ein, welche das Glühen genannt wird und in nichts Anderem als in Licht umgewandelter Wärmematerie besteht. Mit der Steigerung dieser Wärmeanhäufung wird die davon abhängige Lichtentwicklung in Dunkelrothglühen, Hellrothglühen und Weissglühen unterschieden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0086-9

Von dieser durch die Anhäufung der Wärme bedingten Lichtentwicklung und der Natur des glühenden Körpers ist der Grad der Leuchtkraft unserer Leuchtmaterialien abhängig, über die im Besonderen noch in der pharmaceutischen Chemie beim Artikel Kohlenwasserstoff zu vergleichen ist.

Die Wärme ist, wie bereits unter dem Abschnitt „Affinität" S. 29 hervorgehoben worden, von höchst wesentlichem Einfluss für den chemischen Process und die dabei auftretenden Erscheinungen, denn sie bedingt insbesonders die chemische Durchdringung verschiedener Arten der Materie. Schon nach dem Sprachgebrauch des Volkes unterscheidet man seit den ältesten Zeiten die Körper, je nachdem sie beim Erhitzen an der Luft (d. h. in Berührung mit Sauerstoffgas) in Flamme ausbrechen, d. h. verbrennen, oder diese Eigenschaft nicht haben, brennbare und nicht brennbare Körper. Die Wissenschaft hat nicht allein diese Bezeichnungsweise beibehalten, sondern auch bedeutend verallgemeinert, indem sie brennbare Körper alle diejenigen Arten der irdischen Materie nennt, die sich sowohl mit Sauerstoff, als auch mit den diesem analogen Körpern mit oder ohne Wärme- und Lichtentwicklung verbinden. Im Allgemeinen kann man sagen, dass mit Ausnahme des Sauerstoffes (und Fluors) alle Elemente brennbarer und alle gesättigten Verbindungen des Sauerstoffs und der diesem analoge Elemente (Chlor, Brom, Iod und Fluor) nicht brennbarer Beschaffenheit sind; im Besonderen aber werden die Metalle und sämmtliche Gebilde und Verbindungen der organischen Welt als brennbare Körper bezeichnet, weil sich diese sämmtlich unter grösserer oder geringerer Wärme- und Lichtentwicklung mit dem Sauerstoff verbinden. Die das Verbrennen bedingenden Körper, zu welchen ausser Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod und Fluor auch der Schwefel und einige andere Körper gehören, werden die Zünder genannt.

Von der Elektricität.

Beim Reiben und selbst auch schon bei der Berührung ungleichartiger Körper mit einander wird in denselben ein eigenthümlicher Zustand hervorgerufen, in Folge dessen sie leichte Gegenstände, wie Papierspäne, Goldblättchen und dergl. aus einer gewissen Entfernung anziehen und nach einiger Zeit abstossen, oder auch bei der Annäherung anderer Körper Funken ausgeben und die umgebende atmosphärische Luft mit einem eigenthümlichen Geruch anschwängern. Man nennt diesen Zustand solcher Körper den elektrischen Zustand und die Ursache desselben die Elektricität oder die elektrische Materie. Früherhin glaubte

man, dass dieser Zustand nur an Holz, Glas, Schwefel, Harz, Bernstein u. dergl. durch Reiben mit Wolle, Seidenzeug u. s. w. hervorgerufen und in denselben zurückgehalten werden könne, und nannte desshalb diese Körper Nichtleiter der Elektricität, idioelektrische oder Elektricität isolirende Körper zum Unterschied von denen, in welchen man diesen Zustand nicht hervorrufbar vermuthete, z. B. von den Metallen, welche die Elektricität schnell durch sich gehen lassen und desshalb Leiter der Elektricität oder anelektrische Körper benannte. Jetzt weiss man jedoch, dass alle Körper durch Reiben elektrisch werden, aber nicht alle gleiches Vermögen besitzen, wenn sie nicht isolirt werden, den elektrischen Zustand zurück zu halten.

Durch das Reiben zweier verschiedenartiger Körper an einander werden beide in einen verschiedenen elektrischen Zustand versetzt. Es nimmt dabei nicht allein der eine von dem andern etwa eine gewisse Menge Elektricität auf, die er dann durch Mittheilung an andere Körper zu erkennen giebt, sondern auch in dem reibenden, wie in dem geriebenen Körper häufen sich verschiedenartige Elektricitäten an, die gegen einander so polarisch, d. h. so entgegengesetzt sind, dass sie sich fortwährend anziehen und ausgleichen oder vernichten. Da die erste Beobachtung von der Verschiedenartigkeit der Elektricität an Glas und an Harz gemacht wurde, so unterschied man die beiden Arten als Glaselektricität und als Harzelektricität und bezeichnet jetzt die erstere als positive Elektricität oder + E und die letztere als negative Elektricität oder — E. Beide Arten von Elektricität scheinen im ganzen Weltraum verbreitet und in Folge theilweiser Ausgleichung die Ursache von Wärme und Licht zu sein, äussern verschiedene Wirkungen, bringen besondere Erscheinungen hervor und sind bei allen chemischen Processen thätig, indem sie die chemische Wechselwirkung der Materie, den chemischen Gegensatz bedingen.

Die beiden Arten der Elektricität lassen sich in Betreff ihres Auftretens und ihrer hervorragenden Eigenschaften am besten neben einander beschreiben, wodurch die Gegensätze um so auffallender werden.

Die positive Elektricität	Die negative Elektricität
tritt beim Reiben einer Glasstange mit Seidenzeug am Glase,	tritt beim Reiben einer Glasstange mit Seidenzeug an der Seide,
bei der Elektrisirmaschine am Conductor,	bei der Elektrisirmaschine am Reibzeug,
bei der galvanischen Säule am	bei der galvanischen Säule am

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0088-0

Zinkpol auf,	Kupferpol auf,
giebt grosse Funken,	giebt kleinere Funken,
zeigt sich strahlend, verzweigend und ausdehnend,	zeigt sich mehr zusammenziehend und rundend,
erregt einen brennend säuerlichen Geschmack,	erregt einen alkalischen (laugenartigen) Geschmack,
röthet blaues Lackmuspapier,	bläuet rothes Lackmuspapier,
wirkt verbrennend, oxydirend und säureerzeugend, und	wirkt entbrennend, desoxydirend und Basen bildend, und
zieht aus den zusammengesetzten Körpern die sauren Stoffe zu ihrem Pole hin,	zieht aus den zusammengesetzten Körpern die basischen Stoffe zu ihrem Pole hin,

ziehen sich an und
gleichen sich, im freien Zustand auf einander wirkend,
zu Feuer, d. h. zu Wärme und Licht aus.

Zur gleichzeitigen Erregung grosser Mengen von Elektricität dienen besondere Vorrichtungen, der Elektrophor und die Elektrisirmaschine, und zur Anhäufung und Verstärkung der daraus entwickelten Elektricität die sog. Kleist'schen od. Leydener Flaschen. Da mit der Anhäufung einer gewissen Summe von Elektricität in letzteren diese wieder plötzlich an solche Körper, welche sich im entgegengesetzt-elektrischen Zustand befinden, abgeben und nicht selten dabei zerschlagen werden, so werden mehrere solcher Flaschen mit einander verbunden und stellen dann eine sog. elektrische Batterie dar; zur Bestimmung der Summe und der Art der Elektricität dienen die sog. Elektrometer. Obgleich ein jeder Pharmaceut mit den Operationen einer solchen zusammengesetzten Elektrisirmaschine vertraut sein soll und wenigstens eine einfachere in jeder Apotheke vorhanden sein müsste, um sie nöthigen Falles nach ärztlichen Verordnungen an Patienten wirken zu lassen, so gehört doch die nähere Beschreibung ihrer Einrichtung und Behandlung in ein Lehrbuch der Physik oder ein specielles Werk über Elektricität.

Die Elektricität wird nicht allein durch Reibung und Berührung zweier Körper an oder mit einander erzeugt und für diesen Fall Reibungs- oder Berührungselektricität benannt, sondern auch auf chemischem Wege hervorgerufen, wenn solche Substanzen, die unter einander mehr oder weniger mächtig zur chemischen Verbindung geneigt sind, neben oder über einander so gelagert werden, dass die Flächen chemisch auf einander wirken können. Alle einfachen und zusammengesetzten, in ihrer chemischen Natur verschiedenen Stoffe haben überhaupt die Eigenschaft, durch chemische Wechselwirkung Elektricität zu erregen

und sie schnell von den idioelektrischen Körpern anzuziehen und weiter zu leiten.

Es sind nicht allein die einfachen und zusammengesetzten Körper, die an und für sich einen starken chemischen Gegensatz bilden, wie z. B. unedle und edle Metalle oder Basen und Säuren, Stoffe, welche bei der Berührung Elektricität erregen, sondern auch solche, deren chemischer Gegensatz sehr unbedeutend ist, können bei schicklicher Aneinanderpaarung wahrnehmbare Elektricitätserscheinungen geben, wie z. B. Wasser über eine Zinnauflösung vorsichtig gelagert und beide Flüssigkeiten mit einer Zinnstange durchstochen alsbald eine elektrische Erscheinung in dem Lösen von Zinn innerhalb der Zinnlösung und in der Ausscheidung von krystallinischem Zinn innerhalb der Wasserschicht zeigen.

Die durch chemische Wirkung erzeugte Elektricität wird nach Galvani, dem ersten Beobachter derselben, die galvanische Elektricität und der zu ihrer Entwicklung schicklichste Apparat nach Volta, der zuerst die rein elektrische Natur dieser Erscheinung darthat, der volta'sche Apparat benannt. Dieser Apparat wird ursprünglich aus Platten von Kupfer und Zink mit einem feuchten Leiter, der aus einer mit Kochsalzwasser oder angesäuertem Wasser getränkten Papp- oder Tuchscheibe besteht, zusammengesetzt. Ein solches Plattenpaar nebst dem Leiter bildet ein galvanisches Element; je mehr solcher Elemente an einander gereihet werden, um so intensiver wird die Wirkung des Apparates. Die beiden Endpunkte desselben heissen die galvanischen Pole, von denen der Kupferpol die negative, der Zinkpol die positive Elektricität ausgiebt.

Man baut den volta'schen Apparat oder, wie er auch genannt wird, die galvanische Säule auf die Weise, dass man gleich grosse Platten oder Scheiben von blankem Kupfer und Zink und dem befeuchteten Papp- oder Tuchleiter in der Ordnung Kupfer, Zink und Leiter, K. Z. u. L., K. Z. u. L. u. s. f. schichtet, bis der Apparat die erforderliche Mächtigkeit zeigt, wozu jedoch je nach der Quadratoberfläche der Platten, z. B. von 64 bis 4 Zoll Quadratfläche herab, zwanzig bis einige hundert Elemente erforderlich sind, wenn starke Wirkungen hervorgerufen werden sollen. Durch Bunsen und Grove sind jedoch in der neueren Zeit Apparate construirt worden, die bei einer sehr kleinen Zahl von Elementen sehr mächtige Wirkungen hervorbringen.

Die physikalischen Wirkungen der volta'schen Säule sind weit schwächer als die der Elektrisirmaschine, dagegen aber die chemischen um so intensiver, so dass es gelungen ist, durch die galvanische Elektricität Verbindungen zu zersetzen, deren Bestandtheile die grösste Anziehungskraft zu einander haben, wie z. B. das aus Kalium und Sauerstoff bestehende Aetzkali zwischen die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0090-4

Pole eines mächtigen galvanischen Apparates gebracht in jene Bestandtheile zerlegt wird. Der Unterschied zwischen der Reibungselektricität und der galvanischen Elektricität beruht im Allgemeinen darin, dass bei jener eine geringe Menge Elektricität von grosser Intensität, bei dieser eine grosse Menge Elektricität von geringer Intensität thätig ist.

Galvanische Elemente haben insofern ein besonderes pharmaceutisches Interesse, als eine Ermittlungsweise des Arsens auf ihrer Anwendung beruht (wird nemlich eine arsenhaltige Flüssigkeit mit einem aus Kupfer oder besser aus Platin und aus Zink bestehenden Element in Berührung gesetzt, so schlägt sich das Arsen an dem negativeren Kupfer oder Platin nieder und kann dann leicht nach seinen hauptsächlichsten Eigenschaften bestimmt werden). Auch lassen sich einzelne galvanische Elemente zur Darstellung von absolut reinem Wasserstoffgas benutzen, wie z. B. wenn man einen Streifen oder Stab von Zink mit einem Kupfer- oder Platindraht spiralförmig umwickelt und diese Vorrichtung in eine saure oder alkalische Flüssigkeit bringt, so wird Wasser zersetzt, der Sauerstoff desselben tritt an das Zink, um in dieser Verbindung von der Säure oder dem alkalischen Körper gelöst zu werden, und der Wasserstoff entwickelt sich am Kupfer oder Platin und kann durch eine passende Vorrichtung aufgesammelt werden.

Bei der Berührung galvanischer Elemente mit chemischen Agentien, selbst mit feuchter atmosphärischer Luft, tritt die chemische Wirkung allein an dem elektropositiveren Glied des Elementes auf, während das elektronegativere, selbst wenn es für sich eine grosse Affinität zu dem vorhandenen chemischen Agens hat, vollkommen unverändert bleibt. Dieses Verhalten zweier in Berührung stehender Metalle hat der Pharmaceut bei Geschirren von Eisen, Kupfer u. s. w., welche mit einem Ueberzug von Zinn versehen sind, sehr zu beachten, wenn der Zweck der Verzinnung, die in derartigen Gefässen zu behandelnden Flüssigkeiten gegen die Verunreinigung mit Kupfer, Eisen u. s. w. zu schützen, erzielt werden und nicht gerade das Gegentheil stattfinden soll; denn so wie die Verzinnung nicht vollständig ist, besonders wenn von dem eigentlichen Metall des Gefässes Stellen bloss liegen, so wird durch das Hinzukommen irgend eines chemisch wirkenden Agens galvanische Elektricität hervorgerufen und das elektropositivere Metall um so leichter angegriffen und dadurch die in dem Gefäss befindliche Flüssigkeit um so mehr verunreinigt. In anderen Fällen bildet man absichtlich galvanische Elemente, um das eine der in Berührung stehenden Metalle gegen die Zerstörung zu schützen; so werden Eisengefässe gegen das Rosten und andere chemische Einflüsse dadurch geschützt, dass man an ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0091-0

zelnen Stellen das Eisen mit Zink in unmittelbare Berührung bringt, wobei natürlich eine Verunreinigung der in solchen Gefässen befindlichen Flüssigkeiten mit Zink unwesentlich sein muss. Der Beschlag der Seeschiffe mit Kupfer wird gegen die Einwirkung des Meerwassers, welches das Kupfer für sich bald gänzlich zerfressen würde, durch Befestigung mit Nägeln von Zink geschützt; zwar schlagen sich dadurch an dem Kupfer die elektropositiven Bestandtheile des Meerwassers und zwar mitunter in einer solchen Masse nieder, dass dadurch die Segelfähigkeit, d. h. die Bewegung des Schiffes im Wasser wesentlich beeinträchtigt wird, aber das Kupfer bleibt unter dieser Decke vollkommen unverändert.

Elektricität wird ferner durch den Einfluss der Wärme auf zwei mit einander in Berührung stehende Metalle (Thermoelektricität) und durch den schnellen Wechsel der Pole eines Hufeisenmagnetes gegen ein nicht magnetisirtes, hufeisenförmig gebogenes, an beiden Enden mit Kupferdraht überzogenes Stück Eisen (Magneto-Elektricität) erregt.

Von dem Magnetismus.

An einem ziemlich verbreiteten Eisenerz, das aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht und Magneteisenstein heisst, hatten schon die Alten die Eigenschaft beobachtet, dass dasselbe selbst aus einer gewissen Entfernung kleine oder grössere Theile von Eisen anzieht und dass sich diese Eisentheile an zwei entgegengesetzten Punkten des Erzes anhäufen. Späterhin wurde auch die Beobachtung gemacht, dass beim mehrmaligen Streichen einer Eisen- oder Stahlstange in derselben Richtung mit einem der Anziehungspunkte jenes Erzes, diese Stange ebenfalls die Eigenschaft erhält, an beiden Enden Eisentheile aus der Entfernung anzuziehen und festzuhalten, und zugleich die, bei ihrem Aufhängen an dem Mittelpunkt sofort eine bestimmte Richtung anzunehmen und in diese, wenn sie davon abgestossen werden, wieder zurückkehren und zwar stets mit demselben Erfolge, so dass das eine Ende nach Norden, das andere nach Süden zeigt.

Die Kraft, welche diese Erscheinungen veranlasst, wird die magnetische Kraft oder der Magnetismus, und eine mit ihr begabte Eisen- oder Stahlstange ein Magnet oder, wenn sie zur freien Bewegung eingerichtet ist, eine Magnetnadel benannt. Die äussersten Punkte eines Magnetes heissen die magnetischen Pole, und zwar derjenige, der nach Norden zeigt, der Nordpol, und der nach Süden zeigt, der Südpol, und die zwischen beiden Punkten liegende Stelle bildet den magnetischen Aequator. Da jedoch der Magnetismus dieselbe Erscheinung wie die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0092-6
DFG

Elektricität zeigt, nemlich die Abstossung gleichartiger und die Anziehung ungleichartiger Pole und — wie weiter unten folgt — die Erde selbst ein Magnet mit in der Nähe der beiden Erdpole liegenden Polen ist, so ist der deutsche Sprachgebrauch von dem Nord- und Südpol des Magnetes falsch und muss vielmehr, wie auch die Franzosen die Bezeichnung gebrauchen, der Nordpol des Magnetes als Südpol, dagegen unser Südpol als der eigentliche Nordpol betrachtet werden.

Das Verhalten des Magnetismus zum Eisen und Stahl, in welchen der Magnetismus ruht, ist verschieden. An dem Eisen können die beiden Pole leicht getrennt und es kann daher stark vom Magnet angezogen werden, aber der in ihm hervorgerufene Magnetismus ist nur vorübergehend; an dem Stahl hingegen sind die magnetischen Pole nur schwierig zu trennen und er wird daher nur schwach von den stärksten Magneten angezogen, jedoch ist die Trennung dauernd und desshalb wird er leicht selbst zum Magnet. In dem Eisen wird der Magnetismus durch Vertheilung hervorgerufen, so dass ein Stück von jenem an den Nordpol eines Magnetes gebracht an der Berührungsstelle den Südpol, an der entgegengesetzten Stelle den Nordpol zeigt, welcher aber den Magnetismus eines zweiten, dritten u. s. w. Stückes Eisen in derselben Weise zerlegt. Durch eine derartige Anhängung mehrerer Eisenstücke wird die magnetische Kette gebildet, deren einzelne Glieder gegen einander polare Kräfte besitzen, sie aber augenblicklich verlieren, wenn sie nicht mehr der Einwirkung des Magnetes ausgesetzt sind. In dem Stahl hingegen wird der Magnetismus durch Bestreichen mit einem anderen Magnet hervorgerufen; er wird selbst Magnet und behält den Magnetismus nach der Entfernung des Erregers und verliert diese Kraft erst beim Erhitzen. — Durch Vereinigung mehrerer Stahlmagnete erhält man die sog. armirten Magnete mit weit stärkerem Magnetismus, als ein einzelnes Glied besitzt. Haben die einzelnen Stahlmagnete die Form eines Hufeisens, also in dem einen Schenkel Nord-, in dem anderen Südpolarität, und werden die Enden der beiden Schenkel durch ein breites Stück Eisen, durch den sog. magnetischen Anker, verbunden, so wird in diesem einerseits Süd-, anderseits Nordpolarität hervorgerufen und der so beschickte Magnet der gepanzerte oder geschlossene Magnet genannt; er ist nun, wenn der Anker mit einer passenden Vorrichtung versehen ist, im Stande, Lasten bis über das Zehnfache seines eigenen Gewichtes zu tragen.

Neben dem Eisen und Stahl werden nur noch das Kobalt und Nickel, nach einigen Angaben auch das Chrom von dem Magnetismus afficirt und können selbst magnetisch gemacht werden. Während nun der Stahl bei der Rothglühhitze und das Kobalt

sogar erst bei der Weissglühhitze den Magnetismus wieder verliert, findet dieses beim Nickel schon bei der Siedhitze des Quecksilbers statt.

Wird eine in ihrer Mitte wagerecht aufgehängte Stahlnadel mit einem Magnet bestrichen, so verliert sie das Gleichgewicht; sie senkt sich mit dem einen Schenkel der Erde zu. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, dass die Erde selbst ein Magnet ist, also in Folge der einen oder anderen Polarität den entgegengesetzten Pol der magnetisirten Stahlnadel anzieht. Die magnetischen Pole der Erde fallen aber nicht genau mit den eigentlichen Erdpolen zusammen; vielmehr ist der nördliche magnetische Pol etwas südöstlich, der südliche hingegen etwas südwestlich (von uns aus betrachtet) gelegen. Denkt man sich in der von der Magnetnadel angezeigten Richtung eine die Erde umkreisende Linie, so bildet der Kreis den magnetischen Meridian, welcher den durch die Erdpole gehenden Meridian in einem Winkel durchschneidet, der die Abweichung (sog. Declination) der Magnetnadel von den Erdpolen genau angiebt. Die Neigung (oder sog. Inclination) der Magnetnadel, die am magnetischen Aequator gleich 0 ist, muss um so stärker sein, je näher sie den magnetischen Polen der Erde befindlich ist (dem magnetischen Nordpol ist man bereits so nahe gekommen, dass die frei hängende Magnetnadel fast senkrecht zur Erdoberfläche stand). Die magnetischen Erscheinungen an unserer Erde und die Lehren darüber werden als Erdmagnetismus zusammengefasst.

Am merkwürdigsten ist die Wechselwirkung zwischen Elektricität und Magnetismus. Wird ein elektrischer Strom um ein Stück Eisen in vielfachen Windungen geleitet (indem man dieses mit einem durch Seide übersponnenen Kupferdraht, dessen beide Enden mit den Polen eines galvanischen Apparates verbunden sind, umwickelt), so zieht das Eisen andere Eisenstücke aus einer gewissen Entfernung an, lässt sie aber augenblicklich wieder los, so wie der elektrische Strom unterbrochen wird. Hängt man einen schraubenförmig gewundenen Draht in der Mitte so auf, dass er sich um seine Achse drehen kann, und lässt nun Elektricität hindurchströmen, so nimmt er sofort die Richtung der Magnetnadel an und nach jedesmaliger Abstossung stetig wieder ein. In beiden Fällen ist also durch die Elektricität Magnetismus (der in diesem Fall Elektromagnetismus genannt wird) erregt worden. Aus der Intensität der auf diese Weise hervorgerufenen magnetischen Erscheinungen lässt sich rückwärts auf die der Elektricität schliessen. Hierzu dient der Galvanometer oder elektrische Multiplicator, welcher aus einer wagerecht um ihre Achse drehbaren Magnetnadel besteht, die mit einem Ring von mit Seide über-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0094-8

zogenem und vielfach aufgewundenem Kupferdraht umgeben ist. Werden die Enden dieses Kupferdrahtes mit den Polen eines galvanischen Apparates verbunden, so umkreist der elektrische Strom in dem ganzen aufgewundenen Draht die Magnetnadel und diese wird sofort von ihrer normalen Richtung abgelenkt und kann selbst so stark von dem magnetischen Strom afficirt werden, dass sie in eine schnell kreisende Bewegung versetzt wird.

Der Magnetismus kann aber auch elektrische Erscheinungen veranlassen, was, wie bereits am Schluss des Artikels von der Elektricität angedeutet worden ist, dann eintritt, wenn die Pole eines Hufeisenmagnetes rasch hinter einander gegen die Schenkel eines nicht magnetischen, hufeisenförmigen Stückes Eisen gewechselt werden. Es wird dabei in letzterem ein elektrischer Strom erregt, der, wenn es mit einem Draht umwickelt ist, abgeleitet werden kann und alle Erscheinungen eines in Thätigkeit begriffenen galvanischen Apparates zeigt.

Magnete werden nicht allein zum Magnetisiren von Leidenden benutzt, sondern auch von den Apothekern zur Trennung reiner Eisenfeilspäne von Holz und anderen Beimengungen, also auch bei der Prüfung derjenigen Eisenfeilspäne, die medicinisch benutzt werden sollen, in Anwendung gebracht; ja sehr kräftige Magnete dienen dazu, Eisensplitter ohne weitere Gefährdung aus den Augen zu ziehen. Dass die Magnetnadel der Wegweiser auf dem Meere, in Wäldern und Bergwerken ist, ist allbekannt, eben so, dass jetzt der durch zeitweilige Unterbrechung des elektrischen Stromes hervorgerufene und wieder verschwindende Magnetismus als bewegende Kraft zum Anschlagen von Stahlstangen an Glocken für Signale besonders bei der elektrischen Telegraphie benutzt wird. Die Versuche, den Elektromagnetismus als bewegende Kraft für sehr schwere Gegenstände zu verwenden, sind leider noch nicht mit dem Erfolg gekrönt, den man erwartet hat; doch wird auch hier die für die Praxis thätige Wissenschaft noch zum Ziel gelangen. Eben so hoffen wir, dass der allgemein verbreitete Erdmagnetismus uns noch das Mittel gewährt, das reinlichste und kräftigste Heizmaterial (und stärkste Licht) aus dem billigsten Material, nemlich das Wasserstoffgas aus dem Wasser im Grossen darzustellen. Wir wollen die Techniker auf die Schienen der von Süden nach Norden gehenden Eisenbahnen hinweisen, damit sie Versuche anstellen, ob sich hier Erdmagnetismus zeigt und ob dieser durch schickliche Vorrichtungen in Elektricität übergeführt werden könne. Ist jenes der Fall und sind diese ausführbar, so wäre das Problem gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0095-3

Die Arten und Verbindungen der wägbaren Materie.

Chemie.

Es ist bereits in dem Abschnitt über die Affinität der Körper angegeben worden, dass gewisse Arten der Materie etwas Stetiges, d. h. nicht weiter in Bestandtheile Zerlegbares sind, dass dieselben die Grundstoffe der chemischen Elemente genannt werden und dass die Zahl derselben einige über sechzig beträgt, aber sie hiermit noch nicht beschränkt zu sein scheint.

Aus dieser verhältnissmässig sehr kleinen Zahl von chemischen Elementen bestehen entweder allein, oder, und zwar meist und auf die mannichfaltigste Weise unter einander verbunden, alle in, auf und an der Erde vorkommenden Körper. Die Mannichfaltigkeit ihrer Verbindungsweise tritt aber ganz besonders in den chemischen Gebilden der Pflanzen- und Thierwelt hervor, denn hier sind es nur wenige Elemente, nemlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in vielen Fällen auch Stickstoff, aber nur in wenigen noch Phosphor und Schwefel, welche die so grosse Anzahl der sog. organischen Verbindungen constituiren.

Die chemischen Elemente zerfallen nach ihren allgemeinen physischen Eigenschaften in zwei Hauptgruppen. Die Glieder der einen Gruppe sind meist durchsichtig und gar keine oder nur schwache Leiter für Wärme und Elektricität; sie bilden die Nichtmetalle. Die Glieder der zweiten Gruppe sind undurchsichtig und gute Leiter für Wärme und Elektricität; hierher gehören alle Metalle. Vermittlungsglieder beider Gruppen giebt es einige (Tellur, Arsen und Antimon); diese sind zwar als undurchsichtige, stark glänzende, Wärme und Elektricität gut leitende Körper den Metallen anzureihen, haben aber in chemischer Beziehung soviel Analogie mit gewissen Nichtmetallen, dass sie consequenter Weise diesen angereihet werden müssen.

Die Verbindungen der chemischen Elemente unter einander haben im Allgemeinen dreierlei Eigenschaften, die von dem chemischen Verhalten der Verbindungen gegen und unter einander abzuleiten sind.

Eine Klasse von Verbindungen der Elemente bilden die Säuren; diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie, wenn sie in Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit löslich sind, einen sauren Geschmack besitzen, die blaue Farbe des Lackmus, der Veilchen und der Schwertlilien in Roth umändern und diese Eigenschaften verlieren, wenn sie mit einer Verbindung der zweiten Klasse in einem hinreichenden Verhältniss zusammen kommen. Ist aber eine Verbindung der ersten Klasse in Wasser und anderen

indifferenten Flüssigkeiten unlöslich, so kann ihre saure Natur daraus dargethan werden, dass sie bei gewissen Umständen mit löslichen Verbindungen der zweiten Klasse zusammengebracht, deren eigenthümlichen Eigenschaften aufhebt. Im engeren Sinn unterscheidet man je nach dem einen der Bestandtheile einer Säure Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren; jene treten mit den basischen Oxyden (Sauerstoffbasen) als Ganzes zu einer neuen Verbindung zusammen, letztere aber, die Wasserstoffsäuren, bilden mit den basischen Oxyden zwei neue Verbindungen, nemlich es treten das Radical der Säure mit der metallischen Grundlage der Base zu einem Haloidsalz, und der Wasserstoff der ersteren mit dem Sauerstoff der letzteren zu Wasser zusammen (über die Natur der organischen Säuren vergl. m. unter Chemie der zusammengesetzten Radicale und über die der Wasserstoffsäuren S. 101 u. 102).

Die Basen bilden die zweite Klasse der Verbindungen unter den Elementen; sie zeichnen sich, wenn sie in Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit löslich sind, dadurch aus, dass sie einen alkalischen, d. h. der Holzaschenlauge gleichen Geschmack haben, das Blau der Veilchen in Grün, das Gelb der Curcumäwurzel in Braun und das durch Säuren erzeugte Roth von Lackmus wieder in Blau umändern und diese Eigenschaften verlieren, wenn sie in einem hinreichenden Verhältniss mit einer Säure vermischt werden. Die unlöslichen Basen werden ihrer Natur nach dadurch erkannt, dass sie den löslichen Säuren ihre eigenthümlichen Eigenschaften nehmen.

Die dritte Klasse der Verbindungen der Elemente unter einander sind die sog. indifferenten Verbindungen, d. h. solche, die als Ganzes weder den Charakter einer Säure noch den einer Base haben; sie sind ohne theilweise Zersetzung keiner weiteren Verbindung fähig.

Durch die Vereinigung von Säuren und Basen zu einem neuen Ganzen entstehen die Salze, und zwar im Besonderen Amphidsalze (zum Unterschied von den nur aus zwei Elementen bestehenden Haloidsalzen), die, wenn sie die näheren Bestandtheile in einem solchen Verhältniss enthalten, dass in ihnen weder die Eigenschaften einer Base, noch die einer Säure bemerkbar sind, neutrale Salze, wenn hingegen noch saurer Charakter wahrnehmbar ist, saure Salze und endlich, wenn sie noch auf die Geschmacksorgane und Pflanzenfarben den Basen ähnlich wirken, basische Salze genannt werden. Im streng wissenschaftlichen Sinn ist ganz abgesehen von dem Geschmack und der Wirkung auf Pflanzenfarben dasjenige Salz ein neutrales, in welchem auf 1 chem. Antheil (oder Atom) Basis 1 chem. Antheil (oder Atom) Säure oder bei einigen Metalloxyden auf 2 chem. Antheile (oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0097-5

1 Doppelatom) Base 3 chem. Antheile (oder Atome) Säure kommen und in welchen der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basen in allen Salzen stets in demselben Verhältniss steht, (wie z. B. das kohlensaure Natron im neutralen Zustand aus gleichen chem. Antheilen (oder Atomen) Natron und Kohlensäure ($NaO + CO_2$) besteht und trotzdem stark laugenhaft schmeckt und die Pflanzenfarben in der Weise der reinen Basen verändert; so wird ferner das schwefelsaure Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3\,SO_3$) als ein neutrales Salz betrachtet, trotzdem es wie eine Säure auf die Pflanzenfarben wirkt; da aber in dem schwefelsauren Natron ($NaO + SO_3$), das weder eine Eigenschaft der Säuren noch eine der Basen besitzt, sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1 verhält, ganz dasselbe aber auch im schwefelsauren Eisenoxyd der Fall ist, denn $9 : 3 = 3 : 1$, so ist die Annahme von der chemischen Neutralität des schwefelsauren Eisenoxydes ganz folgerecht). Diejenigen Salze nun, welche weniger oder mehr chem. Antheile Basis auf einen chem. Antheil (oder 1 Atom) Säure enthalten, sind nun entweder saure oder basische Salze, ihr Geschmack und ihr Verhalten gegen Pflanzenfarben mag das eine oder das andere sein. Eine Ausnahme hiervon machen die sog. mehrbasischen Säuren, über welche unten in der Chemie der zusammengesetzten Radicale zu vergleichen ist.

Gewisse binäre Verbindungen der Elemente haben in chemischer Beziehung einen doppelten Charakter; sie können nemlich gegen Basen die Rolle einer Säure, gegen Säuren aber die Rolle einer Base spielen. Derartige Oxyde werden amphotere Körper genannt. In dieser Weise verhalten sich Zinkoxyd und Thonerde und es ist bei der Fällung derselben aus ihren Salzen durch Alkalien zu beachten, dass in dem Moment, wo die mit dem Zinkoxyd oder der Thonerde verbunden gewesene Säure vollkommen durch das Alkali gebunden worden ist, durch einen Ueberschuss desselben die Lösung des Zinkoxydes oder der Thonerde wieder beginnt, indem die Verbindungen derselben mit dem Alkali in Wasser löslich sind.

Der Begriff von Säure, Base und Salz ist aus den Sauerstoffverbindungen, an welchen sie eben zuerst studirt worden sind, abgeleitet worden. Später fand man aber, dass auch die Verbindungen der Elemente mit anderen als mit Sauerstoff, z. B. die mit Schwefel, Chlor u. s. w., gegen einander sich wie Basen und Säuren verhalten, d. h. salzartige Verbindungen darstellen können. Man unterscheidet demnach jetzt Schwefel-, Chlor- u. s. w. Säuren und Basen und bei den Verbindungen derselben unter einander Schwefel-, Chlor- u. s. w. Salze. Die Begriffe von Säure und Base, die an und für sich nur relativ sind, so wie der für Salze, welche sowohl

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0098-1

für die Sauerstoffsalze als auch für alle übrigen aus einem basischen und einem sauren zusammengesetzten Körper bestehende unter dem Namen Amphidsalze zusammengefasst werden, sind also jetzt umfassender geworden.

Die Verbindungen zweier Elemente heissen binäre und die mehrerer Elemente, sobald sie etwas Ganzes, nicht aus näheren Bestandtheilen Zusammengesetztes bilden, je nach der Zahl der Elemente ternäre, quaternäre u. s. w. Verbindungen. Alle Verbindungen dieser Art sind solche der ersten Ordnung, die Verbindungen von je zweien dieser solche der zweiten, und die Verbindungen der von je zweien dieser solche der dritten Ordnung. So sind Kali, Thonerde und Schwefelsäure Verbindungen der ersten, schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Thonerde Verbindungen der zweiten, und der Alaun, der aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde zusammengesetzt ist, eine Verbindung der dritten Ordnung. Hiermit hört aber die chemische Differenz gänzlich oder beinahe auf, d. h. die Neigung zur weiteren Verbindung ist beendet und die chemische Thätigkeit hat den Ruhepunkt erreicht.

Früherhin galt der Grundsatz in der Chemie, dass sich nur einfache Stoffe mit einfachen, und zusammengesetzte Körper mit ähnlich zusammengesetzten verbinden können. Eben so machte man je nach der Abstammung der chemischen Verbindungen, ob sie aus dem Mineralreich, der unorganischen Welt, oder aus dem Pflanzen- oder Thierreich, der organischen Welt, abzuleiten sind, einen Unterschied zwischen unorganischen und organischen Verbindungen und reihte jene der sog. unorganischen, diese der organischen Chemie, welche letztere wiederum in Pflanzenchemie (Phytochemie) und Thierchemie (Zoochemie) getrennt wurde, unter. In unserer Zeit aber, wo man von der Betrachtung der einfacheren zu der der zusammengesetzteren Verbindungen überging und fand, dass manche der letzteren gewisse Elemente in einer Art vereinigt enthalten, die sie fähig macht, unzertrennt sich mit wirklichen Elementen verbinden zu können, mit anderen Worten selbst als zusammengesetzte Körper die Rolle eines chemischen Elementes zu spielen, hat man die Wissenschaft in die Chemie der einfachen Radicale und in die Chemie der zusammengesetzten Radicale geschieden und jener die unorganischen Verbindungen untergeordnet, während die Chemie der zusammengesetzten Radicale mit wenigen Ausnahmen solche Verbindungen umfasst, die im Pflanzen- oder Thierreich fertig gebildet oder auf dem Wege der Kunst aus Pflanzen- oder Thierkörpern erzeugt werden oder aber aus unorganischen Verbindungen in besonderer Weise, jedoch den Pflanzen- und Thierstoffen analog zusammengesetzt, entstehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0099-9

Chemie der einfachen Radicale.

Unorganische Chemie.

Die Chemie der einfachen Radicale umfasst die Betrachtung der chemischen Elemente und deren Verbindungen, insofern diese letzteren nicht selbst der Art sind, dass sie sich — als Radicale — mit einfachen Körpern verbinden. Da alle chemischen Elemente, gewöhnlich aber mit anderen verbunden, im Mineralreich vorkommen, so lässt sich diese wissenschaftliche Abtheilung auch als Mineralchemie bezeichnen.

Die chemischen Elemente zerfallen, wie bereits angeführt, in Betracht ihres physischen Verhaltens gegen Licht, Wärme und Elektricität in zwei Hauptgruppen, in Nichtmetalle und in Metalle, die aber auch in chemischer Beziehung einen so grossen Gegensatz bilden, dass sie desshalb stets getrennt von einander betrachtet werden. In der Regel beginnt die chemische Erörterung mit den nicht metallischen Elementen, weil sie nicht allein bei der Einwirkung auf die Metalle, sondern auch bei der auf die meisten Verbindungen unorganischer und organischer Natur die auffallendsten Erscheinungen veranlassen.

Die Glieder der beiden Hauptgruppen der chemischen Elemente lassen sich sowohl nach besonderen physischen als auch nach eigenthümlichen chemischen Eigenschaften in mehrere Ordnungen reihen und mehrere solcher aus drei Gliedern bestehende Ordnungen, sog. chemische Triaden, bieten neben den eigenthümlichen chemischen Eigenschaften der Gruppe noch zu höchst merkwürdigen Betrachtungen Anlass.

A. Die Nichtmetalle.

Hierher gehören: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel, Selen, Phosphor, Bor und Kiesel, so wie Tellur, Arsen und Antimon, die zwar in physischer Beziehung der Metallreihe angehören, aber nach chemischen Verhältnissen vollkommene Analoga vom Schwefel und Selen (nemlich das Tellur) oder vom Phosphor (nemlich Arsen und Antimon) sind.

Die Nichtmetalle lassen sich in Betracht ihres Aggregatzustandes und nach ihrem Verhalten gegen Wärme in vier Gruppen theilen, nemlich:

1) In beständig gasförmige Nichtmetalle; diese können weder durch den stärksten Druck noch bei der niedrigsten von uns zu erzielenden Temperatur in eine andere Form übergeführt werden. Nichtmetalle dieser Art sind Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Fluor?).

2) In leicht vergasbare Nichtmetalle; diese sind ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0100-6

weder schon bei gewöhnlicher Temperatur luftförmig oder können in diesen Zustand bei einer nicht + 150° übersteigenden Erhitzung übergeführt werden. Von dieser Beschaffenheit sind Chlor, Brom und Iod (Fluor?).

3) In feste, aber schmelzbare und flüchtige Nichtmetalle; diese sind bei stärkerer oder schwächerer Temperatur schmelzbar und bei über den Schmelzpunkt gesteigerter Hitze flüchtig. Hierher gehören Schwefel, Selen und Phosphor, so wie auch Tellur, Antimon und das ohne vorher zu schmelzen sich verflüchtigende Arsen aus der Metallreihe.

4) In feste, aber unschmelzbare und feuerbeständige Nichtmetalle; diese sind bei keiner von uns zu erzielenden Hitze schmelzbar oder flüchtig. Zu dieser Gruppe gehören Kohlenstoff, Bor und Kiesel (ersterer soll jedoch bei den höchsten Hitzgraden flüchtig sein).

Nach dem chemischen Verhalten zerfallen die Nichtmetalle in zwei Hauptgruppen, nemlich:

1) In wirkliche Nichtmetalle oder Ametalle; sie werden auch, da sie sich mit allen übrigen Elementen gewöhnlich unmittelbar und mit Feuererscheinung verbinden können, Zünder oder wegen ihres dem Sauerstoff analogen Verhaltens Oxygenoide benannt. Sie bilden zwei Abtheilungen, nemlich:

a. Säuren- und basenerzeugende Ametalle; sie können nemlich durch die Verbindung mit anderen Elementen sowohl Säuren, als Basen erzeugen. Je nachdem sie selbst die Rolle der Grundlage einer Säure übernehmen können oder nicht, sind zu unterscheiden

α. Nicht säuerungsfähige Ametalle, wohin der Sauersfoff, vielleicht aber auch das Fluor gehört, und

β. Säuren erzeugende und selbst säuerungsfähige Ametalle; hierher sind der Schwefel, das Selen und das Tellur zu rechnen. Da die Glieder dieser Unterabtheilung das acide Radical der sog. Kiese darstellen, so sind sie auch die Kieszeuger oder Thioide (von θειώδης, schwefelartig) benannt worden.

b. Salze erzeugende Ametalle; sie bilden nemlich mit den Metallen salzähnliche Verbindungen und die Glieder dieser Abtheilung, das Chlor, Brom und Iod, zu denen noch, so weit wir seine chemischen Eigenschaften kennen, das Fluor zu rechnen ist, werden desshalb die Salzzeuger oder Salzbilder, Haloide (von ἅλς, Salz, richtiger Halogene) benannt.

2) In metallähnliche Elemente oder Metalloide, indem sie darin etwas Metallähnliches haben, dass bei den Verbindungen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0101-2

derselben mit den eigentlichen Metallen in der Regel die Eigenschaften der Letzteren nicht sehr verändert werden, d. h. jene Verbindungen behalten in der Regel ein metallartiges Ansehen wie die Verbindungen der Metalle unter einander. Da sich die Glieder dieser Hauptgruppe mit denen der ersten bei der unmittelbaren Berührung unter Feuererscheinung verbinden, d. h. sich entzünden oder brennbar sind, so werden sie auch Brenner genannt. Nach ihrem hauptsächlichsten Vorkommen betrachtet, zerfallen sie

a. in Organogene, da sie und meist mit Sauerstoff verbunden die Grundlage der organischen Verbindungen bilden; hierher gehören der Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; und

b. in Oryktogene, welche mit Ausnahme des Phosphors, der auch ein Bestandtheil einiger organischer Gebilde ist, nur im Mineralreich enthalten sind. Sie zerfallen selbst wieder in zwei Unterabtheilungen; nemlich

α. in solche, welche in der Regel nur als binäre Metallverbindungen, die aber auch mit analogen anderen zusammengesetztere bilden können, im Mineralreich vorkommen und vorzugsweise in den sog. Erzen enthalten sind, wesshalb sie auch Erzzeuger, Boloide oder (richtiger) Bologene (von βῶλος, das Erz) benannt werden; zu ihnen gehören Phosphor, Arsen und Antimon; und

β. in solche, die sich im Mineralreich nur mit Sauerstoff verbunden als reine Oxyde oder, da diese saurer Beschaffenheit sind, mit basischen Oxyden vereinigt vorfinden. Da sowohl jene Oxyde im reinsten und dichtesten Zustand stets, ihre Verbindungen mit anderen basischen Oxyden aber sehr häufig glasartiger Beschaffenheit, ja sie sogar Bestandtheile unserer Glasarten sind, so werden sie Glaszeuger, Hyaloide oder (richtiger) Hyalogene (von ὕαλος, Glas) benannt.

Bei der weiteren Betrachtung der Unterabtheilungen stellt es sich heraus, dass in den meisten Fällen die drei Glieder derselben nicht allein wegen des ihre Gruppirung betreffenden angegebenen Verhaltens, sondern auch wegen anderer chemischer und physischer Verhältnisse zusammengestellt werden müssen. Im Nachstehenden ist die angegebene chemische Gruppirung beibehalten worden; in der zweiten Abtheilung hingegen, in der pharmaceutischen Chemie, sind unmittelbar nach dem Sauerstoff die Organogene eingereihet worden, weil sie als so allgemein verbreitete und für sich, besonders aber in ihren Verbindungen für den Pharmaceuten höchst wichtige Elemente diese Stelle beanspruchen. Um Wiederholungen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0102-7

zu vermeiden, ist bei der rein wissenschaftlichen Erörterung der Elemente, wenn dieselben Gegenstände der pharmaceutischen Chemie sind, wegen des Vorkommens und ihrer Eigenschaften auf die zweite Abtheilung verwiesen worden.

1) Wirkliche Nichtmetalle oder Ametalle.

a) Säuren und Basen erzeugende Ametalle.

α. Nicht säuerungsfähige Ametalle.

Sauerstoff. 0 = 8,0 oder 100,0.
(vergl. zweite Abtheilung.)

Dieses Element verbindet sich theils unmittelbar, theils mittelbar mit allen übrigen einfachen (nur das Fluor ausgenommen) und vielen zusammengesetzten Körpern, wobei, wenn die chemische Durchdringung rasch von Statten geht, immer Wärme und häufig auch Licht entwickelt, d. h. eine Feuererscheinung veranlasst wird. Der Act dieser Verbindung des Sauerstoffes mit anderen Elementen und zusammengesetzten Körpern heisst im Allgemeinen die Oxydation, im Besonderen die Verbrennung, wenn er rasch und unter Feuerentwicklung an brennbaren Nichtmetallen und an aus solchen zusammengesetzten (wie z. B. organischen) Körpern, oder Verkalkung, wenn er an Metallen stattfindet. Ist der Act der Verbindung sehr langsam und ohne unser Zuthun im Gang, so wird er an den Metallen das Rosten, an den organischen Verbindungen das Verwesen genannt.

Die Producte der Einwirkung des Sauerstoffes auf andere Elemente heissen Oxyde, bei den Metallen wohl auch Sauerstoffmetalle, um zugleich die Zusammensetzung in Deutsch auszudrücken, oder Kalke oder auch, wenn sich die Einwirkung des Sauerstoffes nicht auf das ganze Metall erstreckt hat, Aschen. Die Oxyde selbst können dreierlei chemischen Charakter haben, nemlich von saurer, basischer oder indifferenter Beschaffenheit sein und erhalten hiernach verschiedene Bezeichnungen.

Die sauren Oxyde oder die Sauerstoffsäuren entstehen aus sämmtlichen nicht metallischen Elementen (Fluor ausgenommen), aus verschiedenen Metallen und mehreren zusammengesetzten Körpern. Da die meisten nicht metallischen Elemente und selbst auch einige Metalle verschiedene saure Oxyde bilden, so wird die Bezeichnung des mächtigsten derselben, das auch in der Regel die grösste Sauerstoffmenge enthält, einfach durch Anhängung der Sylbe „säure“ an den Namen des Elementes, aus dem es erzeugt worden, gebildet, z. B. Schwefelsäure, Chlorsäure, Mangansäure u. s. w. Dasjenige saure Oxyd, welches weniger Sauerstoff ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0103-3

hält, wird in gleicher Weise bezeichnet, nur dass der Name des gesäuerten Elementes die adjective Endung „ig“ erhält, z. B. Schwefeligsäure, Chlorigsäure. Bildet nun das Element auch ein saures Oxyd mit noch weniger Sauerstoff, so wird dem so gebildeten Adjectiv noch die Silbe „Unter“ vorgesetzt, z. B. Unterschwefeligsäure, Unterchlorigsäure. Dasjenige saure Oxyd, welches mehr Sauerstoff als die mächtigste Säure desselben Elementes enthält, wird dadurch bezeichnet, dass man dem Namen der mächtigsten Säure die Silbe „Ueber“ vorsetzt, z. B. Ueberchlorsäure, Uebermangansäure. Sowohl die Säuren eines und desselben Elementes, als auch die eines anderen Elementes können sich in einigen Fällen mit einander verbinden und heissen dann Doppelsäuren, wie die salpetrige Salpetersäure (auch Untersalpetersäure benannt), die schwefelsaure Molybdänsäure u. s. w.; diese Doppelsäuren sind jedoch in der Regel nicht sehr beständiger Natur, d. h. leicht zersetzbar.

Die basischen Oxyde oder die Sauerstoffbasen entstehen nur aus Metallen und auch hier können aus einem Element mehrere, selten jedoch über zwei gebildet werden. Bildet ein Metall mit dem Sauerstoff nur eine basische Verbindung, so wird diese Oxyd benannt; dieselbe Bezeichnung hat diejenige Verbindungsstufe eines Metalles, das zwei basische Oxyde bilden kann, welche die grösste Menge Sauerstoff enthält, während diejenige mit einem geringeren Sauerstoffgehalt Oxydul genannt wird, z. B. Eisenoxyd und Eisenoxydul. Mehrere basische Oxyde eines und desselben Metalles oder zweier Metalle verbinden sich mit einander zu sog. Doppelbasen, wie z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Chromoxyd mit Eisenoxydul u. s. w.; man kann jedoch diese Doppelbasen auch als Sauerstoffsalze betrachten, in denen das eine des an und für sich basischen Oxydes die Rolle einer Säure übernimmt. Man kennt selbst einige Sauerstoffsalze, in welchen sowohl die Base, so wie auch die Sauerstoffsäure ein und dasselbe Metall zum Radical haben, wie z. B. wolframsaure Wolframoxyd (WO_2, WO_3) und das chromsaure Chromoxyd (Cr_2O_3, $3\,CrO_3$). Da aber der Sauerstoff nicht allein Säuren, sondern auch Basen bilden kann, so ist seine Bezeichnung, die durch alle Sprachen hindurch gegangen ist, eine falsche oder wenigstens eine einseitige, denn mit demselben Recht könnte man ihn auch Basenstoff, *Alkaligenum*, benennen.

Durch die Vereinigung einer Sauerstoffsäure mit einer Sauerstoffbase werden die Sauerstoffsalze gebildet, die entweder neutral, sauer oder basisch sind (vergl. hierüber S. 85 und über amphotere Oxyde, d. h. über solche, die in dem einen Fall

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0104-9

die Rolle einer Säure, in dem anderen die einer Base spielen können, S. 86). *)

Die indifferenten Oxyde entstehen aus einigen nicht metallischen und vielen metallischen Stoffen und haben die Bezeichnung desshalb, weil sie sich entweder nicht als Ganzes, wie die indifferenten Oxyde der Metalle, mit anderen Oxyden verbinden können oder zwar als Ganzes, wie die indifferenten Oxyde der nichtmetallischen Stoffe, sich mit einer Sauerstoffsäure vereinigen, aber in dieser Verbindung durchaus nicht den Charakter einer Sauerstoffbase zeigen, also auch kein eigentliches Sauerstoffsalz bilden. Bei der Bezeichnung der indifferenten Metalloxyde gilt der Grundsatz, dass die Endsilben Oxyd oder Oxydul, je nachdem nun jene weniger oder mehr Sauerstoff als die betreffende Sauerstoffbase enthält, das Wort *sub* oder *super* vorgesetzt wird, wie z. B. Eisensuboxydul, Mangansuperoxyd u. s. w. Wenn derartige Oxyde bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren ja angegriffen werden und in eine Verbindung eingehen, so geschieht dieses nur in Folge einer Zersetzung, indem nemlich entweder dasjenige *plus* von Metall, welches in dem Eisensuboxydul mehr als ein Eisenoxydul oder diejenige Menge Sauerstoff, die im Mangansuperoxyd mehr als im Manganoxydul enthalten ist, abgestossen wird.

Das auffallendste Beispiel für die Mannichfaltigkeit der Verbindungsweise und des Charakters der Sauerstoffverbindungen eines Metalles zeigen die Oxyde des Mangans, denn hier sind:

1) basische Oxyde:

das Manganoxydul $= MnO$, und Manganoxyd $= Mn_2O_3$;

2) saure Oxyde:

die Mangansäure $= MnO_3$, und Uebermangansäure $= Mn_2O_7$;

3) Doppelbase:

das Manganoxydoxydul $= Mn_2O_3 + MnO = Mn_3O_4$;

4) Indifferentes Oxyd:

das Mangansuperoxyd $= MnO_2$;

also nach den Sauerstoffquantitäten geordnet: MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3 und Mn_2O_7.

Der Sauerstoff ist dasjenige Element, das an und auf unserer Erde in fortwährender Thätigkeit begriffen ist und darin von keinem anderen Element übertroffen wird. Desshalb hat man auch bei der Aufstellung der Verhältnisszahlen oder Atomengewichte sein Aequivalent als Einheit oder, da mehrere andere Elemente eine

*) Anmerk. Wir würden die Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen, und Sauerstoffsalze analog den entsprechenden Verbindungen der übrigen Nichtmetalle Oxysäuren, Oxybasen und Oxysalze nennen, wenn nicht dadurch Tautologie und Widerspruch veranlasst würden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0105-4

grössere Sättigungscapacität besitzen, d. h. in geringeren Gewichtsmassen sich mit anderen Elementen verbinden und ihre Verhältnisszahlen oder Atomengewichte in Brüchen ausgedrückt werden müssten, die Verhältnisszahl des Sauerstoffes zu 10,0 oder zu 100,0 angenommen, mit welcher letzteren Zahl wir sie hier neben der der Wasserstoffreihe aufführen. Jene stete Thätigkeit des Sauerstoffes zeigt sich besonders in dem Lebensprocess der Thiere und in der Verwesung der dem lebenden Organismus entzogenen Pflanzen- und Thiertheile. Der Verlust, welchen unsere atmosphärische Luft durch jene beiden Processe an Sauerstoff erleidet, wird dadurch ausgeglichen, dass das Product dieser beiden Processe, die Kohlensäure (nebst Wasser), in dem Vegetationsact der Pflanzen aufgesaugt und unter Assimilation des Kohlenstoffes der Sauerstoff wieder abgeschieden wird.

Anhang zum Sauerstoff.

Unter dem Namen Ozon wurde zuerst von Schönbein eine Materie beschrieben, die nichts Anderes ist, als Sauerstoff in einem höheren Grad der chemischen Activität oder Sauerstoff im *statu nascenti*, d. h. die Erscheinungen, die durch das Ozon veranlasst werden, verhalten sich zu denen des gewöhnlichen Sauerstoffes, wie die des im Moment seines Freiwerdens wirkenden Sauerstoffes zu denen des bereits isolirten Sauerstoffes. Das Ozon lässt sich, mit anderen Worten gesagt, als die active Modification des Sauerstoffes betrachten und die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffes in Ozon wird durch die Reibungs- und Contactelektricität (durch Blitz, elektrische Funken und bei galvanischer Wasserzersetzung), beim Schütteln leicht oxydirbarer Körper mit atmosphärischer Luft besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und in verschiedenen anderen Fällen veranlasst. Es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Sauerstoff durch seinen eigenthümlich scharfen, die Nasenschleimhäute stark reizenden Geruch und durch die auffallenden Oxydationswirkungen, so z. B. dadurch, dass es Stickstoff in Salpetersäure, Silber und Blei in Superoxyde verwandelt, was der gewöhnliche Sauerstoff unmittelbar nicht vermag; durch Glühen geht es in diesen über.

β. Säuren erzeugende und selbst säuerungsfähige Ametalle.

Schwefel: Selen: Tellur.

S = 16,0 od. 200,00. Se = 40,0 od. 500,00. Te = 64,00 od. 800,00.

Diese drei Elemente bilden, obgleich das Tellur nach den allgemeinen Eigenschaften (nemlich nach Undurchsichtigkeit, Metallglanz und Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität) den Metallen beizureihen ist, doch in Betracht des specifischen Gewichtes, ihrer Sättigungscapacität gegen andere Elemente, d. h. ihres Mischungs-

oder Atomengewichtes und ihrer Affinitätsintensität eine Gruppe, in der ein und dasselbe Glied, das Selen, stets die Mitte zwischen den beiden anderen behauptet und die aus der Gesammtsumme der Zahlen der beiden äussersten Glieder durch Division mit 2 erhaltene Zahl mehr oder weniger genau die Zahl der durch das Experiment gefundenen des mittelsten Gliedes ausdrückt, denn

	Specif. Gewicht,	Mischungsgew.,	Affinitätsintensität.
bei Schwefel gefunden =	2,04	16,0	3
„ Tellur „	6,26	64,0	1
	8,30	80,0	4
dividirt durch 2, also			
für Selen berechnet	4,15	40,0	2
und dafür gefunden	4,28	40,0	2

Die Differenz der berechneten und gefundenen Zahlen für das spec. Gewicht des Selens ist aber so unbedeutend, dass sie gewiss nur als Beobachtungsfehler anzusehen ist. Endlich in Beziehung auf die Art der Verbindung mit anderen Elementen bilden die Kieszeuger unter einander so analoge Verhältnisse, dass wenn man die wichtigsten Verbindungsverhältnisse des einen studirt hat, auch die der anderen kennen lernt; so sind z. B. analoge Verbindungen

a) mit Sauerstoff

Unterschwefeligsäure = S_2O_2, Selenoxyd = SeO und Telluroxyd = TeO?,
Schwefeligsäure = SO_2, Selenigsäure = SeO_2 und Tellurigsäure = TeO_2, u.
Schwefelsäure = SO_3, Selensäure = SeO_3 und Tellursäure = TeO_3;

b) mit Wasserstoff

Schwefelwasserstoff = SH, Selenwasserstoff = SeH und Tellurwasserstoff = TeH;

c) mit Metallen, z. B. mit Kalium

Schwefelkalium = KS, Selenkalium = KSe und Tellurkalium = KTe.

Der Schwefel, das Selen und das Tellur finden sich hauptsächlich in denjenigen Mineralien, welche Kiese bezeichnet werden, und desshalb werden jene selbst die Kieszeuger oder Thioide benannt. Ihre Wasserstoffverbindungen sind schwach saurer Beschaffenheit und gehören zu den sog. Wasserstoffsäuren, worüber beim Wasserstoff (S. 101 und 102) zu vergleichen ist.

Schwefel (vergl. zweite Abth.)

Der Schwefel verbindet sich mit allen übrigen nicht metallischen Elementen und mit sämmtlichen Metallen theils unmittelbar und dann unter Feuererscheinung, theils auf indirectem Weg. Die Verbindungen mit Sauerstoff sind sämmtlich saurer Beschaffenheit und stellen ausser den drei eben genannten, der Unterschwefeligsäure, Schwefeligsäure und Schwefelsäure, noch die

Trithionsäure = S_3O_5, die Tetrathionsäure = S_4O_5, die Pentathionsäure = S_5O_5 und die Unterschwefelsäure = S_2O_5 dar. Die Verbindungen des Schwefels mit den übrigen Elementen heissen im Allgemeinen Sulphide, bei den Metallen auch Schwefelmetalle. Fast stets in denselben Mischungsverhältnissen, in welchen der Sauerstoff mit einem Element zusammen tritt, verbindet sich der Schwefel ebenfalls mit demselben Element. Die verschiedenen Schwefelungsstufen eines und desselben Elementes erhalten dann besondere Bezeichnungen, die wie die Sauerstoffverbindungen desselben Elementes entweder unter sich die Rolle einer Base oder einer Säure spielen, desshalb Schwefelbasen oder Schwefelsäuren (Sulphobasen oder Sulphosäuren) im Allgemeinen genannt werden und mit einander verbunden die Schwefelsalze (Sulphosalze) darstellen, oder indifferenter Beschaffenheit sind. Die den Sauerstoffbasen entsprechenden Schwefelbasen, die nur den Metallen angehören, werden dem basischen Oxydul oder Oxyd entsprechend Sulphurüre oder Sulphurete, die Sulphosäuren hingegen Sulphide, wenn sie den vollkommenen Sauerstoffsäuren entsprechen, oder Sulphüre, wenn sie den unvollkommenen Sauerstoffsäuren analog sind, benannt. Diese sauren Schwefelverbindungen entstehen wie die Sauerstoffsäuren sowohl aus nicht metallischen Elementen als auch aus Metallen.

Selen.

Dieses Ametall findet sich nur sehr sparsam in dem Mineralreich, und zwar entweder mit Schwefel (und desshalb eine häufige Verunreinigung desselben und der aus ihm bereiteten Schwefelsäure und anderer Präparate) oder mit Metallen verbunden und Schwefel- oder Tellurmetalle begleitend. Das Selen hat zwei allotropische Zustände; der eine Zustand tritt auf, wenn man das über 100° geschmolzene Selen erkalten lässt, wo es bei 50° zu einer amorphen Masse erstarrt, die im compacten Zustand spröde, metallglänzend und bleigrau, zerrieben aber ziegelroth ist, negativ idioelektrisch und ein schlechter Leiter der Wärme ist, ein spec. Gewicht von 4,28 und eine spec. Wärme von 0,0837 zeigt und über 100° schmelzbar ist. Wird es längere Zeit bei 125° erhitzt, so steigt seine Temperatur beträchtlich und es geht nun in den körnig krystallinischen Zustand über, in welcher Form das Selen, ohne vorher zu erweichen, erst bei 217° schmilzt, ein spec. Gewicht von 4,80 hat und ein guter Leiter der Elektricität ist. In beiden Zuständen ist das Selen ohne Geruch und Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether nicht, wohl aber in fetten Oelen und mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich; bei 700° kommt es erst ins Kochen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0108-1
DFG

Das Selen verbindet sich im Allgemeinen wie der Schwefel mit den übrigen Elementen. An der atmosphärischen Luft erhitzt verbrennt es zu Selenoxyd = SeO, das indifferent ist, in Sauerstoffgas aber erhitzt zu Selenigsäure = SeO_2, die durch Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln in Selensäure = SeO_3 übergeht (andere Oxydationsstufen, wie beim Schwefel, sind unbekannt). Die Verbindungen des Selens mit den übrigen Elementen sind den Schwefelverbindungen analog und heissen im Allgemeinen Selenide, bei den Metallen auch Selenmetalle. Die Selenverbindungen sind theils basischer, theils saurer Natur, also Selenobasen und Selenosäuren, und bilden mit einander verbunden die Selenosalze; die Basen werden Selenurüre und Selenurete, die Säuren Selenüre und Selenide benannt.

Das Vorkommen des Selens im Schwefel und den daraus verfertigten Präparaten ist leicht nachzuweisen. Aus den festen unlöslichen Schwefelpräparaten scheidet man es durch Vermischen mit Salmiak und Erhitzen in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, aus den in Wasser gelösten Schwefelverbindungen durch Vermischen mit Schwefeligsäure; bei Anwesenheit von Selen erhält man im ersten Fall ein rothes Sublimat, im letzten Fall einen rothen Absatz. Dieser Niederschlag oder das Sublimat isolirt und an der atmosphärischen Luft erhitzt verbrennt zu Selenigsäure, deren Bildung mit der Entwicklung des Geruches nach im thierischen Verdauungsprocess begriffenen Meerrettig verbunden ist.

Tellur.

Dieses gewöhnlich den Metallen untergereihete Element findet sich theils gediegen, d. h. ungebunden, theils mit Wismuth, Blei, Silber, Gold und Schwefelmetallen verbunden, so im Tellurbleierz (PbTe), Tellursilbererz (AgTe), Tellurwismutherz (Bi_2S_3, 2 Bi_2Te_3), Schrifterz (AgTe, 3 $AuTe_3$), Weisstellurerz (AgTe, 2 Au_2Te, 3 PbTe), Blättererz (PbTe, $AuTe_3$ + SbS_3, 9 PbS), auch oxydirt als Tellurigsäure. Es ist silberweiss, metallglänzend, in Nadeln und Rhomboëdern krystallisirbar, von blättrigem Gefüge, spröde und pulverisirbar, von 6,24 spec. Gewicht und 0,0515 spec. Wärme, leicht schmelzbar und in gelben Dämpfen flüchtig, ein schlechter Leiter der Elektricität, ohne Geruch und Geschmack und ohne Oxydation in concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich.

Das Tellur verbindet sich mit den meisten nicht metallischen Elementen (Stickstoff und Kohlenstoff ausgenommen) und mit allen Metallen. Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft verbrennt es zu Tellurigsäure = TeO_2, die durch stark oxydirend

wirkende Mittel in Tellursäure = TeO_3 übergeht; eine der Unterschwefeligsäure oder dem Selenoxyd analoge Verbindung (TeO) ist noch unbekannt. Die Verbindungen des Tellurs mit den übrigen Elementen heissen Telluride, bei den Metallen auch Tellurmetalle, und werden, da sie sich gegenseitig wie Basen und Säuren verhalten, als Tellurobasen (Tellururüre und Tellurete) und Tellurosäuren (Tellurüre und Telluride), die mit einander verbunden die Tellurosalze darstellen, unterschieden.

Die Tellurigsäure, welche sich auch mit Säuren zu Salzen verbinden kann, und die Tellursäure bilden jede zwei in der Form und in den Löslichkeitsverhältnissen verschiedene Modificationen, die bei der letzteren auch in die Salze übergehen.

b) Salze erzeugende Ametalle.

Chlor. Brom. Iod.

Cl = 35,5 oder 443,75. Br = 80,0 od. 1000,0. I = 127,0 od. 1587,5.

Die Glieder dieser Gruppe bieten dieselbe Betrachtungsweise wie die der vorigen dar und haben noch ausserdem das Eigenthümliche, dass sie niemals frei, sondern nur gebunden vorkommen, ihre Verbindungen sich aber fast stets unter einander begleiten, so dass man in der Regel auch die beiden anderen Glieder finden wird, wenn man in einer natürlichen Verbindung das eine Glied, namentlich Chlor aufgefunden hat. Auch in Bezug auf den Aggregatzustand dieser Ametalle bei gewöhnlicher Temperatur herrscht die Trias, denn während die in jeder anderen Beziehung die äussersten Factoren dieser Gruppe bildenden Glieder gasformig (Chlor) oder fest (Iod) sind, behauptet das Brom den dazwischen liegenden Aggregatzustand, nemlich die flüssige Beschaffenheit. Die Zusammenstellung dieser Elemente nach dem spec. Gewicht in der luftförmigen Beschaffenheit, der Sättigungscapacität und Affinitätsintensität ergiebt folgendes Bild:

	Specif. Gewicht,	Mischungsgew.,	Affinitätsintensität.
bei Chlor gefunden	35,60	35,5	3
„ Iodgas „	126,57	127,0	1
	162,17	162,5	4
dividirt durch 2, also			
für Bromgas berechnet	81,08	81,25	2
gefunden	80,5	80,00	2

Auch die Verbindungsverhältnisse dieser drei Ametalle gegen die übrigen Elemente sind in der Regel ganz dieselben, wie z. B. analoge Verbindungen sind:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0110-2

a) mit Sauerstoff:

Unterchlorigsäure	$= ClO$,	Unterbromigsäure	?	Unteriodigsäure	?
Chlorigsäure	$= ClO_3$,	?		?	
Chlorsäure	$= ClO_5$,	Bromsäure	$= BrO_5$,	Iodsäure	$= IO_5$,
Ueberchlorsäure	$= ClO_7$,	?		Ueberiodsäure	$= IO_7$;

b) mit Wasserstoff:

Chlorwasserstoff	$= ClH$,	Bromwasserstoff	$= BrH$,	Iodwasserstoff	$= IH$,
Hydrochlorigsäure	$= Cl_2H$,	Hydrobromigsäure	$= Br_2H$,	Hydroiodigsäure	$= I_2H$;

c) mit Metallen z. B. mit Eisen:

Eisenchlorür	$= FeCl$,	Eisenbromür	$= FeBr$,	Eisenjodür	$= FeI$,
Eisenchlorid	$= Fe_2Cl_3$,	Eisenbromid	$= Fe_2Br_3$	und Eisenjodid	$= Fe_2I_3$.

Das Chlor, Brom und Iod (über deren Gewinnungsweise, Eigenschaften und Vorkommen auf die zweite Abtheilung verwiesen wird) verbinden sich mit allen übrigen Elementen und zwar, namentlich das Chlor, in einigen Fällen, wie mit Wasserstoff oder Antimon, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärme- und Lichtentwicklung. Die Verbindungen heissen im Allgemeinen Chloride, Bromide oder Iodide, die mit den Metallen auch Chlor-, Brom- oder Iod-Metalle, besitzen einen entgegengesetzten chemischen Charakter, dem zu Folge sie sich zu Chloro-, Bromo- oder Iodosalzen vereinigen können, und heissen demnach Chloro-, Bromo- oder Iodo-Basen, die nur aus Metallen entstehen können, und Chloro-, Bromo- oder Iodo-Säuren; die Zusammensetzung dieser Basen oder Säuren zeigt in der Regel eine vollkommene Analogie mit der der Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren, unterscheiden sich aber von denselben in ihrem Verhalten zu Wasser, denn während sich die Sauerstoffsäuren der Ametalle in Wasser ohne Veränderung lösen, wenn sie darin löslich sind, erleiden die analogen Verbindungen des Chlors, Broms und Iods eine Umänderung, und während die Oxyde der Erdmetalle und der schweren Metalle in Wasser vollkommen unlöslich sind, lösen sich die entsprechenden Verbindungen derselben Metalle mit Chlor, Brom oder Iod meist und in der Regel leicht in Wasser. Endlich haben die meisten der in Wasser löslichen Chlor-, Brom- oder Iodmetalle die Eigenschaft, aus diesen Lösungen zu krystallisiren und besitzen einen mehr oder minder salzigen Geschmack, verhalten sich also den löslichen Sauerstoffsalzen ähnlich, wesshalb eben ihre aciden Elemente Salzzeuger oder Salzbilder und ihre Verbindungen mit den Metallen Haloidsalze, zum Unterschied von den stets aus wenigstens drei Elementen bestehenden gewöhnlichen Salzen (Amphidsalzen), benannt werden.

In Betreff der näheren Bezeichnung der Chlor-, Brom- und Iodverbindungen nach ihrer basischen oder sauren Natur ist bis jetzt keine feste Bestimmung getroffen. Man benennt zwar die

Verbindungen mit dem Maximum an Chlor, Brom oder Iod den Oxyden analog Choride, Bromide oder Iodide und wohl auch Superchloride, Superbromide und Superiodide, und die, welche den Oxydulen sind, analog Chlorüre, Bromüre und Iodüre, wohl auch in einigen Fällen Superchlorüre, Superbromüre oder Superiodüre, will aber nur hiermit die Verschiedenheit der Zusammensetzung ausdrücken und näher bezeichnen. Wir erlauben uns in Betreff der Bezeichnung der Chloro-, Bromo- und Iodobasen die Namen Chlorurüre, Bromurüre und Iodurüre, insofern sie den basischen Oxydulen analog sind, und Chlorurete, Bromurete und Iodurete, insofern sie den basischen Oxyden entsprechen, vorzuschlagen und für die Chloro-, Bromo- und Iodosäuren die gewöhnlich gebräuchlichen Namen Chlorüre, Bromüre und Iodüre, wenn sie in der Zusammensetzung den sauerstoffärmeren Säuren desselben Elementes entsprechen, und Chloride, Bromide und Iodide, wenn sie die höchsten sauren Verbindungsstufen darstellen, beizubehalten.

Die Verbindungen der Salzzeuger mit dem Wasserstoff zeichnen sich durch einen so auffallenden sauren Charakter aus, dass sie den mächtigsten Sauerstoffsäuren zur Seite gestellt werden können und Wasserstoffsäuren genannt werden (über die Natur derselben vergl. m. bei Wasserstoff auf S. 101 und 102).

Fluor

F = 19,0 oder 237,5.
(vergl. zweite Abth.).

Dieses Element ist für die Gruppirung unter die übrigen Ametalle ein Paradoxon; einerseits schliesst es sich nemlich dem Sauerstoff an, indem es selbst nicht säuerungsfähig, d. h. mit Sauerstoff nicht verbindbar ist und doch mit den übrigen Elementen sich entgegengesetzt verhaltende Verbindungen, Fluorobasen und Fluorosäuren, aus denen durch Vereinigung die Fluorosalze entstehen, bildet, anderseits hat es aber wieder eine grosse Analogie mit den Salzzeugern, indem es gleich diesen mit dem Wasserstoff in einem vollkommen analogen Verhältniss eine sehr mächtige Wasserstoffsäure bildet und auch mit den Metallen ganz analoge Verbindungen eingeht, unter denen sich aber die mit den Erdalkalimetallen von denen des Chlors, Broms und Iods schon dadurch unterscheiden, dass sie in Wasser vollkommen unlöslich sind. Zur Bezeichnung der Fluorobasen wollen wir der der Salzzeuger entsprechend die Namen Fluorurüre und Fluorurete vorschlagen und für die den Fluorosäuren die gewöhnlichen Namen Fluorüre und Fluoride beibehalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0112-3
DFG

2) Metallähnliche Elemente oder Metalloide.

a) Organogene.

Wasserstoff

H = 1,0 oder 12,500.

(vergl. zweite Abth.)

Der Wasserstoff zeigt unter allen Arten der Materie die grösste Sättigungscapacität, d. h. er tritt in der geringsten Menge mit den übrigen Elementen in Verbindung, wesshalb er auch allein (oder neben den Sauerstoffverhältnissen) bei der Aufstellung der Verhältnisszahlen oder Atomengewichte der Elemente und ihrer Verbindungen als Einheit angenommen wird. Er verbindet sich (mit Ausnahme des Bors) mit allen übrigen nicht metallischen Elementen und selbst auch mit Tellur, Arsen und Antimon, gewöhnlich nur mittelbar, aber sonst mit keinem anderen Metall. Die Verbindungen heissen Hydroide und sind im reinen Zustand bei mittlerer Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck (mit Ausnahme des Wassers und einiger polymerer Kohlenwasserstoffe) luftförmig und werden bei niedriger Temperatur und starkem Druck tropfbarflüssig oder fest. In Betreff ihres allgemeinen chemischen Charakters sind sie theils von saurer, theils von indifferenter Beschaffenheit und die eine der Verbindungen mit Stickstoff zeigt unter Gegenwart von Wasser eine höchst basische Natur. Die sauren Hydroide führen den Namen Wasserstoffsäuren; aber keinesweges ist der Wasserstoff das säuernde Element darin, sondern vielmehr muss man das andere damit verbundene Element als das säuernde Princip betrachten. Bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf verschiedene Metalle treten diese mit dem aciden Radical zusammen und Wasserstoff wird abgeschieden. Auch verbinden sich diese Wasserstoffsäuren, die alle in Betracht ihrer Verbindungsverhältnisse gleichmässig zusammengesetzt sind (denn

Hydrochlorsäure = HCl, Hydrobromsäure = HBr u. Hydroiodsäure = IH,
Hydrothionsäure = HS, Hydroselensäure = HSe u. Hydrotellursäure = TeH.

ist), nicht in der Art der Sauerstoffsäuren mit den basischen Metalloxyden zu Amphidsalzen; es tritt vielmehr bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Metalloxyde eine Zersetzung beider und die Bildung zweier neuer Körper, nemlich die eines Haloidsalzes und die von Wasser statt, indem der Wasserstoff der Wasserstoffsäure von dem Sauerstoff des Metalloxydes zu Wasser und das acide Radical von jener durch die metallische Grundlage des Oxydes gebunden wird, was sich am besten durch folgende Schemata und Formeln versinnlichen lässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0113-9

Erzeugter Körper:
Wasser = HO

Hydrochlorsäure { Wasserstoff = H O = Sauerst. / Chlor = Cl Fe = Eisen } Eisenoxydul

Eisenchlorür = FeCl;

erzeugter Körper.
Oder
3 Atome Wasser = 3 HO

3 At. Hydrochlorsäure { 3 At. Wasserst. = 3 H 3 O = 3 At. Sauerst. / 3 At. Chlor = 3 Cl 2 Fe = 2 At. Eisen } 1 Doppelat. Eisenoxyd

1 Doppelat. Eisenchlorid = Fe_2Cl_3;

oder

$HCl + FeO = FeCl + HO$ und $3\,HCl + Fe_2O_3 = Fe_2Cl_3 + 3\,HO$.

Insofern nun sehr viele Chlor-, Brom- und Iodmetalle beim Krystallisiren 1 Aequivalent Wasser mit aufnehmen, so war die ältere Ansicht über das Bestehen von chlorwasserstoffsauren, bromwasserstoffsauren und iodwasserstoffsauren Metalloxyden wohl begründet, wie z. B. Eisenchlorür + Wasser oder FeCl + HO durch Trennung der Bestandtheile der binären Verbindungen und Ueberführung zu zwei neuen Verbindungen als chlorwasserstoffsaures Eisenoxydul oder FeO + HCl betrachtet werden kann. Aber jenes beim Festwerden aus den Lösungen aufgenommene Wasser ist nur Krystallwasser und lässt sich durch Erhitzen vollständig beseitigen, so dass Eisenchlorür zurückbleibt ganz von derselben Beschaffenheit, wie es bei der Einwirkung von Chlor auf die hinreichende Menge Eisen sich darstellen lässt. Ganz dieselbe Zersetzung wie bei den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger tritt bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren der Kieszeuger auf Metalloxyde ein; auch hier wird ein Schwefel-, Selen- oder Tellurmetall und Wasser erzeugt.

Gegen die Basen der Salz- und der Kieszeuger verhalten sich aber die Wasserstoffverbindungen derselben wie eine Säure und diese verbinden sich mit jenen zu Amphidsalzen.

Stickstoff.

N oder Az = 14,0 oder 175,0.
(vergl. zweite Abth.).

Der Stickstoff ist in chemischer Beziehung eines der merkwürdigsten Elemente; im isolirten Zustand ist er nemlich der Ausdruck der vollkommensten chemischen Passivität, denn er kann sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0114-4

als solcher mit keinem anderen freien Element verbinden; nur im Moment seines eigenen Freiwerdens oder des eines anderen Elementes ist er zur chemischen Thätigkeit geneigt. Die Verbindungen sind aber meist so loser Beschaffenheit, dass sie oft durch schwache Einflüsse, wie durch Berührung, Licht oder die Gegenwart an und für sich zu geringer chemischer Thätigkeit geneigter Körper wieder aufgehoben, und zwar dann nicht selten so rasch, dass dadurch die heftigsten Explosionen veranlasst werden. Er bildet auf mittelbare Weise mit den meisten nicht metallischen Elementen und einigen Metallen die Stickstoffverbindungen oder Nitroide, die bei den Metallen wegen ihrer leichten, mit einer heftigen Explosion verbundenen Zersetzbarkeit auch Knallmetalle genannt werden.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich der Stickstoff in vier Verhältnissen und bildet damit zwei indifferente Oxyde, das Stickstoffoxydul und das Stickstoffoxyd (NO und NO_2), und zwei saure Oxyde, die Salpetrigsäure und die Salpetersäure (NO_3 und NO_5), welche wiederum eine intermediäre Verbindung, die Untersalpetersäure oder Salpetrigsalpetersäure (NO_4 oder NO_3, NO_5) bilden können. Die Verbindungen des Stickstoffs mit den Salzzeugern sind analog zusammengesetzt, denn

$$\text{Chlornitroid} = Cl_3N,\ \text{Bromnitroid} = Br_3N \text{ und}$$
$$\text{Iodnitroid} = I_3N;$$

diese Verbindungen werden auch Knallchlor, Knallbrom und Knalliod genannt, da sie sehr leicht, schon durch Berührung, unter einem heftigen Knall zersetzt werden. Mit dem Wasserstoff kann der Stickstoff vier Verbindungen bilden, von denen nur die eine, das Ammoniak (NH_3) für sich darstellbar und in Verbindung mit Wasser ein sehr mächtiger basischer Körper ist, während das Imid und das Amid (NH und NH_2) für sich nicht darstellbar sind und mit anderen Körpern, besonders mit organischen, ganz eigenthümliche Arten von Verbindungen (vergl. Chemie der zusammengesetzten Radicale) bilden, und endlich die wasserstoffreichste ebenfalls für sich nicht darstellbare Verbindung, das Ammonium (NH_4) als ein zusammengesetztes Metall betrachtet werden muss, dessen basisches Oxyd jenes mit Wasser verbundene Ammoniak ($NH_3 + HO = NH_4, O$) ist. Da nun die Verbindungen des Ammoniums sich ganz analog denen der Alkalimetalle verhalten, so wird seine nähere Betrachtung diesen angereihet und hiermit der Uebergang von der Chemie der einfachen Radicale zu der der zusammengesetzten gebildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0115-0

Kohlenstoff

C = 6,0 oder 75,0.
(vergl. zweite Abth.)

Dieses Metalloid kommt in drei nach physikalischen Beziehungen verschiedenen Formen vor. Als Diamant stellt es den reinsten Kohlenstoff dar; dieser ist unter allen Körpern der härteste Stoff, in Oktaëdern krystallisirt, vollkommen durchsichtig und farblos (im nicht ganz reinen Zustand etwas gefärbt und oft auch nicht vollkommen durchsichtig), von ungemein starker lichtbrechender Kraft und eigenthümlichem Glanz, von 3,5 spec. Gewicht und 0,1469 spec. Wärme, leitet nicht Elektricität und geht bei der stärksten Hitze im sauerstofffreien Raum in schwarze Kohle über. Der Graphit ist eisenhaltiger Kohlenstoff, ziemlich weich, in sechsseitigen Säulen krystallisirt, undurchsichtig, von bleigrauer Farbe, 2,14 bis 2,97 spec. Gewicht und 0,207 spec. Wärme und ein guter Leiter der Elektricität. Die anderen natürlichen und künstlich gewonnenen Kohlenstoffarten, wie Anthracit, Pflanzen- und Thierkohle und Russ sind mit Ausnahme des letzteren noch unreiner, ohne Spur von Krystallisation, undurchsichtig, schwarz, doch zuweilen metallglänzend, schlechte Leiter der Elektricität, ohne Geruch und Geschmack und nur in der durch Zusammenwirken des Knallgasgebläse, des galvanischen Stromes und des Brennglases erzeugten Hitze oder auch zwischen den Polen einer aus wenigstens 500 Bunsen'schen Elementen bestehenden galvanischen Batterie schmelzbar und flüchtig.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit den meisten nicht metallischen Elementen und mit den Metallen unmittelbar, aber dann stets bei ziemlich hoher Temperatur, oder mittelbar. Mit Sauerstoff in hinreichender Menge erhitzt bildet er die Kohlensäure (CO_2), die glühend mit Kohle in Berührung kommend in das indifferente Kohlenoxydgas (CO) verwandelt wird; aber ausser der Kohlensäure hat der Kohlenstoff noch vier saure Oxyde, nemlich die sowohl künstlich zu erzeugende, als auch im pflanzlichen und thierischen Organismus entstehende; ja selbst im Mineralreich mit oxydirtem Eisen verbunden vorkommende Oxalsäure (C_2O_3), die nur im Mineralreich vorkommende Honigsteinsäure (C_4H_3) und endlich zwei nur als Kunstproducte bekannte, die Rhodizinsäure und Krokonsäure (C_5O_5 und C_5O_3). Der Zusammensetzung des Kohlenoxydes und der Kohlensäure analog bildet der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zwei Verbindungen, den Einfach-Kohlenwasserstoff und den Doppelt-Kohlenwasserstoff (CH und CH_2), von denen der erstere in vielen polymeren Zuständen als Zersetzungsproduct organischer Verbin-

dungen auftritt, die in der Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt werden. Mit den Kieszeugern, namentlich mit Schwefel, verbindet er sich bei hoher Temperatur unmittelbar zu Schwefelkohlenstoff (CS_2), der bei der analogen Zusammensetzung mit der Kohlensäure (gleich dieser gegen die basischen Oxyde) gegen basische Schwefelmetalle einen sauren Charakter äussert. Mit den Salzzeugern verbindet er sich in verschiedenen Verhältnissen; so mit Chlor dem Kohlenoxyd, der Oxalsäure und der Kohlensäure analog zu CCl, C_2Cl_3 und CCl_2, von denen die mittlere Verbindung wegen ihres campherartigen Geruches künstlicher Campher genannt wird. Mit dem Stickstoff endlich bildet der Kohlenstoff ausser der Leimkohle (C_6N) die beiden Radicale Cyan (C_2N) und Mellan (C_6N_4), von denen das erstere sowohl mit Wasserstoff, als auch mit Schwefel zwei andere Radicale, das Uren (C_2NH) und das Rhodan (C_2NS_2) bildet.

Die Verbindungen des Kohlenstoffes mit den Metallen heissen Kohlenstoffmetalle oder Carbonide, sind jedoch nicht immer nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und dann als Lösungen oder Mischungen von wirklichen Kohlenstoffmetallen in oder mit den Metallen zu betrachten.

b) Oryktogene.

α. Erzzeuger.

Phosphor.	Arsen.	Antimon.
P = 31,0 oder 387,5.	As = 75,0 od. 937,5.	Sb = 122,0 od. 1525,0.

(vergl. zweite Abth.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich in Betreff ihres specifischen Gewichtes und ihres Sättigungsverhältnisses nicht so bestimmt wie die Kieszeuger und Salzbilder zusammenstellen, denn, da

	das specifische Gewicht	und das Mischungsgewicht
für Phosphor gefunden	1,770	31,0
„ Antimon „	6,715	122,0
	8,485	153,0
dividirt durch 2, also		
für Arsen berechnet	4,292	76,5
in der Wirklichkeit aber	5,7	75,0

ist, so bildet das mittlere Glied, das Arsen, nicht das arithmetische Mittel. Aber in Betracht ihrer Verbindungen mit den anderen Elementen bieten sie so viele Analogien, dass man sie füglich zu einer Gruppe vereinigen kann und die Vermuthung hegen darf, dass bei der Ermittlung des spec. Gewichtes und des Mischungsgewichtes bei dem einen oder dem anderen Glied Beobachtungs-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0117-1

fehler gemacht oder die sich entsprechenden allotropischen Zustände nicht berücksichtigt worden sind (die schwarze Form des Phosphors hat ein spec. Gewicht von 2,1; diese Zahl *plus* der des spec. Gewichts des Antimons = 6,7 (also 8,8) giebt ein arithmetisches Mittel, welches sich schon mehr dem gefundenen spec. Gewicht des Arsens nähert). Als auffallend analoge Verbindungen der Erzzeuger mit den anderen Elementen sind anzuführen:

a) mit Sauerstoff:

Unterphosphorigsäure = PO, Arsenoxyd = AsO, Antimonsuboxyd = SbO (wirklich Sb_3O_4),
Phosphorigsäure = PO_3, Arsenigsäure = AsO_3, Antimonoxyd = SbO_3.
Phosphorsäure = PO_5, Arsensäure = AsO_5, Antimonsäure = SbO_5;

b) mit den Salzzeugern, namentlich mit Chlor:

Phosphorchlorür = PCl_3, Arsenchlorür = $AsCl_3$, Antimonchlorür = $SbCl_3$,
Phosphorchlorid = PCl_5, Arsenchlorid = $AsCl_5$, Antimonchlorid = $SbCl_5$;

c) mit den Kieszeugern, namentlich mit Schwefel:

Phosphorsulphür = PS_3, Arsensulphür = AsS_3, Antimonsulphür = SbS_3,
Phosphorsulphid = PS_5, Arsensulphid = AsS_5, Antimonsulphid = SbO_5;

d) mit Wasserstoff:

Phosphorwasserstoff = PH_3, Arsenwasserstoff = AsH_3, Antimonwasserst. = SbH_3.

Von den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff sind sämmtliche, mit Ausnahme von Phosphorsuboxyd (P_2O), das indifferenter Beschaffenheit ist, sauer, von denen des Arsens zwei sauer und eine indifferent und von denen des Antimons die erste indifferent, die zweite basisch und die dritte sauer. Die Verbindungen mit den Salzzeugern und den Erzzeugern verhalten sich gegen die analogen basischen Verbindungen anderer Elemente sauer und werden desshalb Phosphorosäuren, Arsenosäuren und Antimonosäuren genannt. Die Wasserstoffverbindungen sind sämmtlich indifferenter und luftförmiger Beschaffenheit; die des Phosphors und die des Antimons bilden zwei Modificationen, ein von selbst entzündbares und ein nicht von selbst entzündbares Gas. Die Erzzeuger lassen sich in vielen Fällen unmittelbar mit den Metallen verbinden, vernichten aber dabei nicht sehr auffallend deren physische Eigenschaften. Diese Verbindungen werden Phosphoride, Arseniide und Stibiide genannt.

β. Glaszeuger.

Bor und Kiesel
B = 11,0 oder 137,5. Si = 21,0 oder 262,50.

Bei dieser Gruppe scheint ein drittes Glied noch aufzufinden zu sein. In chemischer Beziehung sind Bor und Kiesel

dadurch analog, dass sie mit Sauerstoff und Fluor gleichartig zusammengesetzte Säuren, nemlich

Borsäure $= BO_3$ und Kieselsäure $= SiO_3$ und
Borfluorid $= BF_3$ „ Kieselfluorid $= SiF_3$

geben, dass ferner beide Sauerstoffsäuren mit verschiedenen basischen Oxyden eine grosse Reihe von einfachen und Doppelsalzen bilden, welche nach dem Schmelzen glasartig erstarren, und dass endlich die beiden Fluorverbindungen mit Fluorwasserstoffsäure selbst eine Doppelsäure darstellen, deren Wasserstoff bei der Einwirkung auf basische Oxyde den Sauerstoff unter Bildung von Kieselfluormetall oder Borfluormetall anzieht.

B. Die Metalle.

Diejenigen chemischen Grundstoffe, welche sich im Gegensatz zu den nichtmetallischen durch die Undurchsichtigkeit, durch den eigenthümlichen Glanz und durch die Eigenschaft, die Wärme und Elektricität zu leiten, auszeichnen, werden Metalle genannt. Zu ihnen gehört die Mehrzahl der chemischen Grundstoffe, nemlich Alumium, Aridium, Baryum, Beryllium, Blei, Calcium, Cerium, Chrom, Didymium, Erbium, Gold, Ilmenium, Iridium, Kadmium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium, Silber, Strontium, Tantal, Terbium, Thorium, Titan, Vanadium, Wismuth, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn und Zirkonium und ausser diesen die in ihrem chemischen Verhalten den Ametallen analogen und unter diesen erörterten Metalle, nemlich das Antimon, Arsen und Tellur.

Jene Eigenschaften finden sich aber nicht immer bei den Metallen vereinigt, wie z. B. das Gold in dünnen Lagen wenn auch nicht gerade durchsichtig, doch durchscheinend ist, und zeigen sich sogar an einigen wirklichen Ametallen; ferner haben einige Metalle in ihrem chemischen Verhalten sehr viel Analogie mit den nicht metallischen Stoffen, so dass demnach keine strenge Begrenzung zwischen beiden Arten der einfachen irdischen Materie aufgestellt werden kann, vielmehr Zwischenglieder vorkommen, die in gewisser Beziehung den nichtmetallischen Stoffen beigeordnet werden müssen, wie wir es mit dem Tellur, Arsen und Antimon gethan haben, da der chemische Hauptcharakter der Ametalle, mit dem Sauerstoff neben einigen indifferenten Verbindungen nur Säuren zu bilden, ihnen mit Ausnahme des Antimons, das auch ein basisches Oxyd bildet, zukommt.

Die nähere Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Metalle ergiebt Folgendes. Sie sind mit Ausnahme des erst bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0119-6

— 40° erstarrenden Quecksilbers sämmtlich fest, lassen sich jedoch meist durch Einwirkung einer hohen Temperatur in den flüssigen, ja einige bei starker Erhitzung in den dampfförmigen Zustand überführen. Das Ueberführen in den flüssigen Zustand, d. h. das Schmelzen der Metalle findet bei sehr verschiedenen Temperaturgraden statt und man unterscheidet hiernach leicht schmelzbare Metalle, wie die Alkalimetalle, die schon unter dem Siedpunkt des Wassers flüssig werden, schmelzbare Metalle (im engeren Sinn), wie Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Zinn (und Antimon), die zwischen 200 und 400° schmelzen, schwierig schmelzbare Metalle, wie Kupfer, Silber und Gold, die erst bei und über 1000° schmelzen, strengflüssige Metalle, wie Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt u. a., die erst bei dem stärksten anhaltenden Ofenfeuer schmelzen, und äusserst strengflüssige Metalle, wie Platin, Palladium, Molybdän, Chrom u. s. w., welche nur vor dem Sauerstoffgebläse schmelzen; zu den unschmelzbaren Metallen gehört das Iridium, da es weder vor dem Deflagrator, noch im Focus eines Brennspiegels flüssig wird. Metalle, die bei sehr starker Hitze erweichen und sich in diesem Zustand zu einem Ganzen vereinigen (schweissen) lassen, wie das Eisen, Palladium und Platin, heissen schweissbare Metalle (dieses Schweissen der Metalle ist von dem Löthen zu unterscheiden, das darin besteht, dass Stücke eines und desselben oder verschiedener Metalle durch das Hinzukommen eines zweiten oder dritten Metalles zu einem Ganzen vereinigt werden; beim Schweissen kommt nur die Adhäsion, d. h. die Kraft der Flächenanziehung, beim Löthen theils die Adhäsion, theils die chemische Affinität, d. h. die chemische Durchdringung an den Berührungsflächen ins Spiel).

Diejenigen Metalle, welche sich in höherer Temperatur verflüchtigen, heissen flüchtige Metalle und zwar leicht flüchtige Metalle, wenn sie sich schon bei gewöhnlichem Ofenfeuer in Dampf verwandeln lassen, wie Quecksilber (das übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, was durch die Thatsache hervorgeht, dass Gold einige Zolle hoch über Quecksilber in einem verschlossenen Gefäss aufgehängt nach einiger Zeit in Folge der chemischen Durchdringung mit Quecksilber, also durch Quecksilberdampf, weiss erscheint), Kalium, Natrium, Zink und Kadmium, schwer flüchtige Metalle aber, wenn bedeutendere und anhaltendere Hitzgrade zur Dampfbildung erforderlich sind. Feuerbeständige Metalle sind diejenigen, die bei keinem möglichen Hitzgrad verflüchtigt werden können.

Verschiedene Metalle finden sich natürlich krystallisirt, andere haben die Eigenschaft, entweder beim langsamen Uebergang aus

dem geschmolzenen in den festen Zustand oder bei der Verdichtung ihres Dampfes, einige auch bei der Zersetzung ihrer Verbindungen durch den galvanischen Strom bestimmte Formen anzunehmen und heissen dann krystallisirbare Metalle zum Unterschied von nicht krystallisirbaren Metallen, die bis jetzt in keinem Fall in einer krystallinischen Form erhalten werden konnten.

In Betreff der Dehnbarkeit und des Grades des Widerstandes, den die Metalle beim Druck mit anderen Körpern äussern, unterscheidet man dehnbare Metalle oder Ganzmetalle, wohin besonders Gold, Silber, Kupfer, Platin und Eisen, ferner als minder dehnbar Blei und Zinn gehören, und spröde Metalle, früher auch desshalb Halbmetalle benannt, wie z. B. Wismuth. Der Einfluss der Wärme verändert bei einigen Metallen die Dehnbarkeit und Sprödigkeit, wie z. B. Zink bei 100° sehr dehnbar, bei 150° aber so spröde ist, dass es sich pulverisiren lässt. Weiche Metalle nehmen beim Druck mit harten Körpern mehr oder minder leicht Eindrücke an, harte Metalle hingegen gar nicht oder nur schwierig.

Das specifische Gewicht dient jetzt noch zum Unterschied zweier Gruppen von Metallen, nemlich in schwere und leichte Metalle, während man früherhin den Begriff eines Metalles in Betreff der Eigenschwere dahin festsetzte, dass ein solches wenigstens sechsmal schwerer als Wasser sein müsse. Eben so wurde früherhin der Glanz als eine eigenthümliche Eigenschaft der Metalle betrachtet, aber abgesehen, dass auch nichtmetallische Stoffe, wie Selen, Iod und Kohlenstoff, einen solchen haben, finden wir ihn auch bei mehreren unorganischen Verbindungen, wie beim Schwefelkies, bei dem krystallinischen Zinnsulphid u. A., und selbst bei einigen organischen Körpern, wie z. B. beim Indig und Pittakall den herrlichsten Kupferglanz und wollen nur noch an den Farbenglanz des Gefieders bei vielen Vögeln erinnern.

Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität ist auch kein ganz charakterisches Zeichen für die Metalle, denn eines Theiles findet sich dieselbe bei einigen Ametallen ebenfalls, anderen Theiles fehlt sie oder ist nur im geringen Grade vorhanden, wie bei den Metallen, die bis jetzt noch nicht im cohärenten Zustand dargestellt worden sind. Da nun aber bei den Ametallen, wenn diese Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität zeigen, es solche sind, welche sich in einem sehr dichten Zustand befinden, so lässt sich wohl annehmen, dass diese Eigenschaften von dem Aggregatzustand der irdischen Materie abhängig sind. Auch die Vergrösserung der Raummasse der Metalle durch den Einfluss der Wärme ist gewöhnlich, wie bei den Ametallen und namentlich bei den Gasarten, für eine Reihe von Temperaturgraden constant. In Be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0121-3

treff der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität wird dieselbe durch

100	und	93	beim Gold,
97	„	73	„ Silber,
93	„	16	„ Platin,
90	„	100	„ Kupfer,
37	„	16	„ Eisen,
36	„	28	„ Zink,
30	„	15	„ Zinn,
18	„	8	„ Blei,
?	„	3	„ Quecksilber und
?	„	1,3	„ Kalium

ausgedrückt. Für Magnetismus empfänglich und selbst magnetisch werdend sind nur Eisen, Nickel und Kobalt, die desshalb die magnetischen Metalle genannt werden.

Als etwas Unverändertes löst sich kein Metall in irgend einer Flüssigkeit; daher zeigen sich die Metalle in den sog. indifferenten Lösungsmitteln als vollkommen unauflöslich. Dieses Verhalten gegen Wasser, Weingeist, Aether und Oele als indifferenten Lösungsmitteln lässt sich wohl als ein Unterscheidungszeichen der Metalle von den Nichtmetallen hinstellen, weil letztere, nemlich die gasförmigen Elemente und die Salzzeuger vom Wasser absorbirt oder gelöst werden, Schwefel und Selen, so wie auch Phosphor in fetten Oelen löslich sind, aber auch hier finden wir in dem Kohlenstoff, Kiesel und Bor (so wie im Tellur, Arsen und Antimon), also unter den eigentlichen Metalloiden in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Stoffe. Jede Lösung oder sonstige Veränderung eines Metalles in irgend einer Flüssigkeit ist stets Folge einer chemischen Verbindung mit irgend einem Bestandtheil des Lösungsmittels. Aber in diesem Verhalten zeigen die Metalle eine grosse Verschiedenheit, denn einige erleiden schon durch Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Veränderungen, denen zu Folge sie entweder im Wasser gänzlich verschwinden oder als neue Körper ungelöst erscheinen; andere verschwinden im Wasser, wenn diesen irgend eine Säure zugesetzt ist; noch andere bedürfen aber zur Umänderung sehr mächtiger Agentien und einige wenige zeigen sich selbst in den kräftigsten Lösungsmitteln unverändert. Durch solche Veränderungen werden die wichtigsten Verbindungen der Metalle mit den nichtmetallischen Elemente nerzeugt, deren Entstehungsweisen und allgemeinen Eigenschaften im Nachstehenden beschrieben werden. Die Eintheilung der Metalle und die Erörterung ihrer besonderen Verbindungen wird dadurch verständlicher und kürzer gefasst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0122-9

Verbindungen der Metalle.

Oxyde oder Sauerstoffmetalle.

Als Oxyde, sowohl für sich als auch mit anderen sauren oder basischen Oxyden verbunden, finden sich die meisten Metalle in der Natur vor; nur Gold, Silber, Quecksilber, Platin und die mit letzterem verwandten Metalle kommen niemals als Oxyde, sondern entweder gediegen, d. h. für sich (auch mit anderen Metallen) oder mit anderen nichtmetallischen Stoffen verbunden vor.

Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist so gross, dass sich die grössere Zahl derselben, mit Ausnahme von Gold, Silber und Platin (und einiger der mit letzterem verwandten Metalle), mit demselben unmittelbar, aber in der Regel nur bei erhöhter Temperatur verbinden lässt. Aus diesem Verhalten gegen Sauerstoff hat man den Unterschied von edlen Metallen, nemlich solchen, die sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff verbinden lassen und wohin Gold, Silber, Platin und einige der mit letzterem verwandten Metalle gehören, und von unedlen Metallen gemacht; die Uebergangsglieder zwischen beiden Gruppen bildet das Quecksilber und Nickel, weil diese sich bei einer gewissen Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff unmittelbar verbinden können, aber wie die auf anderweite gebildeten Oxyde der edlen Metalle den Sauerstoff bei erhöhter Temperatur oder, wie das Quecksilberoxyd, auch beim Einfluss von Licht wieder abgeben. Auf mittelbare Weise lassen sich alle Metalle mit Sauerstoff verbinden, die Mittel und Wege zur Bildung von Oxyden sind jedoch verschieden, wenn auch ein und dasselbe Metall auf sehr verschiedene Weise oxydirt werden kann. Die verschiedenen Oxydationswege der Metalle sind folgende:

Der Galvanismus: bei der Berührung zweier Metalle und der dadurch hervorgerufenen galvanischen Thätigkeit wird in der Regel die Affinität eines der beiden Metalle zum Sauerstoff wenigstens in so weit erhöht, dass es bei Gegenwart leicht desoxydirbarer Körper weit schneller oxydirt wird, als es ohne die Gegenwart des zweiten Metalles, das dabei selbst weniger empfänglich zur Verbindung mit Sauerstoff gemacht wird, geschehen würde.

Das Wasser und die Kohlensäure: diese beide vermitteln oft gemeinschaftlich die Verbindung der Metalle mit dem Sauerstoff. Sie finden sich beide stets in der freien atmosphärischen Luft und verursachen das Rosten des Eisens, das Anlaufen und Blindwerden des Kupfers, Bleis und mehrerer anderer Metalle, Erscheinungen, die durch nichts weiter als durch die Bildung von Oxyden an der Oberfläche der Metalle veranlasst und die oft

auch im Wasser wahrgenommen werden, weil dieses im ungereinigten Zustand, als Quell-, Fluss- oder Regenwasser, stets atmosphärische Luft (d. h. auch Sauerstoffgas) und Kohlensäure enthält. Selbst sehr leicht oxydirbare Metalle, die der Alkalien, verändern oder oxydiren sich nicht an der atmosphärischen Luft, wenn dieselbe absolut frei von Kohlensäure und Wasser (Feuchtigkeit) ist.

Das Wasser allein: dieses entlässt seinen Sauerstoff an verschiedene Metalle und zwar entweder bei gewöhnlicher und selbst bei noch bedeutend niedrigerer Temperatur an die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, beim Siedpunkt an die Metalle der Erden und an Cerium, Mangan, Uran und Titan und als Dampf beim Glühen der Metalle an Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium, Zinn (Antimon und Tellur), Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Chrom, in keinem Fall aber an Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium und die edlen Metalle.

Das Wasser in Vermischung mit mächtigen Säuren (Schwefelsäure und einigen anderen unorganischen Sauerstoffsäuren, auch Essigsäure, Weinsäure): hier kommt die sog. prädisponirende Verwandtschaft ins Spiel, d. h. die Säuren bestimmen in Folge ihrer grossen Affinität zu Basen die Metalle, aus dem Wasser Sauerstoff aufzunehmen, um mit den gebildeten Oxyden Sauerstoffsalze bilden zu können. Auf diese Weise werden die Metalle der Erden (ausser Zirkonium) und Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Kadmium oxydirt. Auch die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger wirken auf eine analoge Weise, wenn man die sich erzeugenden Haloidsalze in ihrer wässerigen Lösung als chlor-, brom- oder iodwasserstoffsaure Metalloxyde (vergl. S. 102) betrachten will, und sie lösen selbst einige elektronegative Metalle, wie Zinn u. a., die von den mit Wasser vermischten Sauerstoffsäuren nicht oxydirt werden. Aus diesen Lösungen in den Wasserstoffsäuren oder der Haloidsalze werden durch Alkalien die jenen entsprechenden Oxyde in Folge einer wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile niedergeschlagen.

Die Schwefelsäure: diese wirkt in einigen Fällen und dann bei erhöhter Temperatur auf Metalle, namentlich auf Kupfer, Quecksilber und Silber, in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft oxydirend, indem sie vermöge ihrer Affinität zu den Oxyden dieser Metalle sich zur Hälfte selbst zersetzt und aus dieser Hälfte $^1/_3$ des darin enthaltenen Sauerstoffes an das Metall abgiebt, um für die andere Hälfte deren Bestreben zur Bildung eines Sauerstoffsalzes zu genügen; die Formel: $Cu + 2\,SO_3 = CuO\,,\,SO_3 + SO_2$ versinnlicht den Vorgang am besten. Gegen Blei, Zinn und Wismuth verhält sich aber die Schwefelsäure nach Art der vorigen Oxydationsweise, indem sie die genannten Me-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0124-0
DFG

talle auf Kosten ihres Hydratwassers ($Pb + SO_3, HO = PbO, SO_3 + H$) oxydirt.

Die Salpetersäure: diese Säure, welche die meisten Metalle in Oxyde verwandelt, kann in doppelter Weise wirken, nemlich entweder in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft, um ein salpetersaures Salz zu bilden, oder rein oxydirend; dabei wird (mit Ausnahme von Palladium, das mit ihr Salpetrigsäure entwickelt) stets Stickstoffoxydgas abgeschieden und im ersten Fall $^1/_4$ der vorhandenen Salpetersäure zersetzt, um mit $^3/_5$ ihres Sauerstoffes das Metall in Oxyd zu verwandeln, das sich mit dem unzersetzten $^3/_4$ der Salpetersäure verbindet ($3\,Cu + 4\,NO_5 = NO_2 + 3\,Cu, NO_5$), im letzteren aber, wie beim Zinn (und Antimon), die ganze Salpetersäure zersetzt und nur Oxyd gebildet. Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Eisen, Zinn und Zink tritt ein ganz eigenthümlicher Process ein, indem nemlich (neben der Bildung des entsprechenden salpetersauren Salzes) $^1/_5$ der vorhandenen Salpetersäure so zersetzt wird, dass sie $^4/_5$ ihres Sauerstoffes an das Metall abgiebt (das sich nun als Oxyd mit dem unzersetzten $^4/_5$ der Salpetersäure zu einem Salz vereinigt), das aus der zersetzten Salpetersäure erzeugte Stickstoffoxydulgas aber im Moment seiner Bildung Wasser aufnimmt und sich in salpetersaures Ammoniak verwandelt, welche beide Vorgänge durch die Formeln

$$4\,Zn + 5\,NO_5 = 4\,ZnO, NO_5 + NO \text{ und}$$
$$4\,HO + 2\,NO = NH_4O + NO_5$$

versinnlicht werden. Merkwürdig ist noch, dass eben dieses salpetersaure Ammoniak, für sich bis zum Schmelzen erhitzt, genau in 2 Anth. Stickstoffoxydulgas und 4 Anth. Wasser zerfällt. Auf Tantal, Gold, Platin, Rhodium und Iridium wirkt die Salpetersäure gar nicht. Das sog. Königswasser, durch Vermischen von Salzsäure und Salpetersäure erhalten, löst mit Ausnahme des Tantals, Iridiums und Rhodiums, alle übrigen Metalle, jedoch Zirkon und Chrom nur wenig; hierbei erzeugen sich aber Chlormetalle, deren Lösungen durch Vermischen mit Alkalien die entsprechenden Oxyde geben. Auch das Gemische von Salpetersäure und Flussspathsäure löst mit Ausnahme des Iridiums und Rhodiums alle Metalle zu Fluormetallen, die ebenfalls mit Alkalien Oxyde geben.

Die übrigen Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, wie Untersalpetersäure, Unterchlorigsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Iodsäure und Selensäure wirken der Salpetersäure oder Schwefelsäure analog auf die Metalle, und das Wasserstoffsuperoxyd verwandelt viele Oxyde der unedlen Metalle in Superoxyde, deren Bildung auch häufig durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Metallsalze veranlasst wird.

Die Alkalien und Sauerstoffsalze beim Schmelzen: die Alkalien oxydiren beim Schmelzen die damit in Berührung befindlichen Metalle entweder dadurch, dass ihr Hydratwasser zersetzt wird oder dadurch, dass jene selbst beim Schmelzen an der atmosphärischen Luft unter Wasserverlust Sauerstoff aufnehmen und sich in ein Superoxyd verwandeln, das nun auf das Metall oxydirend wirkt und es selbst in ein Superoxyd überführen kann. Die Sauerstoffsalze, namentlich die salpetersauren und chlorsauren Salze wirken dadurch, dass der ganze Sauerstoff der Säure, bei letzteren auch der der Base sich auf das Metall wirft und das gebildete Oxyd bei den salpetersauren Salzen unter Freiwerden von Stickstoff mit der Base des Salzes, bei den chlorsauren Salzen aber mit gebildetem Chlormetall zurückbleibt. Die sauren schwefelsauren Salze hingegen oxydiren die Metalle in Folge einer Zersetzung des einen Antheils Schwefelsäure in Schwefeligsäure, welche entweicht, und in Sauerstoff, der sich auf das Metall wirft; das Oxyd bleibt mit neutralem schwefelsaurem Salz gemengt.

Die Verhältnisse der Metalloxyde in Betreff ihrer chemischen Differenz, so wie ihre Bezeichnungen sind bereits S. 91 u. 92 erörtert und angegeben worden. In Betreff ihrer Eigenschaften und ihrer wichtigsten Verbindungen, der Sauerstoffsalze, ist Folgendes im Allgemeinen anzuführen. Die Suboxyde lassen sich in der Regel nur als Gemenge von dem ersten basischen Oxyd mit dem Metall selbst betrachten, da sie bei der Berührung mit solchen Säuren, die nicht auf das Metall wirken, mit Rücklassung desselben Auflösungen von wirklichen Sauerstoffsalzen geben.

Die basischen Oxyde finden sich in Natur nicht selten krystallisirt und lassen sich einige auch künstlich in krystallinischer Form darstellen; sie sind mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkali-Metalloxyde vollkommen in Wasser unlöslich, aber diese Ausnahmen sowohl, nemlich die reinen und erdigen Alkalien, als auch die übrigen Metalloxyde (mit Ausnahme einiger Oxyde der edlen Metalle) können sich chemisch mit dem Wasser verbinden und stellen dann die Oxyhydrate dar. Diese entstehen bei den Alkalien durch Verdunsten ihrer Lösungen und halten das Wasser so fest gebunden, dass es selbst bei der stärksten Glühhitze nicht ausgetrieben und nur durch Säuren ersetzt werden kann; bei den erdigen Alkalien bilden sich die Hydrate durch Benetzen der reinen Oxyde mit Wasser und zwar unter bedeutender Erhitzung, d. h. durch Freiwerden der im Wasser gebundenen Wärme (wohl aber auch in Folge der elektrischen Ausgleichung) und das Wasser ist auch hier ziemlich fest gebunden, so dass eine bedeutende Erhitzung zum Austreiben desselben erforderlich ist. Die Hydrate der übrigen basischen Metalloxyde werden durch Fällung ihrer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0126-1

Sauerstoff- oder Haloidsalze mit Alkalien erhalten; sie sind meist heller von Farbe als die reinen Oxyde und enthalten zum Theil das Hydratwasser so lose gebunden, dass sie es entweder schon an trockner Luft oder bei der Siedhitze des Wassers abgeben; einige derartige Hydrate, wie z. B. das Chromoxydhydrat, haben die Eigenschaft, nach dem Entfernen des Hydratwassers beim stärkeren Erhitzen plötzlich zu erglühen und dann in Säuren unlöslich zu sein.

Die Superoxyde, d. h. diejenigen Sauerstoffmetalle, welche mehr Sauerstoff als die sauerstoffreichste Base, aber weniger als die sauerstoffärmste Säure desselben Metalles enthalten, sind in Wasser theils löslich (wie die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle) und halten dann den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil ziemlich locker gebunden, theils unlöslich (wie die der übrigen Metalle, so weit sie überhaupt bekannt sind) und geben den mehr als den Sauerstoff der Base betragenden Antheil selbst in der Glühhitze nur zum Theil ab. Alle Superoxyde geben den Ueberschuss an Sauerstoff vollständig bei der Erhitzung mit vollkommenen Sauerstoffsäuren, bei der Berührung mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger aber sämmtlichen Sauerstoff an den Wasserstoff derselben ab, während der Salzzeuger frei wird.

Die sauren Metalloxyde werden auch zur Unterscheidung von den Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle, die im Besonderen und selbst mit Zuziehung der Wasserstoffsäuren der Salzzeuger Mineralsäuren heissen, Metallsäuren benannt; sie sind theils in Wasser löslich, wie die Chromsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure u. s. w., theils darin unauflöslich, wie die Zinnsäure, Titansäure, Tantalsäure u. s. w. Mehrere derselben verbinden sich ebenfalls mit Wasser zu Hydraten und zeigen nach der Entfernung des Hydratwassers beim weiteren Erhitzen ein plötzliches Erglühen, wodurch sie unlöslich in Alkalien werden.

Die Verbindungen der basischen Metalloxyde mit den Sauerstoffsäuren bilden die Sauerstoffsalze, über deren allgemeinen Charakter sowohl in Bezug der Säuren wie der Basen in der zweiten Abtheilung bei den betreffenden Elementen zu vergleichen ist. Hier ist nur noch zu bemerken, dass man sie nach dem Charakter der metallischen Grundlagen in Alkalisalze, Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze unterscheidet und jede dieser Abtheilungen gewisse allgemeine Eigenschaften hat. Alle wirklichen Sauerstoffsäuren, so wie auch die organischen Säuren, lassen sich theils unmittelbar, theils mittelbar auf dem Wege der gegenseitigen Verwandtschaft, mit den basischen Oxyden verbinden; nur die Kohlensäure zeigt keine Affinität zu der Thonerde

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0127-7

und Zirkonerde, dem Ceroxyd und Eisenoxyd und den meisten basischen Oxyden der edlen und elektronegativen Metalle.

Die Metalloxyde sind durch folgende Potenzen und Agentien zersetzbar, d. h. sie werden wieder in Metalle zurückgeführt, welcher Process die Reduction oder (jedoch im weiteren Sinn auch für denselben Vorgang der Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle und der Sauerstoffsalze selbst) die Desoxydation genannt wird:

Das Licht, insbesonders der blaue Farbenstrahl, zersetzt die Oxyde des Golds, Silbers und Quecksilbers.

Die Wärme zum Theil bis zur Glühhitze gesteigert bedingt das Zerfallen der Oxyde von Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold, also von allen edlen Metallen, so wie auch der von Quecksilber und Nickel in Metall und Sauerstoffgas.

Der galvanische Strom einer sehr mächtigen Batterie zersetzt selbst die Oxyde derjenigen Metalle, welche den Sauerstoff am festesten gebunden enthalten; nur durch bis jetzt noch nicht beseitigte Nebenumstände ist die Zersetzung der Alaunerde und der Cereroxyde durch den galvanischen Strom noch nicht gelungen.

Der Wasserstoff entzieht bei erhöhter bis zum Glühen gesteigerter Temperatur den Oxyden, mit Ausnahme der von Cerer, Titan, Tantal, Chrom und allen denjenigen Metallen, die eine grössere Affinität als das Eisen zum Sauerstoff haben, denselben unter Bildung von Wasser.

Die Kohle entzieht bei gehörig gesteigerter Hitze allen Oxyden den Sauerstoff, wobei sie selbst durch diesen in Kohlenoxyd verwandelt wird. Sie dient zur Reduction der Oxyde im Grossen wie im Kleinen und ihre Wirkung wird in beiden Fällen durch ein sog. Flussmittel oder einen Zuschlag erhöht, weil dieses (im Grossen aus Glas oder Sand mit Flussspath, im Kleinen aus Borax, Soda oder Pottasche [weisser Fluss] oder aus verkohltem Weinstein [schwarzer Fluss] bestehend) die bereits reducirten Metalltheile nicht allein gegen eine neue Oxydation schützt, sondern auch in seinem schmelzenden Fluss die Vereinigung derselben und ihr Zusammenschmelzen am Boden des Schmelzgefässes begünstigt, im Grossen aber auch das die Erze begleitende Muttergestein anzieht und mit demselben verbunden die Schlacke darstellt. Auch wird häufig die Reduction der Metalloxyde durch einen Zusatz von organischen Substanzen, wie Mehl, Fett, Harz, Oel, Theer u. dergl. unterstützt, weil diese bei der Erhitzung schmelzen, die Oxydtheile besser umhüllen und nicht allein in Folge der gleichmässig und höchst fein zertheilten, aus ihnen abgeschiedenen Kohle, sondern auch durch die bei ihrer Zersetzung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0128-3

gebildet werdenden Kohlenwasserstoffe, die selbst eine ausgezeichnete reducirende Wirkung besitzen, die Desoxydation erleichtern und beschleunigen.

Elektropositivere Metalle können in verschiedenen Fällen die Metalloxyde reduciren; so sind die Alkalimetalle fähig, den meisten Oxyden den Sauerstoff zu entziehen (da jedoch die meisten Metalloxyde schwierig oder gar nicht schmelzbar für sich sind, so findet ihre Reduction nur unter einem grossen, also kostspieligen Aufwand der so theuren Alkalimetalle statt und man zieht es daher vor, wenn diese überhaupt angewendet werden, die Metalloxyde erst in schmelzbare Chlormetalle zu verwandeln). Eisen ist hingegen bei der Weissglühhitze im Stand, die Alkalien zu desoxydiren. Auf nassem Wege, aus den Lösungen der Metallsalze, kann man in vielen Fällen das gelöste Metall durch ein anderes elektropositiveres scheiden, wie z. B. aus Lösungen des Silbers durch Kupfer, aus denen des Kupfers durch Eisen, aus denen des Bleis durch Zink u. s. w. das gelöste Metall fällbar ist.

Die Oxalsäure wirkt auf trocknem und auf nassem Wege auf verschiedene Metalloxyde reducirend; so giebt das mit Oxalsäure verbundene Kobalt-, Nickel- oder Kupferoxyd beim Glühen reines Metall und Kohlensäuregas, und aus den Auflösungen des Goldes und anderer edler Metalle (mit Ausnahme des Platins) wird durch dieselbe Säure beim Erhitzen das Metall niedergeschlagen. In letzterer Weise wirkt auch auf Platin reducirend die Ameisensäure und so wirken auch solche Metallsalzlösungen, die ein höheres basisches Oxyd, als sie enthalten, bilden können, wie z. B. schwefelsaures Eisenoxydul auf Goldlösungen, ferner Phosphorigsäure und selbst Wasserstoffsuperoxyd auf die Lösungen der edlen Metalle reducirend.

Sulphide oder **Schwefelmetalle.**

Die meisten schweren unedlen Metalle und selbst auch Silber kommen sehr häufig und mitunter in grossen Massen in der Natur geschwefelt vor und sämmtliche Metalle lassen sich unmittelbar und dann unter Feuererscheinung oder mittelbar mit Schwefel verbinden, wie überhaupt die Affinität desselben zu den Metallen eine sehr starke ist.

Diejenigen Metalle, die sich nicht unmittelbar mit Schwefel verbinden lassen, sind Mangan, Zink und Gold. Ausserdem erzeugen sich Schwefelmetalle:

1) aus den Metalloxyden, wenn diese *a)* mit Schwefel erhitzt werden, wobei aber zugleich durch den Sauerstoff des Oxydes das entsprechende unterschwefeligsaure, schwefeligsaure oder schwefelsaure Salz, nicht selten aber auch eine Verbindung

des Sulphides mit dem Oxyd, wie bei der Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde von Mangan, Kobalt und Nickel, entsteht (Chrom, Cerer und Uran werden auf diese Weise nicht geschwefelt, wenn nicht zugleich mit ihren Oxyden ein Alkali in Berührung ist), und *b*) im erhitzten Zustand mit dem Dampf von Schwefelkohlenstoff in Berührung kommen, wobei zugleich Kohlensäure gebildet wird, auf welche Weise einzig und allein die Oxyde des Titans, Tantals, Chroms, Urans, Cerers und Lanthans in Sulphide verwandelt werden können;

2) aus den Metalloxydsalzen und zwar auf trocknem Weg *a*) durch Glühen mit Kohle aus schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Kohlenoxyd im reinen Zustand und *b*) durch Erhitzen in Wasserstoffgas aus vielen schwefelsauren Salzen unter Bildung von Wasser und Schwefeligsäure Verbindungen derselben mit Oxyden, und auf nassem Wege werden die meisten schwefelsauren Metallsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff oder, wo dieser nicht mehr wirkt, durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt (nur die Salze der Erden, von Chrom, Titan und Tantal, die durch reinen Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, geben mit Schwefelammonium Niederschläge von Oxydhydraten), und

3) aus den Metallchloriden durch Erhitzen derselben in Schwefelwasserstoffgas, auf welche Weise, wie auch durch Erhitzen ihrer Oxyde in Schwefelkohlenstoff, das Titan, Chrom, Tantal, Uran, Cerer und Lanthan als Schwefelmetalle dargestellt werden können.

Die Schwefelmetalle des Mineralreiches sind fast sämmtlich und nicht selten in ausgezeichneten Formen krystallisirt, während sie sich auf dem Wege der Kunst erzeugt nur selten und schwierig in Krystallen darstellen lassen. Sie sind meist von dunkler, von schwarzer oder schwarzbrauner Farbe, nur einige weiss und gelb (die niedrigsten und höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle) und mit Ausnahme dieser und der Erdalkalimetalle und selbst deren höheren Schwefelungsstufen, welche einen scharf alkalischen und schwefelartigen Geschmack haben, Curcumä braun färben und an der Luft den Geruch nach faulen Eiern verbreiten, in Wasser unauflöslich. Viele derselben auf nassem Wege dargestellt sind jedoch Verbindungen mit Wasser, sog. Sulphhydrate, welche aber gewöhnlich eine hellere Farbe haben und beim Erhitzen das Wasser leicht abgeben. Die meisten Schwefelmetalle sind bei Ausschluss der Luft ohne Zersetzung schmelzbar und feuerbeständig, einige verlieren jedoch etwas Schwefel. Die Veränderungen, welche die Schwefelmetalle durch verschiedene Agentien erleiden, sind folgende:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0130-3

Der Sauerstoff unter Beihülfe von Wasser (und desshalb auch die feuchte Luft) wirkt auf einige Schwefelmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich je nach der Dauer der Einwirkung bei den Schwefelmetallen der Alkali- und Erdalkalimetalle nach und nach unterschwefeligsaure, schwefeligsaure und schwefelsaure Salze, bei den übrigen unter diesen Umständen veränderlichen Schwefelmetallen aber sogleich schwefelsaure Salze bilden. Beim Erhitzen an der Luft werden die übrigen Schwefelmetalle sämmtlich verändert, indem sie Schwefeligsäure ausgeben und entweder reines Metall oder ein Oxyd oder ein basisches schwefelsaures Salz oder ein Gemenge von diesem mit Oxyd hinterlassen. Der Sauerstoff der Salpetersäure bedingt beim Erhitzen dieser mit den Schwefelmetallen ebenfalls und unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die Oxydation, wobei anfangs Schwefel abgeschieden, aber bei hinreichender Säure und andauernder Erhitzung ebenfalls oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt wird. Eben so wirkt der Sauerstoff des Wassers auf verschiedene Schwefelmetalle oxydirend, wenn sie in dessen Dampf erhitzt werden; die geschwefelte Alkali- und Erdalkalimetalle geben dabei unter Freiwerden von Wasserstoff schwefelsaure Salze, die Sulphide derjenigen Metalle, welche unter Mitwirkung von Säuren auf Kosten des Wassers zersetzt werden, unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas reine Oxyde. Die Schwefelmetalle von Blei, Wismuth und Kupfer verlieren einen Theil und die der edlen Metalle allen Schwefel, wenn sie in Wasserdampf erhitzt werden. Die salpetersauren und chlorsauren Salze verwandeln in der Hitze sämmtliche Sulphide der unedlen Metalle in schwefelsaure Salze.

Der Kohlenstoff entzieht einigen Schwefelmetallen bei sehr starker Erhitzung den Schwefel theilweise oder gänzlich, damit Schwefelkohlenstoff bildend.

Der Wasserstoff entzieht in der Hitze nur wenigen Schwefelmetallen, nemlich denen des Wismuths und Silbers (auch des Antimons) den Schwefel.

Das Chlor verwandelt die darin erhitzten Schwefelmetalle in Chlormetalle und Chlorschwefel; Quecksilberchlorid damit erhitzt giebt meist ein Chlormetall und flüchtiges Schwefelquecksilber.

Die Metalle, insofern sie von elektropositiver Natur als das Metall im Sulphid sind, zersetzen die Schwefelmetalle.

Die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger, so namentlich die Salzsäure, zersetzen die meisten Schwefelmetalle, indem die entsprechenden Haloidsalze und Schwefelwasserstoff gebildet werden.

Die Schwefelmetalle verbinden sich als Sulphobasen und Sulphosäuren in bestimmten Verhältnissen, was aber auch unter Basen und unter Säuren allein der Fall ist. Die Sulphosalze mit Sulpho-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0131-8

säuren der Metalloide sind zum Theil in Wasser löslich und einige in ausgezeichneten Formen krystallisirbar. Einige Schwefelmetalle können sich auch mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxysulphiden in bestimmten Verhältnissen verbinden.

Selenide oder **Selenmetalle.**

Die Selenmetalle finden sich im Mineralreich sehr selten und immer nur in spärlicher Menge vor und zwar mit Schwefel oder auch mit Schwefel- oder Tellurmetallen verbunden; künstlich werden sie analog den Schwefelmetallen erzeugt.

Die Eigenschaften der Selenmetalle sind denen der Schwefelmetalle sehr ähnlich; die niedrigen Selenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind roth, die höheren rothbraun, haben einen widerlich alkalischen Geschmack, und färben Curcumä braun und sind in Wasser löslich; die übrigen Selenmetalle sind meist von dunkler Farbe, metallglänzend und gewöhnlich leichter schmelzbar, als die mit ihnen verbundenen Metalle für sich. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Selen langsam mit röthlicher Flamme und unter Entwicklung des Geruches nach verdauetem Meerrettig; doch lässt sich das Selen schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel aus den Schwefelmetallen. Sonst verhalten sie sich den Sulphiden ganz analog, nur dass sie schwieriger (Selenquecksilber sogar durchaus nicht) von Salzsäure angegriffen werden und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass sie mit Salmiak erhitzt ein Sublimat von Selen geben.

Die Selenmetalle verhalten sich zum Theil unter einander different, als Selenobasen und Selenosäuren, und können sich dann unter einander zu Selenosalzen verbinden; einige Selenmetalle bilden auch Oxyselenide, d. h. Verbindungen mit dem Oxyd desselben Metalles in bestimmten Verhältnissen.

Telluride oder **Tellurmetalle.**

Die Tellurmetalle sind ebenfalls sehr selten im Mineralreich und werden künstlich den Schwefelmetallen analog erzeugt. Die künstlichen sind noch wenig bekannt: Tellurkalium ist röthlich weiss oder von dunkler Kupferfarbe, von krystallinischem Bruch, spröde, vor dem Rothglühen nicht schmelzbar und mit dunkel purpurrother Farbe in Wasser löslich; Telluralumium, das bei der unmittelbaren Bildung Feuererscheinung veranlasst, und Tellurberyllium sind schwarze, zusammengesinterte Massen, die an der Luft nach Tellurwasserstoff riechen und dieses Gas bei ihrem Einwerfen in Wasser mit Heftigkeit entwickeln. Die natürlichen einfachen und zusammengesetzteren Verbindungen des Tellurs mit den Metallen bilden zum Theil schöne Krystallformen. Die Ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0132-4
DFG

bindungen der Tellurobasen mit den Tellurosäuren sind noch weniger bekannt, als diese selbst.

Chloride oder **Chlormetalle.**

Die Chlormetalle finden sich im Mineralreich selten; nur das Chlornatrium kommt fest als sog. Steinsalz und gelöst in den sog. Soolen oder Salzquellen in ungeheuren Massen vor. Chlormagnesium und Chlorcalcium, selbst Spuren von Chlorsilber, sind neben dem Chlornatrium Bestandtheile des Meerwassers.

Die Affinität des Chlors zu den Metallen ist überhaupt eine sehr grosse und sie übertrifft nicht selten die des Sauerstoffes. Die mehresten Metalle verbinden sich unmittelbar bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit Chlor, wie z. B. Kalium, pulveriges Wismuth, Kupfer oder Nickel (auch Arsen und Antimon) und Zinnfolie schon bei gewöhnlicher, Natrium, Wolfram, Mangan, Zink, Eisen, Kobalt und Quecksilber (auch Tellur) bei erhöhter Temperatur und in beiden Fällen unter Feuererscheinung, Blei, Silber, Gold und Platin hingegen in keinem Fall mit Lichtentwicklung. Aus erhitztem Kali wird durch Ueberleiten von Chlor der Sauerstoff in Freiheit gesetzt und Chlorkalium gebildet. Chlormetalle bilden sich ferner 1) bei der Einwirkung von Salzsäure auf diejenigen Metalle, welche unter der Mithülfe von Säuren das Wasser zersetzen, d. h. sich selbst oxydiren, und auch auf einige Andere, wenn diese mit einem elektronegativeren Metall in Berührung stehen (wie z. B. Blei und Kupfer für sich nicht durch Salzsäure angegriffen, aber wohl in Chlormetalle verwandelt werden, wenn man sie mit Platin in Berührung setzt), 2) bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Metalloxyde in Folge eines Umtausches der Bestandtheile, 3) bei der Erhitzung einiger reinen oder der meisten geschwefelten Metalle mit Quecksilberchlorid (oder von Chlorgas mit den Schwefelmetallen); 4) bei der Einwirkung von Königswasser auf die Metalle, 5) beim Erhitzen der unterchlorigsauren, chlorigsauren, chlorsauren und überchlorsauren Salze für sich, und 6) beim Ueberleiten von Chlorgas über mit Kohle vermischte und stark erhitzte Oxyde.

Die Chlormetalle haben einen verschiedenen Aggregatzustand; das Zinnchlorid (auch Arsenchlorür und Antimonchlorür) sind ölartig flüssig (hiessen desshalb früher Metallöle), das Zink- und Wismuthchlorid (auch Antimonchlorid) butterartig (desshalb früher Metallbutter benannt), die übrigen fest, aber sämmtlich schmelzbar (Chlorsilber und Chlorblei stellen nach dem Schmelzen und Erkalten hornähnliche Massen dar und wurden desshalb ihre metallischen Grundlagen nebst dem Quecksilber, dessen Chlorür in der Natur von ähnlicher Beschaffenheit vorkommt, Hornmetalle be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0133-0

nannt) und, wenn sie nicht dabei zersetzt werden, bei hoher Temperatur flüchtig. Die meisten sind in Wasser löslich und haben dann entweder einen salzigen oder einen metallischen Geschmack; auch in Weingeist sind viele und in Aether einige Chlormetalle löslich. Die Zersetzungen der Chlormetalle sind folgende:

Die Wärme zersetzt die Chloride des Golds und Platins (und einiger diesem verwandten Metalle) vollständig; das Kupferchlorid giebt in der Hitze nur die Hälfte Chlor ab.

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert bei gewöhnlicher Temperatur die meisten derjenigen Chlormetalle, welche noch höhere Chlorverbindungen bilden können, in der Weise, dass eines Theiles ein Oxyd, anderen Theiles die höhere Chlorverbindung entsteht; einige Chloride geben beim Erhitzen an der Luft Chlor aus und werden in reine Oxyde verwandelt. Auch Salpetersäure bedingt bei einigen Chlormetallen die Abscheidung von Chlor und Bildung von Oxyd.

Der Kohlenstoff wirkt für sich auf kein Chlorid; ist hingegen zugleich Wasserstoff vorhanden, wie in der Pflanzenkohle, so tritt Anfangs Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Metall ein. Wird aber ein mit Kohle vermengtes Chlorid bei der Glühhitze mit Wasserdämpfen in Berührung gesetzt, so tritt neben gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd die vollständige Umänderung in Salzsäure und Abscheidung des Metalles ein.

Die Sauerstoffsäuren im wasserfreien Zustand wirken in der Regel nicht auf die Chlormetalle, nur die wasserfreie Schwefelsäure bedingt mit glühendem Chlornatrium die Oxydation des Metalles, indem jene zur Hälfte in Schwefeligsäure und Sauerstoff zersetzt und das gebildete Natron von der unzersetzten Schwefelsäure gebunden, das Chlor aber abgeschieden wird. Die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren hingegen, selbst auch die Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde unter Mithülfe von Wasserdämpfen, zersetzen die Chlormetalle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in der Weise, dass die Elemente des Wassers sich eines Theiles mit dem Metall zu Oxyd und dieses mit der Sauerstoffsäure (oder Thonerde und Beryllerde), anderen Theiles mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff verbinden.

Die Lösungen der Chlormetalle in Wasser geben mit Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd weisse Niederschläge; der vom Bleisalz erzeugte löst sich in vielem Wasser, die von den beiden anderen Salzen aber nicht, von denen jedoch der vom Silbersalz am Licht dunkel wird und sich in Ammoniak vollständig auflöst, während der vom Queck-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0134-5

silberoxydulsalz lichtbeständig ist und durch Ammoniak nicht gelöst, aber schwarz gefärbt wird.

Obgleich die Chlormetalle sich wie Chlorobasen und Chlorosäuren zu einander verhalten, so sind ihre Salze, die Chlorosalze, im Ganzen noch wenig studirt und bekannt. Einige Chloride verbinden sich mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxychloriden in bestimmten Verhältnissen und auch einige in gleicher Weise mit Ammoniak (und Amid).

Bromide oder **Brommetalle.**

Die Brommetalle finden sich in der Natur ungemein spärlich und meist als Begleiter der Chlormetalle, wenigstens des Chlornatriums in Salzquellen und dessen, des Chlormagnesiums und Chlorcalciums im Meerwasser.

Die Affinität des Broms zu den Metallen ist nur etwas schwächer als die des Chlors und die Verbindung findet in den meisten Fällen unter Feuererscheinung statt; im Uebrigen lassen sich die Brommetalle auf eine den Chlormetallen ganz analoge Weise erzeugen und haben mit diesen viel Aehnlichkeit, denn sie sind bei geringer Hitze schmelzbar, bei höherer meist unzersetzt flüchtig, lösen sich meist in Wasser und haben dann einen salzigen oder metallischen Geschmack; einige sind auch in Weingeist und Aether löslich und werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur, durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Chlor selbst unter Bildung von Bromwasserstoff oder Freiwerden von Brom zersetzt; einige verbinden sich auch in bestimmten Verhältnissen mit den Oxyden desselben Metalles zu Oxybromiden und mit Ammoniak. Die wässerigen Lösungen geben mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen, nur schwierig in Wasser löslichen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblichweissen, nicht in Ammoniak löslichen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen gleichartig gefärbten, nur in concentrirtem Ammoniak löslichen Niederschlag.

Iodide oder **Iodmetalle.**

Auch diese finden sich nur spärlich in Natur und sind, mit Ausnahme des für sich natürlich vorkommenden Iodquecksilbers, gewöhnlich Begleiter der Chlormetalle.

Das Iod hat zu den Metallen eine noch schwächere Affinität als das Brom, doch kann es sich ebenfalls mit vielen unmittelbar und unter Feuererscheinung verbinden. Die Iodmetalle lassen sich übrigens den Brom- und Iodmetallen analog erzeugen.

Die Iodmetalle sind meist sehr schön gefärbt und schmelzbar;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0135-1

viele lösen sich unzersetzt in Wasser, einige auch in Weingeist und Aether. In der Hitze zerfallen nur die Iodide von Gold, Platin und Palladium in ihre Bestandtheile und beim Glühen an der Luft werden sie mit Ausnahme der Iodide der Alkalimetalle, des Wismuths und Bleis unter Abscheidung von Iod in Oxyde verwandelt; durch Wasser zerfallen einige, namentlich das Zinniodid, in unlösliches Oxyd und löslichen Iodwasserstoff; durch Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure geben sie Iod, durch Salzsäure Chlormetall und Iodwasserstoff. Einige verbinden sich auch mit den Oxyden derselben Metalle zu Oxyiodiden und andere mit Ammoniak in bestimmten Verhältnissen. Die wässerigen Lösungen der Iodmetalle geben mit Wismuthoxydsalzen einen braunen, mit Bleioxydsalzen einen pomeranzengelben, in kochender Essigsäure löslichen und daraus in goldglänzenden Blättchen krystallisirbaren, mit Kupferoxydul- und Kupferoxydsalzen und bei Zusatz von Schwefeligsäure einen schmutzig weissen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen grüngelben, mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, mit Silberoxydsalzen einen gelbweissen, in Ammoniak unlöslichen und dadurch leicht von den durch die Chlor- und Brommetalle erzeugten zu unterscheidenden, mit Palladiumoxydulsalzen einen schwarzen, mit Goldchlorid einen citronengelben und mit Platinchlorid einen braunen Niederschlag, der in allen Fällen ein Iodmetall ist und nicht selten von einem Ueberschuss des löslichen Iodmetalles wieder aufgelöst wird.

Fluoride oder Fluormetalle.

Die Fluormetalle finden sich, mit Ausnahme des Fluorcalciums, das an einzelnen Stellen in mächtigen Lagern und selbst vereinzelt als Gebirgsmasse vorkommt, nicht häufig und stets spärlich als Begleiter anderer Mineralkörper.

Die Affinität des Fluors zu den Metallen lässt sich zwar nicht durch den directen Versuch beweisen, da jenes noch nicht isolirt dargestellt worden, aber dass sie eine äusserst mächtige ist und in vielen Fällen die des Chlors und des Sauerstoffs übertrifft, geht eben daraus hervor, dass es sich noch nicht abscheiden liess, weil es eben im Moment seines Freiwerdens mit einem der Bestandtheile des Materials des Gefässes, dieses mag Metall, Glas oder Porzellan sein, in Verbindung tritt und diese Gefässe zerstört. Die mittelbare Bildung der Fluormetalle ist der der Chlormetalle auf mittelbare Weise analog.

Die Fluormetalle sind fest, glanzlos, leicht schmelzbar und nur wenige derselben in Wasser, manche in Fluorwasserstoffsäure, die meisten, wenn auch schwierig, in Salzsäure oder Salpetersäure löslich. Die wässerigen Lösungen geben mit Kalksalzen einen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0136-7

kaum bemerkbaren, durchsichtigen und das Licht fast in gleichem Grad als die überstehende Flüssigkeit brechenden Niederschlag. Sie werden nicht durch Glühen an trockner atmosphärischer Luft oder mit Kohle zersetzt, einige geben aber durch die wasserdampfhaltige Flamme Metalloxyde und Fluorwasserstoffsäure (wie z. B. der Flussspath). Durch Chlor werden nur die Fluoride der Alkalimetalle, des Quecksilbers und Silbers, durch Schwefelsäurehydrat aber alle unter Bildung von Fluorwasserstoffsäuregas, das durch die ätzende Eigenschaft an Glas von den übrigen Wasserstoffsäuren und anderen Gasarten leicht unterscheidbar ist, und schwefelsaurem Salz zersetzt. Die Fluoride sind theils basischer, theils saurer Natur, also Fluorobasen und Fluorosäuren, die unter einander eine grosse Anzahl bekannter Fluorosalze bilden; Oxyfluoride sind unbekannt.

Hydroide oder **Wasserstoffmetalle.**

Wasserstoffmetalle sind, wenn die des Tellurs, Arsens und Antimons nicht in Betracht gezogen werden, noch hypothetisch.

Nitroide oder **Stickstoffmetalle.**

Die Stickstoffmetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen beim Leiten von Ammoniakgas über Metalloxyde bei einer nicht zu hoch gesteigerten Erhitzung, weil sie sonst wieder zersetzt werden.

Die Stickstoffmetalle sind pulverig und in den indifferenten Flüssigkeiten unauflöslich; der Zusammensetzung nach entsprechen sie meist der Formel M_3N, welche auch ihrer Entstehung entspricht, denn $3\,MO + NH_3 = M_3N + 3\,HO$. Sie zersetzen sich meist bei einer Temperatur, die etwas höher liegt, als zu ihrer Bildung erforderlich ist, unter Feuererscheinung und Explosion; einige vertragen aber auch eine starke Glühhitze und zersetzen sich nur dabei, wenn Chlor, ein Alkalihydrat oder ein leicht reducirbares Metalloxyd vorhanden ist und zwar unter Explosion. Einige Nitroide verbinden sich mit dem Chlorid desselben Metalles, z. B. Stickstoffquecksilber, andere mit dem Cyanid desselben Metalles, z. B. Stickstofftitan, und noch andere mit Amid, z. B. Stickstoffwolfram. Durch Säuren werden sie in ein Oxydsalz und Ammoniaksalz verwandelt.

Carbonide oder **Kohlenstoffmetalle.**

Die Kohlenstoffmetalle sind ebenfalls nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar, bei der Berührung gewisser Metalle mit Kohle in hoher Temperatur, theils mittelbar, z. B. bei der Reduction verschiedener Metalloxyde durch Kohle, und beim

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0137-2

Erhitzen pflanzensaurer Metallsalze, ferner und zwar nur dabei in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen beim Glühen einiger Cyanmetalle und zwar am besten von Schwefelcyanmetallen in verschlossenen Gefässen. Sie haben meist noch Metallglanz, sind spröder als die reinen Metalle, auch leichter schmelzbar als diese, und entlassen den Kohlenstoff beim Erhitzen an der Luft als Kohlensäure, beim Lösen in Säuren aber als eine graphitartige Masse.

Phosphoride oder **Phosphormetalle.**

Auch die Phosphormetalle sind nur Kunsterzeugnisse und entstehen theils unmittelbar und dann unter Feuererscheinung bei vielen Metallen, theils mittelbar, z. B. beim Glühen phosphorsaurer Salze mit Kohle, oder der Metalloxyde in Phosphorwasserstoffgas, und beim Einleiten dieses Gases in die Lösungen einiger Metallsalze.

Die wenigen Phosphormetalle, die man ihrer Zusammensetzung nach kennt, entsprechen der Formel M_3P, womit ihre Bildung aus Oxyden durch Phosphorwasserstoff stimmt, denn $3\,MO + PH_3 = M_3P + 3\,HO$. Die Metalle mit unbestimmtem Phosphorgehalt sind zwar metallglänzend, aber härter, fester und spröder, als für sich. Die wirklichen Phosphormetalle oxydiren sich leicht an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, und werden in basische phosphorsaure Salze verwandelt, und die Phosphoralkalimetalle und Erdalkalimetalle zersetzen sich in Wasser zu Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaurem Salz.

Arseniide oder **Arsenmetalle.**

Die Arsenmetalle finden sich nicht selten im Mineralreich und zwar meist unter einander oder mit Schwefel- und Antimonmetallen verbunden; künstlich werden sie den Phosphormetallen analog gebildet und zwar ist ihre unmittelbare Entstehung aus Metall und Arsen bei erhöhter Temperatur ebenfalls mit Feuererscheinung verbunden. Sie sind meist metallglänzend, aber spröder und leichter schmelzbar als die reinen Metalle, und entlassen beim Erhitzen an der Luft nicht alles Arsen. Die Arsenalkalimetalle geben bei der Berührung mit Wasser Arsenwasserstoff und arsenigsaures Kali, die übrigen werden aber nur durch verdünnte Säuren in deren Salz und Arsenwasserstoff umgesetzt.

Stibiide oder **Antimonmetalle.**

Die Antimonmetalle finden sich zum Theil rein, wie Antimonnickel oder Antimonsilber, zum Theil mit Schwefel- und Arsenmetallen verbunden im Mineralreich vor und lassen sich künstlich den Phosphor- und Arsenmetallen analog erzeugen; auch bei ihnen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0138-8

wird durch unmittelbare Bildung aus Antimon und Metall in erhöhter Temperatur oft Feuererscheinung veranlasst. Sie sind den Arsenmetallen ähnlich, aber in der Regel noch weisser; die Antimonalkalimetalle zersetzen zwar das Wasser, aber geben dabei nur Wasserstoffgas; die übrigen sind gegen Wasser beständig und geben in Berührung mit Salzsäure Antimonwasserstoff.

Bor- und Kieselmetalle.

Verbindungen dieser Art kennt man bis jetzt nur wenige und auch diese sind nur unvollständig untersucht.

Metalllegirungen, Chalkide.

Die edlen Metalle sind die einzigen, welche in der Natur als Legirungen vorkommen, die übrigen sind nur als Kunsterzeugnisse bekannt, aber nicht selten von hoher praktischer Wichtigkeit. Die meisten Metalle können sich unter einander bei gehöriger Temperatur vereinigen. Früherhin betrachtete man diese Legirungen (das Erz der Alten [daher von χαλκός die obige Nebenbezeichnung] war eine Metalllegirung) als blosse Gemische; da sich aber nicht selten zwei Metalle unter Feuererscheinung verbinden, da die verbundenen Metalle specifisch schwerer oder leichter geworden sind, als durch das arithmetische Mittel ausgedrückt wird, da die Farbe der Legirung oft ganz unabhängig von den Bestandtheilen ist, da die Legirungen meist härter und leichter schmelzbar sind, da ferner Legirungen von bestimmter Form eine unveränderbare Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen zeigen, und da endlich aus flüssigen Legirungen bei gewissen Temperaturgraden verschiedene stöchiometrisch zusammengesetzte Metallverbindungen sich ausscheiden, so ist auch hier die stöchiometrische Zusammensetzungsweise die maassgebende und wir können solche Metallgemische, die keine stöchiometrische Zusammensetzung haben, entweder als Gemenge oder als Lösungen von stöchiometrisch zusammengesetzten Legirungen mit oder in dem Ueberschuss des eines Metalls betrachten. Bei der Vermischung gewisser stöchiometrisch zusammengesetzter Legirungen entstehen mitunter solche, deren Schmelzbarkeit wiederum geringer ist; so schmilzt Bleiwismuth von der Zusammensetzung Pb_3Bi_2 ohngefähr bei 185° und Zinnwismuth von analoger Zusammensetzung (Sn_3Bi_2) ohngefähr bei 135°, das Gemische beider im stöchiometrischen Verhältniss (also Pb_3Bi_2, Sn_3Bi_2) aber schon bei etwas über 98°; ferner giebt das feste Bleiamalgam (PbHy) mit dem festen Wismuthamalgam (Hy_3Bi_2) bei 20° mit einander vermischt unter einer Temperaturerniedrigung bis auf — 1° herab eine flüssige

Verbindung. Es scheinen demnach auch die binären Legirungen sich in stöchiometrischen Verhältnissen zu verbinden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit den übrigen Metallen werden im Besonderen Amalgame oder verquickte Metalle genannt, bei denen ebenfalls die Zusammensetzung in stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden kann.

Die Metalle sind in Betreff ihres specifischen Gewichtes in zwei grosse Gruppen geschieden worden, nemlich in schwere Metalle, bei denen das specifische Gewicht über 5,0 liegt, und in leichte Metalle, bei denen dieses noch nicht 5,0 beträgt. Da mit dieser Gruppirung der chemische Charakter der Metalloxyde zusammenfällt, nemlich dass die Oxyde der leichten Metalle niemals wirkliche Säuren sind, während die Mehrzahl der schweren Metalle sowohl Basen wie Säuren bilden (man hat in der neuesten Zeit Metallsäuren von Eisen, Kupfer, Wismuth u. s. w. kennen lernen, von denen man früher gar keine Vermuthung hatte und es ist nicht unwahrscheinlich, dass alle schweren Metalle saure Oxydationsstufen bilden können), so müssen wir dieselbe beibehalten und die Glieder derselben nach anderen allgemeinen Eigenschaften in Unterabtheilungen zusammenstellen.

Wir bringen im Nachstehenden von den Verbindungen der Metalle nur die binären in Betracht und führen diese auch nur in ihrer chemischen Bezeichnungsweise, d. h. in den die Zusammensetzung nach Antheilen (Mischungsgewichten, Atomen) ausdrückenden Formeln an. Um nun aber die Art ihres chemischen Charakters, d. h. ihre basische, saure oder indifferente Natur zugleich mit ausdrücken zu können, erlauben wir uns, für die Metallbasen die chemische Formel umzusetzen, nemlich das Zeichen des aciden Bestandtheils, des Sauerstoffs, Schwefels u. s. w., Chlors u. s. w., und Fluors voranzusetzen, für die Säuren aber die gewöhnliche Formel, bei der der acide Bestandtheil hinter dem Metallzeichen steht, beizubehalten. Diejenigen binären Verbindungen, an denen der basische oder der saure Charakter unbestimmt ist, werden durch Vorsetzung eines Fragezeichens hervorgehoben, aber ihr muthmaasslicher Charakter durch die Art der Formel ausgedrückt. Diejenigen Oxyde, welche in dem einen Fall saurer, im anderen Fall basischer Natur sein können, werden durch beide Formeln bezeichnet und endlich diejenigen Verbindungen, die bestimmt von indifferenter Beschaffenheit sind, durch Vorsetzung des Nullzeichens charakterisirt. Endlich ein Fragezeichen hinter der Formel soll ausdrücken, dass das Bestehen einer derartigen Verbindung zweifelhaft oder die Richtigkeit der Formel fraglich ist. Wir hätten uns

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0140-8
DFG

eben so gut zur Charakterisirung der basischen, sauren und indifferenten, d. h. ohne Zersetzung nicht zur weiteren chemischen Thätigkeit geeigneten Verbindungen durch die elektrochemische Theorie leiten lassen und für erstere die positive (+), für die zweiten die negative (—) Polarität, für die dritten aber als chemische Indifferenz eine Null als Bezeichnung benutzen können, standen aber hiervon desshalb ab, weil sie leicht zu Druckfehlern und desshalb zu Irrthümern Veranlassung giebt. Nach unserer Bezeichnungsweise, drückt z. B. OFe und O_3Fe_2 die beiden basischen Eisenoxyde, FeO_3 aber die Eisensäure, o OFe_4 das indifferente Eisensuboxydul, ClSn das basische Zinnchlorür, d. h. die Chlorobase, $SnCl_2$ das saure Zinnchlorid, d. h. die Chlorosäure des Zinns, SnO_2 das Zinnoxyd als Säure, O_2Sn aber als Base aus.

I. Die schweren Metalle.

Das specifische Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Aridium, Blei, Chrom, Eisen, Gold, Iridium, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niobium, Osmium, Palladium, Pelopium, Platin, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium, Silber, Tantal, Titan, Uran, Vanadin, Wismuth, Wolfram, Zink und Zinn) liegt über 5,0 für die ermittelten Fälle.

A. Elektronegative Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung bilden mit dem Sauerstoff insbesonders und zum Theil sehr mächtige Säuren, obgleich sie auch basische Oxyde, aber doch von nur unbedeutender chemischer Affinität bilden können. Hierher gehören von dem mächtigsten elektronegativen Metall abwärts das Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Tantal, Niobium, Pelopium, Titan und Zinn. Sie sind mit Ausnahme des letzten spröde und strengflüssig, zersetzen das Wasser nur bei der Rothglühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von Säuren. Ihre niederen Oxyde sind nur schwache Basen oder von indifferenter Beschaffenheit, die höheren aber Säuren, die gewöhnlich in Wasser unlöslich und dann ohne Reaction auf Pflanzenfarben, alle aber feuerbeständig sind.

Chrom.

$Cr = 26{,}5$ oder $331{,}25$.

(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OCr, O_3Cr_2 und Cr_2O_3, ? S_3Cr_2, ? Cr_2Cl_3, ? Cr_2Br_3 (I_3), Cr_2F_3, o Cr_2P. CrO_3, CrS_3, $CrCl_3$, CrF_3, Cr_2O_7 ? ? $ClCr$,

Vanadin.

V = 68,50 oder 856,25.

Verbindungen.

o OV, o VP?.
VO_2 und O_2V, VS_2, ? Cl_2V, ? Br_2V, ? I_2V, VF_2,
VO_3 und O_3V, VS_3, VCl_3, VF_3,

Das Vanadin ist ein sehr seltnes Metall; es findet sich in einigen Eisenerzen und als Vanadsäure (VO_3) im Rothbleierz von Ximapan und im Vanadinit. Es ist spröde, pulverig, silberweiss, unschmelzbar und ein guter Leiter der Elektricität, entzündet sich an der Luft beim gelinden Glühen und wird von Salpetersäure mit blauer Farbe gelöst, aber nicht von Schwefelsäure, Salzsäure und Flussspathsäure angegriffen, auch nicht von schmelzenden Alkalien oxydirt; die Vanadsäure kann durch desoxydirende Substanzen zu Vanadigsäure und dem indifferenten Oxyd reducirt werden, aber auch in eine Uebervanadsäure (VO_4?) verwandelt werden.

Molybdän.

Mo = 48,0 oder 600,0.

Verbindungen.

OMo, ? ClMo, ? IMo, ? FMo, PMo?.
O_2Mo, ? S_2Mo, ? Cl_2Mo, ? F_2Mo,
MoO_3 und O_3Mo, MoS_3, $MoCl_3$?, MoF_3,
MoS_4,

Das Molybdän findet sich geschwefelt als sog. Wasserblei oder Molybdänglanz und als Säure im Gelbbleierz, ist oxydirt silberweiss, stark metallglänzend, hart, spröde, doch in kleinere Stücke zerdrückbar, von 8,62 spec. Gewicht und strengflüssig; es oxydirt sich beim Glühen an der Luft und bei der Einwirkung starker Säuren, löst sich jedoch nicht in Salzsäure und Flusssäure. Die Molybdänsäure findet sich auch natürlich als Molybdänocker und giebt, mit Natron verbunden, durch Glühen mit Salmiak das Molybdänoxyd und, mit Ammoniak verbunden, in Berührung mit Zink und Salzsäure das Molybdänoxydul. Molybdänsäure giebt mit Molybdänoxyd ein wahres Sauerstoffsalz.

Wolfram.

W = 92,0 oder 1150,0

Verbindungen.

O_2W und WO_2, ? S_2W, ? Cl_2W, ? Br_2W, o PW_4,
WO_3, WS_3, WCl_3, WBr_3, WF_3,

W_3N,
$W H_2N$, $\left\{ W_3N + W(H_3N). \right.$

Das Wolfram findet sich nur als Säure und zwar mit Eisen- und Manganoxydul im Wolframerz, mit Kalk im Tungstein oder Scheelit und mit Bleioxyd im Scheelbleispath; es ist pulverig und stahlgrau, im geschmolzenen Zustand eisenglänzend und von 17,6 spec. Gewicht, äusserst hart und kaum feilbar, ritzt Quarz und Rubin, ist jedoch selbst spröde, äusserst strengflüssig und von krystallinischem Bruch und verglimmt beim Glühen an der Luft (spielt in der neuesten Zeit eine wichtige Rolle, nemlich zur Fabrikation des Wolframstahls). Die Molybdänsäure findet sich nur sehr selten rein im Mineralreich und giebt durch Glühen des Kalisalzes mit Salmiak das Wolframoxyd, das mit Wolframsäure ein wahres Sauerstoffsalz und dieses mit wolframsaurem Natron ein Doppelsalz bildet.

Ilmenium = Il.

In den Yttroilmenit will Hermann das saure Oxyd eines besonderen Metalles aufgefunden haben und benannte es Ilmensäure, von der H. Rose aber erklärt, dass sie wolframhaltige Niobsäure sei, wogegen der Entdecker bemerkte, dass letzterer ein anderes Mineral in Arbeit gehabt habe.

Tantalmetalle.

In den im Allgemeinen seltenen Fossilien, welche Tantalite benannt werden, fand man fürerst das Tantal auf und betrachtete es als das gemeinschaftliche Metall dieser Fossilien, bis man beobachtete, dass das Metall in den finnländischen Tantaliten, jetzt das eigentliche Tantal, verschieden sei von der metallischen Grundlage der bairischen Tantalite, in denen man zwei besondere Metalle, das Niobium und Pelopium, nachwies. In ihrem chemischen Verhalten und dem Charakter der Verbindungen haben jedoch diese Metalle viel Analogie, wesshalb ihre bekannten Verbindungen sogleich neben einander angeführt werden.

Pelopium.	Niobium.	Tantal
Pe = ?	Nb = ?	Ta = ?

Verbindungen.

PeO_2 ?, NbO_2 ?;
PeO_3 und O_3Pe, $PeCl_3$, NbO_3 und O_3Nb, $NbCl_3$;
? TaO_2,
TaO_3 und O_3Ta, TaS_3, $TaCl_3$, TaF_3.

Das Pelopium kennt man bis jetzt nur als schwarzes Pulver und von seinen Verbindungen auch nur eine Oxydationsstufe, die

Pelopsäure, welche weiss ist und durch Erhitzen in Wasserstoffgas etwas geschwärzt wird, und das gelbe flüchtige Chlorid.

Das Niobium ist schwarz, pulverförmig, verbrennt an der Luft unter starker Erglühung und ist nur in einem Gemenge von Flusssäure mit Salpetersäure löslich; sein bekanntes Oxyd, die Niobsäure, ist weiss und wird beim Erhitzen in Wasserstoffgas mehr geschwärzt als die Pelopsäure; das Chlorid ist weiss, unschmelzbar und wenig flüchtig.

Das Tantal ist pulverig, schwarz, unter dem Polirstahl glänzend stahlgrau und unschmelzbar; an der Luft erhitzt verglimmt es und ist nur in einem Gemisch von Flusssäure mit Salpetersäure löslich. Die Tantalsäure ist weiss und bleibt es auch beim Erhitzen in Wasserstoffgas, die Tantaligsäure hingegen ist dunkelgrau und ritzt Stahl. Tantalchlorid ist gelb, leicht schmelzbar und flüchtig.

Titan.

Ti = 25,25 oder 315,625.

Verbindungen.

$_0$ OTi, TiP ?, ? TiN,
? O_3Ti_2, . ? Cl_3Ti_2, ? Ti_3N_2,
TiO_2 und O_2Ti, ? TiS_2, ? $TiCl_2$, TiF_2, ? Ti_5N_3.

Das Titan findet sich als Säure im Rutil, Brookit und Anatas und die Säure mit Kalk und Eisenoxyd verbunden als Titanit, Polymignit, Pyrochlor, Ilmenit, Menakit, Isarin, Titaneisen, Perowskit, Greenovit, Mosandrit, Euxenit, Aeschinit und Oerstedtit und als Fluorid im Warwickit. Es ist dunkelgrau, pulverig, nicht krystallinisch, verbrennt an der Luft oder in Chlorgas erhitzt mit blendender Lichtentwicklung, mit Mennige erhitzt unter explosiver Feuererscheinung, zersetzt Wasser beim Kochen und ist in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich. Die Titansäure bildet zwei Modificationen. Die schönen, stark metallglänzenden, rothen Würfel, welche sich in Hohöfen bilden, wo Titan-haltige Eisenerze ausgeschmolzen werden, sind nicht, wie man früher glaubte, reines Titan, sondern eine höchst merkwürdige Verbindung von Titancyanür mit einem besonderen Titannitroid (nemlich $TiCy + 3\,Ti_8N$) und lassen sich auch künstlich erzeugen.

Zinn.

Sn = 59,0 oder 737,50.
(vergl. zweite Abth.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0144-1
DFG

Verbindungen.

OSn, ? SSn, ? SeSn, ClSn und SnCl, ? BrSn, ISn und SnI,
? O_3Sn_2, ? S_3Sn_2, ? Cl_3Sn_2, Sn_2I_3 ?,
SnO_2 und O_2Sn, SnS_2, $SnSe_2$, $SnCl_2$, $SnBr_2$,
SnP_2, $SnAs_2$, $SnSb_2$.

B. Edle Metalle.

Die Metalle dieser Abtheilung sind von ihrem am meisten elektronegativen Glied abwärts das Gold, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Silber und Quecksilber. Ihr spec. Gewicht liegt über 10,0; sie sind meist stark metallglänzend und von grosser Zähigkeit und alle, mit Ausnahme des schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und flüchtigen Quecksilbers, strengflüssig und feuerbeständig. Sie finden sich niemals oxydirt (wohl Iridium und Osmium mit Chrom- und Eisenoxyd verbunden), sondern stets für sich oder unter einander oder mit Schwefel, Selen und Tellur, Arsen und Antimon und deren Verbindungen mit anderen Elementen, einige (Silber und Quecksilber) auch mit Chlor (Brom und Iod) verbunden. Die edlen Metalle, mit Ausnahme von Osmium und Quecksilber, werden beim Erhitzen mit Sauerstoff nicht verändert und lassen sich mit demselben nur mittelbar verbinden. Die Oxyde werden meist durch die Hitze wieder zersetzt und sind von nur schwach basischer, mehr saurer Beschaffenheit und einige derselben wirkliche Metallsäuren. Sämmtliche edle Metalle werden aus ihren Lösungen durch die elektropositiven Metalle, Oxydulsalze, unvollkommene Säuren und einige organische Verbindungen abgeschieden. (Das Nickel, welches sich gegen Sauerstoff wie das Quecksilber verhält, d. h. bei einer gewissen Temperaturerhöhung an der Luft in Oxyd verwandelt, dieses aber bei stärkerer Erhitzung in seine Bestandtheile zersetzt wird, zeigt doch in anderer Beziehung grosse Aehnlichkeit mit Kobalt und Kupfer, so dass es diesen anzureihen ist.)

Gold.

Au = 196,5 oder 2456,25.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

? AuO, ? AuS, AuTe, AuCl, AuI,
O_3Au u. AuO_3, AuS_3, $AuCl_3$, $AuBr_3$, AuI_3,
AuP_x, $AuAs_x$, $AuSb_x$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0145-7

Osmium.

Os = 99,5 oder 1243,75.

Verbindungen.

OOs,	SOs ?,	OsCl,	OsP_x,	OsN (+ OsO_4).
? Os_2O_3,	S_3Os ?,	Os_2Cl_3,		
O_2Os,	S_2Os ?,	$OsCl_2$,		
OsO_3,	OsS_3 ?,	$OsCl_3$,		
OsO_4,	OsS_4,	$OsCl_4$,		

Das Osmium findet sich mit Iridium entweder legirt oder beide Metalle sind, wie im Irit, oxydirt und mit Eisen- und Chromoxyd verbunden. Das gediegene Iridosmium, so wie die oxydirte Verbindung finden sich stets mit den Platinerzen. Es ist entweder compact und dann bläulich weiss und weniger glänzend als Platin, oder porös und pulverig, von 10,0 spec. Gewicht, im Ofenfeuer unschmelzbar und feuerbeständig, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und ist nur, wenn es schwach geglüht wurde, in Salpetersäure löslich, bleibt aber ausserdem in allen Säuren unveränderlich. Beim Verbrennen oder durch Einwirkung der Salpetersäure unter dem angegebenen Umstand entsteht sogleich die höchste Oxydationsstufe, die Osmiumsäure, aus der durch partielle Desoxydation Osmigsäure (OsO_3) und das Osmiumsesquioxydul (Os_2O_3), das Osmiumoxydul und Osmiumoxyd (OsO und OsO_2) aber nur bei der Zersetzung der Verbindungen der entsprechenden Chloride mit Chlorkalium durch Aetzkali erzeugt werden.

Ruthenium.

Ru = 52,0 oder 650,0.

Verbindungen.

ORu,			? RuCl,
O_3Ru_2,		Ru_2S_3,	Ru_2Cl_3,
O_2Ru und	RuO_2,	RuS_2,	$RuCl_2$.
RuO_3,			

Das Ruthenium findet sich im Iridosmium des Platinerzes und ist schwarz- oder weissgrau, porös, leichter als Iridium; es verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Ruthensesquioxydul (O_3Ru_2) und verwandelt sich beim Glühen mit Salpeter oder ätzenden Alkalien in Ruthensäure (RuO_3); das Ruthenoxydul (ORu) und Ruthenoxyd (RuO_2) werden aus dem entsprechenden Chlorür oder Sulphid durch Aetzkali dargestellt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0146-2

Rhodium.

Rh = 52,25 oder 653,125.

Verbindungen.

ORh, O_3Rh_2 und Rh_2O_3, ? SRh, ? S_3Rh_2, ? ClRh, Rh_2Cl_3, o $RhAs_x$.

Das Rhodium ist ein Bestandtheil der Platinerze und vor dem Knallgasgebläse geschmolzen silberweiss, metallglänzend, spröde und von 11,0 spec. Gewicht; nur als feines Pulver wird es beim Erhitzen an der Luft oxydirt, wird für sich durch keine Säure angegriffen, in der Legirung mit Platin aber durch Königswasser gelöst und auch für sich durch Schmelzen mit reinen, salpetersauren und sauren schwefelsauren Alkalien oxydirt. Seine Oxyde, so wie die Chloride, bilden mehrere intermediäre Verbindungen.

Iridium.

Ir = 98,75 oder 1234,375.

Verbindungen.

OIr, O_3Ir_2, O_2Ir, IrO_3, IrS, Ir_2S_3, IrS_2, IrS_3, IrCl, Ir_2Cl_3, $IrCl_2$, $IrCl_3$, IrI_2, o IrC_2, o IrP_x.

Das Iridium findet sich mit Osmium (und Ruthenium) in den verschiedenen Arten des Iridosmiums, auch für sich fast rein, oxydirt im Irit und mit Platin, Rhodium, Palladium und einigen anderen Metallen im Platinerz. Das gediegen vorkommende Metall ist dimorph, bildet nemlich entweder reguläre Oktaëder oder Rhomboëder, und ist von 21,83 spec. Gewicht; das künstlich geschiedene hingegen ist grau, pulverig, von 15,86 spec. Gewicht und nicht im Knallgasgebläse, wohl aber vor dem Deflagrator schmelzbar, wo es dann weiss und glänzend erscheint und ein spec. Gewicht von 18,68 zeigt. Für sich ist es in allen Säuren nicht und mit Platin legirt nur etwas in Königswasser löslich; durch Glühen mit ätzenden und salpetersauren Alkalien wird es in Iridsesquioxydul (O_3Ir_2) und mit Kochsalz und Chlor in Iridsesquichlorür (Ir_2Cl_3) verwandelt; aus letzterem lassen sich die übrigen Chloride und aus diesen die entsprechenden Oxyde darstellen.

Platin.

Pt = 98,5 oder 1231,25.

(vergl. zweite Abth.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0147-8

Verbindungen.

OPt und PtO, ? PtS, ? PtSe, ? PtCl, ? PtBr, ? PtI, PtF_2
O_2Pt und PtO_2, PtS_2, $PtSe_2$, $PtCl_2$, $PtBr_2$, PtI_2,
o Pt_3N, o PtC_2, PtB_x, und $PtSi_x$,
? PtAs und $PtSb_x$.

Palladium.

Pd = 53,25 oder 665,675.

Verbindungen.

o OPd_2 o PdC, o PdP_x,
? $PdAs_x$ u. ? PdSb.

OPd PdCl, PdBr, PdI,
O_2Pd u. PdO_2, ? PdS_2, ? PdSe, $PdCl_2$,

Das Palladium findet sich für sich und ziemlich rein in Platinerzen, von denen es auch ein integrirender Bestandtheil ist; ferner mit Gold und mit Gold und Silber, ist rücksichtlich der Farbe und der Geschmeidigkeit dem Silber sehr ähnlich (das natürliche ist dimorph), geschmolzen von 11,3, gewalzt aber von 11,8 spec. Gewicht und äusserst strengflüssig, aber schweissbar. Beim Erhitzen an der Luft läuft es an, wird aber in der Weissglühhitze wieder blank, und verbrennt im Knallgasgebläse unter lebhaftem rothem Funkensprühen zu Palladiumoxydul (OPd); das Metall löst sich in kalter Salpetersäure und Salpetersalzsäure, auch langsam in erhitzter Schwefelsäure, und wird beim Schmelzen mit Kali oder Salpeter oxydirt. Das Palladiumoxyd (O_2Pd) wird durch Zersetzung des Chlorides und dieses durch Zersetzung des Sulphides, letzteres aber durch Glühen des Metalles mit Schwefel gewonnen.

Silber.

Ag = 108,0 oder 1350,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OAg_2, ? $ClAg_2$,
OAg, SAg, SeAg, TeAg, AgCl, AgBr, AgI, ? AgC, ? AgP ?,
o O_2Ag, $AgSe_2$, ? AgC_2, ? AgP_2?,
? Ag_2As?, ? Ag (4 u. 6) Sb, ? AgSi?.

Quecksilber.

Hg = 100,0 oder 1250,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OHg_2, ? SHg_2, ? $Te_x Hg$, ? $ClHg_2$, ? $BrHg_2$, ? IHg_2, ? FHg_2,
OHg, ? SHg, ? SeHg, HgCl, HgBr, HgI, HgF,
? Hg_3N, o HgP_x, ? As_2Hg, ? $HgSb_x$.
? $Hg(NH_2)$,

C. Unedle Schwermetalle.

Als unedle Metalle werden das Aridium, Blei, Eisen, Kadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Uran und Wismuth betrachtet, deren spec. Gewicht zwischen 6,0 und 12,0 liegt. Sie sind (Aridium?) ausgezeichnet metallglänzend, lassen sich in Betracht ihrer Schmelzbarkeit in leicht schmelzbare Schwermetalle, wohin Zink, Kadmium, Blei und Wismuth gehören, die auch sämmtlich bei stärkerer Erhitzung flüchtig sind, und in schwer schmelzbare Schwermetalle, wohin Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupter und Uran gehören, eintheilen; unter den letzteren finden sich die einzigen Metalle, denen Magnetismus ertheilt werden kann und die man als magnetische Metalle zu einer Gruppe vereinigen könnte (nemlich das Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan), wenn sie sonst in chemischer Beziehung Analogien zeigen würden; diese finden aber nur zwischen Kobalt und Nickel statt, obgleich diese nebst den von Eisen und Mangan in ihren basischen Oxydulen Isomorphie zeigen, aber dieselbe auch mit dem Zinkoxyd und Kupferoxyd und selbst der Magnesia theilen. Es ist überhaupt schwierig, die unedlen Metalle zu Folge eines gleichen chemischen Verhaltens zu gruppiren, da sie, wenn auch ihre Verbindungen in einer Weise Aehnlichkeiten haben, doch in anderer bedeutende Abweichungen zeigen und dieser zu Folge anders gruppirt werden müssten.

Die unedlen Metalle werden sämmtlich beim Erhitzen an der Luft oxydirt und mehrere verbrennen dabei, andere beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit starker Lichtentwicklung; das Wasser zersetzen sie aber nur bei hoher Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Durch Salpetersäure werden sie sämmtlich oxydirt und aufgelöst. Die Oxyde der unedlen Metalle sind meist farbig, doch ihre Hydrate dagegen heller oder selbst weiss; durch Glühen verlieren nur einige der höheren Oxydationsstufen einen Theil des Sauerstoffs (nur Nickel entlässt denselben gänzlich und kann desshalb als Uebergangsglied von den edlen zu den unedlen Metallen betrachtet werden); alle Oxyde werden durch Erhitzen mit Wasserstoff oder Kohle vollständig desoxydirt. Die Oxyde sind sämmtlich in Wasser unlöslich und desshalb (mit

Ausnahme des Bleioxydes) ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In Betreff des chemischen Charakters sind die meisten Oxyde dieser Abtheilung ziemlich starke Basen, doch können auch einige dieser selbst sich gegen andere mächtigere Basen wie schwache Säuren verhalten. Mehrere der unedlen Metalle bilden zwei basische Oxyde, so wie einige auch Metallsäuren geben; indifferente Oxyde werden ebenfalls von mehreren unedlen Metallen gebildet.

Nickel.

Ni = 29,5 oder 368,75.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o ONi_2, SNi_2, NiN?, o NiC_x,
ONi u. NiO, NiS, ? ClNi, ? BrNi, ? INi, ? FNi,
o O_3Ni_2,
o NiS_2,

o NiP_x, NiAs, (Ni $_{(4,\ 3\ u.\ 2)}$ As), ? Ni_2Sb und NiSb.

Kobalt.

Co = 29,5 oder 368,75.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen:

OCo u. CoO, ? SCo, ? SeCo ?, ? ClCo, ? BrCo, ? ICo, o Co_3P,
o O_3Co_2, ? S_3Co_2, ? Cl_3Co_2,
CoO_3 ?, o CoS_2,
? AsCo, $CoSb_x$.
? As_3Co_2.

Kupfer.

Cu = 31,75 oder 396,875.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OCu_2, ? SCu_2, ? $SeCu_2$, ? CuTe, Cu_2Cl, Cu_2Br, Cu_2I,
OCu u. CuO, ? SCu, ? SeCu, $CuCl_x$, CuBr, CuI ?,
o CuO_2, ? CuS_2,
CuO_3, ? $CuS_{3\ (4)}$,
? Cu_2F, ? Cu_6N, CuC_x, ? $PCu_{2\ (3\ u.\ 6)}$,
? CuF,
o $AsCu_{4\ (5\ u.\ 8)}$, $CuSb_x$.

Zink und Kadmium.

Zn = 32,75 oder 409,375 und Cd = 56,0 oder 700,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OZn_2 u. o O_2Zn.; OZn u. ZnO, ? SZn, ? SeZn, ? TeZn, ZnCl,
o OCd_2, OCd ? SCd, ? ClCd,

ZnBr, ZnI, ZnF, ZnN ?, o ZnC_x, o Zn_3P, ? $ZnAs_x$ u. ? $ZnSb_x$.
? BrCd, ? ICd, ? FCd, CdN_x?, Cd_xP ?

Blei.

Pb = 103,5 oder 1293,75.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OPb_2, o O_4Pb_3, o $SPb_{2\,(u.\,4)}$,
OPb u. PbO, ? SPb, ? SePb, ? TePb, ? ClPb, PbBr,
PbO_2, ? PbS_5,

PbI, ? FPb, o $PPb_{2\,(u.\,3)}$, ? PbAs, ? $SbPb_{2\,(u.\,4)}$, o Pb_xSi.

Wismuth.

Bi = 107,0 oder 1337,50.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OBi_2, o O_2Bi, ? SBi,
O_3Bi_2, ? S_3Bi_2, ? Se_3Bi_2, ? Te_3Bi_2, ? Cl_3Bi_2, ? Br_3Bi_2,
Bi_2O_5,

? I_3Bi_2, ? F_3Bi_2,
Bi_xP, Bi_xAs, Bi_xSb.

Uran.

U = 60,0 oder 750,0.

Verbindungen.

o O_3U_4, ? Cl_3U_4,
OU u. UO, ? SU, ? ClU, ? BrU, ? IU,
O_3U_2 u. U_2O_3, ? Cl_3U_2, ? U_2F_3.

Das Uran findet sich selten und nur oxydirt im Uranocker (U_2O_3) und in der Pechblende oder dem Uranpecherz (U_3O_4 oder $UO + U_2O_3$), auch mit einigen Säuren verbunden. Es stellt ein schwarzes Pulver oder zusammen geschweisste, silberglänzende,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0151-0

feilbare und anscheinend etwas ductile Fäden und Blätter dar, verbrennt an der Luft erhitzt unter lebhaftem Glanz zu Uranoxyd-oxydul und wird vom Wasser nur unter Mitwirkung von Säuren in Uranoxydul (UO) verwandelt, das als dauernd schwarze Farbe bei der Porzellanmalerei verwendet wird.

Eisen.

Fe = 28,0 oder 350,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

o OFe_4, o SFe_2 (u. 8), OFe, ? SFe, ? SeFe, ? TeFe, ? ClFe, O_3Fe_2 u. Fe_2O_3, ? Fe_2S_3, ? Se_3Fe_2, ? Fe_2Cl_3, FeO_3, ? FeS_2, FeS_3,

? BrFe, ? IFe, FeF ? Fe_4 C, ? Fe_4 (u. 2) P, ? Fe_4 (oder 5) N, ? Fe_2Br_3, ? Fe_2I_3, Fe_2F_3, ? Fe C, ? FeAs, $FeSb_x$, ? Fe C_2, $FeSi_x$.

Aridium.

Ad ?

Die Existenz dieses von Ullgren in einem schwedischen Chromeisenstein aufgefundenen zwischen dem Eisen und Cerer eingereiheten Metalles ist nach Bahr problematisch.

Mangan.

Mn = 27,5 oder 343,75.
(vergl. zweite Abth.)

OMn ? SMn, ? SeMn, ? ClMn, ? BrMn, ? IMn, O_3Mn_2 u. Mn_2O_3, ? Cl_3Mn_2, ? I_3Mn_2, o MnO_2, MnO_3 u. Mn_2O_7, ? Mn_2Cl_7,

MnF, MnP ?, Mn_3As. ? Mn_2F_3, Mn_2F_7,

II. Die leichten Metalle.

Das spec. Gewicht der hierher gehörenden Metalle (Alumium, Baryum, Beryllium, Calcium, Cerer, Didym, Erbium, Kalium, Lanthan, Lithium, Magnesium, Natrium, Norium, Strontium, Ter-

bium, Thorium, Yttrium und Zirkonium, nebst dem zusammengesetzten Ammonium) liegt unter 5,0. Nach dem Verhalten der Oxyde der Leichtmetalle gegen Wasser lassen sich dieselben in zwei Reihen gruppiren, nemlich in Leichtmetalle mit unlöslichen Oxyden und in solche mit löslichen Oxyden. In den Oxyden ist (mit Ausnahme der Superoxyde) der basische Charakter streng ausgedrückt, wenn auch einige der basischen Oxyde mitunter die Rolle einer Säure spielen können.

A) Leichtmetalle mit in Wasser unlöslichen Oxyden.

Erdmetalle.

Die Metalle dieser Reihe sind theils geschmolzen und metallglänzend, theils pulverförmig und nehmen auch dann unter dem Polirstahl nur wenig Glanz an, zum Theil leicht, zum Theil schwer brennbar und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oder unter Mitwirkung von Säuren. Die hierher gehörenden Metalle sind das Alumium, Beryllium, Cerer, Didym, Erbium, Lanthan, Norium, Terbium, Thorium und Zirkonium. Die Oxyde derselben sind erdartiger Beschaffenheit, wesshalb sie auch im Allgemeinen Erden und ihre metallischen Grundlagen Erdmetalle genannt werden, und mit Ausnahme des Didym und Cereroxydes und der Erbinerde weiss. Nach dem gemeinschaftlichen Charakter dieser Oxyde zerfallen die Erdmetalle in drei Unterabtheilungen, nemlich in Metalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden, in solche mit thonartigen Erden und in solche mit Erden im engeren Sinn.

1) Leichtmetalle mit den schweren Metalloxyden ähnlichen Erden.

Als solche sind das Cerer, Didym und Lanthan zu betrachten, die sich besonders noch dadurch charakterisiren, dass sie im oxydirten Zustand stets mit einander vorkommen (im Cerit). Das Cerer bildet noch zwei bestimmte basische Oxyde, von denen das niedrigere analog dem Mangan und Eisenoxydul schon durch den Zutritt der Luft in das höhere übergeht, und macht demnach das Uebergangsglied von den schweren zu den leichten Metallen. Das Didym und Lanthan bilden nur ein, ersteres aber ein farbiges basisches Oxyd.

Cerer.

Ce = 47,25 oder 590,625.

Verbindungen.

OCe, O_3Ce_2 u. Ce_2O_3, ? SCe, S_3Ce_2, ? SeCe, ? ClCe, ? Cl_3Ce_2, ? BrCe, ? ICe, ? FCe, Ce_xP, Ce_2F_3.

Das Cerer findet sich mit Lanthan und Didym im Cerit oxydirt, ferner im Gadolinit und Orthit und als ein Oxyfluorid (Ce_2F_3, Ce_2O_3, 3 HO) im Fluorcerium, und mit Fluorcalcium und Fluoryttrium im Yttrocerit; es ist chocoladenbraun und pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig glänzend und stahlgrau, luftbeständig, verbrennt beim gelinden Erhitzen an der Luft und wird nicht von kaltem, wohl aber von kochendem Wasser und von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung oxydirt.

Didym und Lanthan.

Di = 49,5 oder 618,75 und La = 47,0 oder 587,5.

Verbindungen.

ODi,
OLa, ? ClLa, ? SLa.

Das Didym ist jetzt nur als Oxyd bekannt. Das Lanthan ist dunkel bleifarben, metallglänzend und weich, wird schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und durch Wasser oxydirt und verglimmt beim Erhitzen an der Luft zunderartig.

2) Leichtmetalle mit thonähnlichen Erden.

Als solche sind neben dem Repräsentanten dieser Gruppe, dem Alumium, das Beryllium und Zirkonium nebst dem mit letzterem vorkommenden noch ziemlich unbekannten Norium zu betrachten. Die Oxyde dieser Metalle (Norium?) sind der Formel Me_2O_3 entsprechend zusammengesetzt und können als schwache Säuren auftreten; sie lassen sich auch recht passend von den übrigen Erden als edle Erden unterscheiden und ihre metallischen Grundlagen als edle Erdmetalle betrachten, denn aus jenen bestehen sehr geschätzte Edelsteine, wie aus der Thonerde der Rubin und Saphir, aus Beryllerde die Berylle und Smaragde, aus Zirkonerde die Hyacinthe und Zirkone.

Alumium.

Al = 13,75 oder 163,875.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

O_3Al_2 u. Al_2O_3, $?Al_2S_3$?, $?Al_2Se_3$?, Al_2Cl_3, $?Al_2Br_3$, Al_2F_3, Al_xP.

Beryllium und Zirkonium.

Be = 7,0 oder 87,5 und Zr = 33,5 oder 418,75.

Verbindungen.

O_3Be_2 u. Be_2O_3, Br_2S_3 ?, Be_2Se_3 ?, $?Cl_3Be_2$, $?Br_3Be_2$, $?I_3Be_2$, Be_2F_3, Be_xP.
O_3Zr_2 u. Zr_2O_3, Zr_2S_3 ?, $?Cl_3Zr_2$, $?Br_3Zr_2$, Zr_2F_3.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0154-7
DFG

Das Beryllium, auch Glycium benannt, weil die Salze einen süsslichen Geschmack haben, findet sich oxydirt im Beryll, Smaragd, Chrysoberyll, Helvin und Phenakit mit kieselsaurer Thonerde oder Manganoxydul und Eisenoxyd; es ist dunkelgrau, beim starken Druck metallglänzend, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt beim Glühen mit glänzender Lichtentwicklung zu Beryllerde und wird durch Säuren und Alkalien unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Das Zirkonium findet sich oxydirt in dem Zirkon oder Hyacinth, im Eudialyt und Oerstedtit; es ist schwarz, kohleähnlich, unter dem Polirstahl eisengrau und von dunklem Metallglanz; es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft oder in Wasser, verbrennt aber noch vor dem Glühen ruhig mit starkem Glanz zu Zirkonerde, und wird von Säuren und Alkalien gelöst.

In den norwegischen Zirkonen findet sich neben der Zirkonerde auch das Oxyd des Noriums, die Norerde.

3) Leichtmetalle der eigentlichen Erden.

Die Metalle dieser Art sind das Thorium und Yttrium, neben welchem noch zwei analoge, das Erbium und Terbium, aufgefunden worden sind. Die Oxyde dieser Metalle haben als Hydrate die Eigenschaft, ohne in Wasser auflöslich zu sein, stark alkalisch zu reagiren.

Thorium und Yttrium.

Th = 59,5 oder 743,75 und Y = 32,25 oder 403,125.

Verbindungen.

OTh, ? STh, ? ClTh, ? BrTh, ? FTh, Th_xP.

OY, ? SY, ? SeY, YCl, ? YBr, ? YI, YF, Y_xP.

Das Thorium findet sich oxydirt und mit Kieselsäure verbunden im Thorit, Pyrochlor und Monazit; es ist dunkelbleigrau, pulverig, unter dem Polirstahl nur wenig metallglänzend, wird nicht von Wasser verändert, verbrennt noch vor beginnendem Glühen an der Luft mit lebhaftem Licht zu Thorerde und wird wohl von Säuren, aber nicht von Alkalien oxydirt.

Das Yttrium findet sich oxydirt im Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, Polymignit, Yttrotantalit, Euxenit und Fergusonit, mit Fluor verbunden im Yttrocerit. Seine frühere Beschreibung ist wohl nicht mehr maassgebend, da es mit Terbium und Erbium verbunden war; dieses Gemenge wird als schuppig, eisengrau, von dunklerem Metallglanz als Alumium, unveränderlich an der Luft und im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht brennbar

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0155-2

und in verdünnten Säuren und feuerbeständigen Alkalien unter Wasserstoffentwicklung oxydirbar beschrieben; die Yttererde ist weiss und die Oxyde des Terbiums und Erbiums, die einzigen bis jetzt bekannten Verbindungen, entweder weiss, wie die Terbinerde (OTb) oder dunkelgelb, wie die Erbinerde (OE).

B. Leichtmetalle mit in Wasser löslichen Oxyden.

Hierher gehören ausser dem Uebergangsglied von den Erdmetallen, dem Magnesium, noch Baryum, Calcium, Kalium, Lithium, Natrium und Strontium, so wie das zusammengesetzte Ammonium. Sie sind sämmtlich metallglänzend, silberweiss bis grauweiss, mit Ausnahme des zinnharten Magnesiums weich und nur in der Kälte spröde und hart, zersetzen sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochpunkt das Wasser und verbrennen leicht an der Luft zu Oxyden, die sich in Superoxyde verwandeln lassen. Sie lassen sich mit Ausnahme des Magnesiums in zwei Gruppen scheiden, nemlich in Alkalimetalle und Erdalkalimetalle.

Magnesium.

Mg = 12,0 oder 150,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OMg, ? SMg, ? SeMg, ? ClMg, ? MgBr, ? IMg, ? FMg.

1) Erdalkalimetalle.

Baryum, Strontium
Ba = 68,5 oder 856,25; Sr = 43,75 oder 546,875
und Calcium
und Ca = 20,0 oder 250,0.
(vergl. zweite Abth.)

Verbindungen.

OBa u. o O_2Ba, ClBa, BrBa, IBa, FBa, ? PBa;
OSr u. o O_2Sr, ClSr, BrSr, ISr, FSr, ? PSr;
OCa u. o O_2Ca, ClCa, BrCa, ICa, FCa, ? PCa.

Schwefel- und Selenverbindungen:

SBa, ? S_3Ba, ? S_5Ba; SeBa;
SSr, ? S_5Sr; SeSr;
SCa, ? S_2Ca, ? S_5Ca; SeCa, ? Se_2Ca, Se_5Ca.

Die Oxyde dieser drei Metalle heissen wegen ihrer stark basischen Natur und erdigen Beschaffenheit die alkalischen Erden oder Erdalkalien und desshalb die Metalle selbst auch

die Erdalkalimetalle. Bei denselben zeigt sich in Bezug auf das Sättigungsverhältniss und die Affinitätsintensität wieder dieselbe Erscheinung, wie bei den dreigliedrigen Gruppen der Nichtmetalle, dass nemlich das Mischungsgewicht der beiden äussersten Factoren zusammen addirt und durch 2 dividirt das Mischungsgewicht des mittelsten Gliedes ergiebt und dass dieses auch in der Intensität seiner Affinität zu anderen Elementen zwischen den beiden äussersten Factoren liegt, dass aber die Intensität der Affinität zur Sättigungscapacität nicht wie bei den Salz- und Kieszeugern im umgekehrten, sondern im geraden Verhältniss steht, dass sie nemlich hier um so stärker ist, je höher das Mischungsgewicht liegt. Mit Weglassung der Zahlen des spec. Gewichtes, für welche die Anhaltepunkte fehlen, d. h. die noch nicht ermittelt sind, lassen sich die Sättigungsverhältnisse und die Affinitätsintensität nachstehend veranschaulichen.

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Calcium gefunden	20,0	1
„ Baryum „	68,5	3
	88,5	4
dividirt durch 2, also		
für Strontium berechnet	44,2, gef. 43,75;	2

Ueber den Unterschied der erdigen von reinen Alkalien s. folgende Gruppe.

2) Alkalimetalle.

Lithium, Natrium, Kalium,
Li = 7,0 od. 87,50. Na = 23,0 od. 287,50. K = 39,25 od. 490,625.
(vergl. über Natrium und Kalium in der zweiten Abth.)

Verbindungen:

OLi u. o O_2Li, ClLi, FLi;
o ONa_2, ONa u. o O_2Na, ClNa, BrNa, INa, FNa, NaP ?, NaAs ?,
o OK_2, OK u. o O_2K, ClK, BrK, IK, FK, KP ?, KAs ?,
NaSb ?, Na_xSi ?;
KSb ?, K_xB, K_xSi;

Verbindungen mit Kieszeugern:

SLi. ? LiS_5;
SNa, ? NaS_2, ? NaS_3, ? NaS_4, ? NaS_5, TeNa;
SK, ? KS_2, ? KS_3, ? K_2S_7, ? KS_4, ? K_2S_9, KS_5, SeK, TeK.

Die Oxyde dieser drei Metalle heissen reine Alkalien oder auch Alkalien im engsten Sinn, und werden in Gemeinschaft mit den erdigen Alkalien als feuerbeständige Körper (zum

Unterschied von dem Ammoniumoxyd oder flüchtigen Alkali und von den ebenfalls flüchtigen oder doch verbrennenden Pflanzenalkalien oder organischen Basen) die feuerbeständigen Alkalien genannt. Die Alkalimetalle bilden ebenfalls in Betreff ihres Sättigungsverhältnisses und der Mächtigkeit ihrer Affinität eine streng abgeschlossene Gruppe, in der auch wiederum dasjenige Glied, das die höchste chemische Verhältnisszahl hat, die stärkste Verwandtschaft zu anderen Stoffen zeigt, denn

	Mischungsgewicht.	Affinitätsintensität.
für Lithium gefunden	7,0	1
„ Kalium „	39,00	3
	46	4
dividirt durch 2, also		
für Natrium berechnet	23, (gef. 23,0);	2

Die Alkalien zeichnen sich durch ihre sehr starke Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch ihre ungemein ätzende Beschaffenheit schon vor den Erdalkalien aus, die im Allgemeinen weit schwieriger in Wasser und gar nicht in Weingeist löslich sind, auch im Verhältniss ihrer Löslichkeit in Wasser weniger ätzend wirken. Am auffallendsten unterscheiden sich aber die Alkalien und die Erdalkalien in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kohlensäure, denn während erstere mit genannten Säuren in Wasser leicht (Lithion mit Kohlensäure nur etwas schwer) lösliche Salze bilden, sind die Salze der Erdalkalien mit Kohlensäure und Schwefelsäure gänzlich oder beinahe gänzlich unlöslich in Wasser. Eben so, wie sich die reinen und erdigen Alkalien gegen Wasser verhalten, zeigen sich die niedrigsten Schwefelungsstufen ihrer metallischen Radicale verschieden, denn die Schwefelalkalimetalle lösen sich sehr leicht, die Schwefelerdalkalimetalle aber weit schwieriger in Wasser.

Das Lithium findet sich nur selten im Mineralreich und zwar oxydirt im Petalit, Lithonspodumen, Lithonglimmer, Amblygonit, Triphyllin, Lepidolith, Apyrit und in einer Art Turmalin, auch als Bestandtheil mancher Mineralwässer.

Ammonium.

NH_4 oder Am = 18,0 oder 225,0
(vergl. zweite Abth.)

Wir beschliessen die Darlegung der verschiedenen Arten und Eigenschaften der Elemente oder einfachen Radicale und ihrer binären Verbindungen mit der Betrachtung eines zusammengesetzten Körpers, des Ammoniums, das zwar für sich noch unbekannt, aber in seinen Verbindungen so genau studirt ist, dass

man es als ein zusammengesetztes Radical und zwar als ein metallisches Radical betrachten muss. Das Ammonium gehört demnach eigentlich in die Chemie der zusammengesetzten Radicale; da es aber in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Metalles und zwar eines Alkalimetalles zeigt, so ist seine Zusammenstellung mit den Alkalimetallen, wie es fast allgemein geschieht, gewiss gerechtfertigt und wird mit ihm der Uebergang zu der Chemie der zusammengesetzten Radicale gebildet.

Das Ammoniak (NH_3) verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Kies- und Salzzeuger, unter Gegenwart von Wasser auch mit Sauerstoffsäuren; in beiden Fällen entstehen Verbindungen, die den allgemeinen Charakter der Haloidsalze und der Sauerstoffsalze, im Besonderen den der Haloidsalze und Sauerstoffsalze der Alkalimetalle besitzen. Betrachtet man nun die empyrische Zusammensetzung der durch eine Wasserstoffsäure und der durch eine Sauerstoffsäure und Wasser mit Ammoniak erzeugten Verbindungen mit der rationellen Zusammensetzung der Verbindungen eines Alkalimetalles mit einem Salz- oder Kieszeuger und desselben Metalles als Oxyd mit einer Sauerstoffsäure, z. B. für die Ammoniakverbindungen die mit Chlorwasserstoff ($N_3H + ClH$) und die mit Wasser und Schwefelsäure ($NH_3 + HO + SO_3$) und für die Alkalimetallverbindungen das Chlorkalium (KCl) und das schwefelsaure Kali ($KO + SO_3$), so stellt sich, wenn man den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure in dem einen oder den Wasserstoff des Wassers in dem anderen Fall mit zu den Elementen des Ammoniaks rechnet, die vollkommenste Analogie in der Zusammensetzung der Ammoniakverbindungen und der Kaliumverbindungen heraus; denn

$$\underbrace{NH_3 + HCl}_{(NH_4)\,Cl} \text{ oder } \underbrace{NH_3 + HO}_{(NH_4)O} + SO_3 =$$

$$KCl \text{ oder } KO + SO_3.$$

Die Analogie zwischen dem Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorkalium erscheint sofort unzweifelhaft, weniger die zwischen dem Schwefelsäure-Ammoniak und dem schwefelsauren Kali. Sie wird es aber ebenfalls, wenn in Erwägung gezogen wird, dass der Schwefelsäure-Ammoniak-Wasser-Verbindung durchaus nicht das Wasser entzogen werden kann, ohne sie gänzlich zu zersetzen und dass eben diese Verbindung genau den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat und sich wesentlich von derjenigen unterscheidet, die bei der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf wasserfreie Schwefelsäure entsteht, welche durchaus nicht den Charakter eines Sauerstoffsalzes hat. Ferner spricht für die Ansicht der Existenz

von NH_4 in den gewöhnlichen Ammoniakverbindungen, dass dieser elementare Complexus bei der Zersetzung mit anderen Haloidsalzen oder Sauerstoffsalzen durch doppelte Wahlverwandtschaft als Ganzes ausgetauscht wird, z. B. $(NH_4)\,Cl + KS = (NH_4)\,S + KCl$ oder $(NH_4)\,O,\,SO_3 + CaO,\,NO_5 = (NH_4)\,O,\,NO_5 + CaO,\,SO_3$ oder, zwischen einem Haloidsalz und einem Sauerstoffsalz, $(NH_4)\,Cl + AgO,\,NO_5 = AgCl + (NH_4)\,O,\,NO_5$. Endlich aber lässt sich auf galvanischem Wege oder durch Zersetzung in Folge gegenseitiger Anziehung der Complexus NH_4 mit Quecksilber zu einem wirklichen Amalgam verbinden. Wird nemlich Quecksilber und ein Ammoniaksalz mit dem galvanischen Strom in Verbindung oder Kaliumamalgam ($Hg^x\,K$) mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak (Salmiak) in Berührung gebracht, so schwillt es in beiden Fällen ungemein auf und stellt, ohne das metallische Ansehen zu verlieren, eine butterweiche Masse dar, die aber bald wieder mit Hinterlassung von reinem Quecksilber in ein Gemenge von Ammoniakgas und Wasserstoffgas zerfällt, das als Ganzes zusammengerechnet NH_4 giebt.

Dieser Complexus NH_4 lässt sich also auch nach seinem Verhalten gegen Quecksilber als ein metallisches, aber zusammengesetztes Radical betrachten und wird seine Benennung durch Ammonium und seine Zusammensetzung durch NH_4 oder als Radical durch Am ausgedrückt. Seine Verbindungen sind:

OAm, SAm (? AmS_5 und ? AmS_7), SeAm, TeAm, ClAm, BrAm, IAm, FAm.

Das Oxyd ist für sich ebenfalls unbekannt, denn die möglichst gesättigte wässerige Ammoniakflüssigkeit, in der man es aber wegen ihres Verhaltens gegen die Lösungen der Metalle, welche mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle sämmtlich als Oxyde gefällt werden, annehmen muss und die desshalb flüchtiges Alkali genannt wird, ist als ein Hydrat (NH_3, 3 HO oder NH_4O, 2 HO) zu betrachten.

Chemie der zusammengesetzten Radicale.

Organische Chemie.

In dem letzten Artikel der Betrachtung der Metalle haben wir in dem Ammonium einen Körper kennen lernen, welcher als ein zusammengesetzter für sich noch unbekannter Stoff gegen die Elemente sich selbst als solches verhält und mit diesen, analog den Metallen, eine Reihe von Verbindungen bildet, die ihrer Zusammensetzung und Natur nach den Haloid- und Amphidsalzen der Metalle genau entsprechen. Man war mit der Erkenntniss

dieser Thatsachen, besonders aber mit der Entdeckung des Cyans gezwungen, den lange gültigen Lehrsatz der Chemie „dass sich einfache nur mit einfachen und zusammengesetzte nur mit zusammengesetzten Körpern verbinden können“ zu modificiren oder dafür Ausnahmen zu gestatten. Diese Ausnahmen mehrten sich jedoch mit der Zeit so, dass in Folge der Untersuchungen über diese Gegenstände eine neue chemische Lehre, nemlich die von den zusammengesetzten Radicalen, begründet werden konnte, welche ihre Fundamente besonders in den Theilen der Chemie fand, die man schon während der Kindheit der Wissenschaft als besondere Zweige der chemischen Kenntnisse unter dem Namen vegetabilische und animalische Chemie (Phytochemie und Zoochemie), in ihrer Gesammtheit aber als organische Chemie von der mineralischen Chemie oder sog. unorganischen Chemie geschieden hatte.

Um die Grundzüge dieser Theorie der zusammengesetzten Radicale und einiger anderer Lehren darlegen zu können, müssen wir einen Begriff der organischen Materie und ein Bild ihrer allgemeinen Eigenschaften voraus schicken, wenn jene verständlich werden und sein sollen.

Die eben angedeutete Eintheilung der Chemie in Mineral-, Pflanzen- und Thierchemie war desshalb gemacht worden, um die Abstammung der Körper zu bezeichnen; sie wurde aber mit der Mehrung der chemischen Thatsachen und Lehren eine Nothwendigkeit, d. h. sie zeigte sich als die Eingreifendste und Zweckmässigste, wenn man die Specialeintheilung fallen lässt und dagegen die Generaleintheilung in unorganische und organische Chemie annimmt. Man hat demzufolge die Körper in unorganische und organische Körper geschieden und die Betrachtung derselben, obgleich beide Arten unter denselben allgemeinen chemischen Gesetzen stehen und zwischen einzelnen Gliedern derselben sehr auffallende Aehnlichkeiten und Beziehungen stattfinden, in die beiden grossen Abtheilungen zusammengefasst.

Die unorganische Chemie betrachtet demnach nur diejenigen Stoffe, welche allein oder vorzugsweise in der unbelebten Natur auftreten oder aus deren Materialien ohne alle Mithülfe des Lebensprocesses und ohne Betheiligung dessen besonderer Erzeugnisse aus allen Grundstoffen darstellbar sind. Die organische Chemie hingegen befasst sich nur mit denjenigen Verbindungen des Kohlenstoffes, die im Lebensprocess der Pflanzen und Thiere allein oder vorzugsweise erzeugt werden, und deren Umänderungsproducten, insoweit diese aus rein mineralischen Substanzen entweder gar nicht oder nur ausnahmsweise dargestellt werden können. Von den unorganischen Verbindungen des Kohlenstoffes unterscheiden

sich aber die organischen Körper noch besonders dadurch, dass dieselben als isolirte Körper in einem Aequivalent oder Atom mindestens 2 Antheile Kohlenstoff enthalten, wesshalb man ihre Lehre auch als die Chemie der mehrantheiligen oder mehratomigen Kohlenstoffverbindungen bezeichnen könnte.

Während die unorganischen Körper zu ihrer Bildung sämmtliche Elemente beanspruchen können, ist die Existenz der organischen Körper von einer geringen Zahl der chemischen Grundstoffe abhängig, denn ausser dem Kohlenstoff ist nur der Wasserstoff — wenigstens bei den Erzeugnissen der Lebensthätigkeit der Thiere und Pflanzen und bei der Mehrzahl ihrer den organischen Körpern zugehörenden Zersetzungsproducten — ein Erforderniss zur Bildung einer organischen Verbindung. Die meisten derselben enthalten aber auch Sauerstoff, aber nie in der Quantität, dass durch dieselbe der Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig als gesättigt, d. h. als Kohlensäure und Wasser betrachtet werden könnte. Noch andere, eine nicht kleine Zahl bildende organische Körper enthalten neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff; andere, jedoch nicht viele, bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Bei wenigen organischen Körpern findet sich neben den vier genannten Elementen auch Schwefel oder Phosphor oder beide zugleich und bei einer noch kleineren Zahl Iod oder Eisen. In den noch als organische Verbindungen zu betrachtenden Zersetzungen und Ableitungen der organischen Körper können aber verschiedene andere Elemente und selbst Metalle oder auch zusammengesetzte unorganische Körper, wie Untersalpetersäure, Schwefeligsäure, Unterschwefelsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w., aber ohne die Rolle einer Säure im gewöhnlichen Sinn zu spielen, als Bestandtheile eintreten (vergl. Lehre der Substutition).

Im Allgemeinen unterscheiden sich die organischen von den unorganischen Körpern noch dadurch, dass die ersteren sämmtlich und selbst auch die flüchtigsten unter gewissen Umständen beim Erhitzen für sich Kohlenstoff geben, aber nie die ganze in ihnen enthaltene Quantität, weil ein Theil entweder in dem Körper als Ganzes oder in kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducten verflüchtigt wird. Eine andere ganz allgemeine Eigenschaft der organischen Körper ist ihre Brennbarkeit, d. h. ihr Vermögen, beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoffgas in Flamme auszubrechen und (mit Abscheidung von Stickstoffgas) zu Kohlensäure und Wasser (Schwefelsäure, Phosphorsäure) zu verbrennen.

Man hat noch verschiedene andere Unterschiede zwischen unorganischen und organischen Körpern aufgestellt, die aber eben so wenig, wie die angegebenen, für alle Fälle ausreichend sind,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0162-1
DFG

und nur in der Gesammtheit eine hinreichende Gewähr zur Unterordnung eines Stoffes in die organische Chemie geben.

Die Lehren von der Constitution der organischen Körper.

Bei allen Verbindungen zweier Elemente, in welchen das eine der Elemente ein Multiplum des anderen Elementes ist, tritt für die theoretische Betrachtung der Zusammensetzung ein grosser Spielraum ein. Die Verbindung von gleichen Antheilen Kohlenstoff und Sauerstoff ist eben nur einfach als Kohlenoxyd, CO, zu betrachten; die mit 2 Antheilen Sauerstoff lässt sich aber entweder als CO_2 oder als CO,O und die von 2 Antheilen Kohlenstoff und 3 Antheilen Sauerstoff (die Oxalsäure) als C_2O_3 oder C_2O_2, O oder 2 CO, O ansehen. Die Schwefelsäure lässt sich, da sie aus 1 Antheil Schwefel und 3 Antheilen Sauerstoff besteht, entweder wie gewöhnlich als SO_3 oder als SO_2, O oder als SO, 2 O, ihr Kalisalz aber wie gewöhnlich als KO, SO_3 oder als KS, 4 O oder als K, SO_4 oder als KO_2, SO_2 oder als KO_3, SO oder als KO_4, S u. s. w. betrachten. Bei den organischen Verbindungen ist für eine solche verschiedene Anschauungsweise noch ein weit grösserer Spielraum vorhanden. Aber nicht Phantasie und Willkür sind für solche Betrachtungsweisen maassgebend, sondern nur eine Anschauung, die den Thatsachen entspricht und gestattet, eine grössere oder geringere Zahl von chemischen Verbindungen und Erscheinungen unter einem allgemeineren Gesichtspunkt zusammen zu fassen, wodurch diese selbst dem Geiste zugänglicher werden.

Nach Lavoisier, der zuerst den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff als Bestandtheile vieler organischer Körper nachgewiesen und letztere als einfache Elementarverbindungen betrachtet hatte, kam bald die von mehreren Seiten aufgestellte Ansicht in Aufnahme, dass die organischen Körper aus den zuerst stattfindenden Verbindungen jener vier Elemente, aus der Kohlensäure, dem Kohlenoxyd, dem Wasser, den Kohlenwasserstoffen und dem Ammoniak, entstehen, also secundäre Erzeugnisse seien, und dass eben jene Verbindungen die näheren Bestandtheile der organischen Körper bilden. Eben so wurde zu jener Zeit von französischen Chemikern die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass das Verhältniss des Wasserstoffes zum Sauerstoff in den organischen Körpern deren chemische Natur bedinge, dass nemlich die Säuren durch ein *plus* von Sauerstoff als zur Wasserbildung erforderlich, Fette, Harze, ätherische Oele u. s. w. durch ein *plus* von Wasserstoff als zur Bildung von Wasser nöthig, und die sog. indifferenten Körper wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. dadurch gebildet werden, wenn der Wasserstoff

und der Sauerstoff genau in dem Verhältniss zur Wasserbildung mit dem Kohlenstoff sich vereinigen. Jene erstere Betrachtungsweise über die Zusammensetzung der organischen Körper aus unorganischen Verbindungen hat sich aber als werthlos gezeigt und diese Auffassung der inneren Natur nach dem Vorwalten des Wasserstoffes oder Sauerstoffes ist durch neuere, ihr widersprechende Entdeckungen als nicht streng durchführbar aufgegeben worden.

a) Die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen.

Es ist nahe ein halbes Jahrhundert, dass Gay-Lussac in dem zusammengesetzten Cyan einen Körper erkannte, der sich wie das Chlor oder der Schwefel mit Wasserstoff, Sauerstoff und Metallen verbindet und in diesen Verbindungen die Rolle eines Elementes spielt, das sich durch das Aequivalent eines anderen Elementes ersetzen lässt. Hiermit musste, wie bereits S. 149 erwähnt, ein alter chemischer Lehrsatz in so weit modificirt werden, dass zwar auch zusammengesetzte Körper vorhanden seien, welche sich mit einfachen verbinden können, dass aber sich jene dann gegen alle übrigen einfachen Stoffe, mit denen sie Verbindungen eingehen, selbst wie einfache Stoffe oder Radicale verhalten. Das Verhalten des Cyans stand lange Zeit als eine vereinzelte Thatsache dar, bis endlich Liebig und Wöhler durch die Feststellung eines neuen, sogar aus drei Elementen bestehenden Körpers, der ein dem nur aus zwei Elementen bestehenden Cyan gleiches Verhalten zeigt, die Bahn zur Aufstellung der zusammengesetzten Radicale brachen und sie, wie viele anderen Chemiker, eifrig verfolgten. Es ist jedoch der Ausdruck „Chemie der zusammengesetzten Radicale“ nicht streng bezeichnend für organische Chemie, da man bereits zusammengesetzte Radicale, wie z. B. das Ammonium, kennt, welche ihrer Zusammensetzung, Bildung und Eigenschaften nach der unorganischen Chemie untergeordnet werden müssen; es bliebe demnach der Ausdruck „organische Chemie“ wenigstens für jetzt mit mehr Recht beizubehalten.

Obgleich bis jetzt im Ganzen nur wenige der zusammengesetzten Radicale für sich, d. h. ungebunden bekannt sind, auch die Zahl derjenigen, die aus ihren Verbindungen erfolgert werden konnten, noch eine sehr kleine ist, so lässt sich doch aus den gemachten Beobachtungen schliessen, dass die Zahl derselben gross sein muss. Bis jetzt kennt man für sich oder in ihren Verbindungen nicht allein binäre, ternäre und quaternäre Radicale aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sondern auch solche, in welchen Metalle, Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen oder Phosphor als wesentliche Bestandtheile enthalten sind.

Bei der Bezeichnung der Radicale hat man vier Methoden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0164-2

und zwar in der Endsilbung befolgt, um auf die Bestandtheile schliessen zu können. Die Endsilbe „yl“ bezeichnet Radicale aus Kohlenstoff und Wasserstoff, „oyl“ aber aus diesen beiden und Sauerstoff, wie z. B. Aethyl für C_4H_5 oder Benzoyl für $C_{14}H_5O_2$; die Endsilbe „an“ drückt Radicale aus Kohlenstoff und Stickstoff oder aus diesen beiden und Schwefel aus, wie z. B. Cyan oder Rhodan (C_2N oder C_2NS_2); durch die Endsilbe „en“ sollen die aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale, z. B. Uren (für C_2NH) bezeichnet werden. Um den allgemeinen Charakter der zusammengesetzten Radicale hervorzuheben, werden diejenigen, welche mit Sauerstoff Säuren bilden und sich mit Metallen oder Wasserstoff nach Art der Halogene verbinden können, Halyle genannt, während diejenigen, welche mit Sauerstoff Basen darstellen, Basyle heissen; diese sind als die Repräsentanten der Metalle, jene als die der Salzzeuger zu betrachten. Mit der vermehrten Kenntniss über die zusammengesetzten Radicale werden wir in Stand gesetzt werden, dieselben in zwei Hauptgruppen zu sondern, von denen die eine der Gruppe der nichtmetallischen Elemente oder vielmehr den Salzzeugern, die andere den Metallen vollständig entsprechen wird.

Wenn auch die sog. Radicaltheorie noch mancherlei sehr gewichtige Einwürfe zulässt, wie z. B. den, dass sehr wenige derselben bis jetzt für sich bekannt sind, und dass eben desshalb eine Menge hypothetischer Körper in die Chemie aufzunehmen seien, wodurch Willkürlichkeiten und Streitigkeiten veranlasst werden und worden sind, so giebt sie doch eine sehr naturgemässe Erklärung der grossen Zahl und Mannichfaltigkeit der organischen Körper, bringt in die am meisten erforschten Kapitel der organischen Chemie Klarheit und Ordnung und erleichtert nicht selten das Studium und die Auffassung ausgedehnter Gruppen organischer Körper, womit sie noch den Vortheil verbindet, unter allen Auffassungsweisen der organischen Verbindungen diejenige zu sein, nach und unter welcher die neuen Beobachtungen am leichtesten erklärt und eingereihet werden können.

b) Die Lehre von der Substitution.

Bei den Versuchen über die Einwirkung der Salzzeuger auf organische Körper fand man bei vielen derselben, dass 1 oder mehrere Antheile, ja selbst der ganze Wasserstoff, aus diesen verdrängt und durch Aequivalente des Salzzeugers ersetzt werden könne, dass der neu entstandene Körper trotz des Austausches des Wasserstoffes durch ein elektrisch ganz entgegengesetztes Element nicht allein in seinem allgemeinen chemischen Charakter, sondern auch in seinem physikalischen, ja selbst in seinem physiolo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0165-8

gischen Verhalten wenig oder gar nicht von dem ursprünglichen Körper verschieden sei, und dass der eingetretene Salzzeuger durch die gewöhnlichen Reagentien sich nicht eher nachweisen lasse, als bis die Verbindung wirklich vernichtet ist. Später fand man, dass auch andere Elemente und selbst gewisse Verbindungen in organischen Körpern deren Wasserstoff theilweise oder gänzlich verdrängen und statt dessen mit entsprechenden Aequivalenten in den Elementarcomplexus eintreten können. Dass aber derartige veränderte Körper unter gewissen Umständen wieder in die ursprünglichen Körper zurückführbar oder, mit anderen Worten, dass die Ersetzungselemente oder Verbindungen selbst wieder durch Wasserstoff in Aequivalenten substituirbar sind, ist eine Beobachtung der neuesten Zeit, vor welcher bereits Dumas seine Substitutionstheorie in folgender Weise formulirte. „Die organischen Verbindungen bestehen aus einer Reihe von ursprünglichen Gruppen von Grundstoffen, aus denen jedes Element nach und nach heraustreten und durch ein anderes oder durch gewisse Verbindungen ersetzt werden kann, ohne dass die Gesammtgruppe dadurch in ihren wichtigsten Eigenschaften umgeändert würde (diese vorausgesetzten Gruppen nennt er Typen, wesshalb auch die Substitutionstheorie die Lehre der Typen genannt wird). Die chemische Natur der ersetzenden Elemente und ihr elektrisches Verhalten kommen bei dieser Vertretung keineswegs in Betracht, im Gegentheil es können sich die entgegengesetztesten Elemente vertreten, ohne den Hauptcharakter der ursprünglichen Verbindung umzuändern, wenn nur das austretende Element durch seinen Stellvertreter in Aequivalenten ersetzt wird und das eingetretene Element (oder die substituirende Verbindung) genau dieselbe Stellung einnimmt, wie sie das ausgetretene Element besessen hatte."

In dieser Formulirung der Substitutionstheorie liegt aber ein Unsinn, denn man müsste dann alle Elemente eines organischen Körpers durch ein anderes oder durch eine Verbindung ersetzen können und würde dann einen Körper erhalten, welcher, trotzdem er nun nur noch aus dem substituirenden Element oder der ersetzenden Verbindung bestehen könnte, doch den Grundcharakter des ursprünglichen organischen Körpers haben müsste. Will man die Substitutionslehre richtig und nach den bekannten Thatsachen auffassen, so hat man sie in der Weise zu formuliren, dass in den organischen Verbindungen die Nebenelemente des Kohlenstoffes durch andere Elemente in Aequivalenten ersetzt werden können, dass aber die Substitution der ternären Verbindungen in den meisten Fällen nicht auf zwei der Nebenelemente gleichzeitig ausgedehnt werden kann, wenn der Grundcharakter der ursprünglichen Verbindung in der neuen beibehalten werden soll, und dass

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0166-3
DFG

der Kohlenstoff nie substituirbar sei, da eine organische Verbindung ohne Kohlenstoff ein Unding ist.

Aber auch unter diesen Modificationen giebt die Substitutionstheorie zu Willkürlichkeiten und mancherlei Zweifeln Anlass und sie kann, so wenig wie die Kerntheorie (s. unten), die Radicalentheorie widerlegen oder gar gänzlich aufheben. Sie hat jedoch zweierlei wichtige Momente der theoretischen Chemie zur Folge gehabt, nemlich eines Theiles gezeigt, dass die strenge Durchführung der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie in der organischen Chemie nicht möglich ist, da die Thatsachen darthun, dass in dem grössten elektrischen Gegensatz sich befindende Elemente in einem organischen Körper substituirbar sein können, ohne den Grundcharakter desselben zu ändern, anderen Theiles aber die Berzelius'sche Ansicht, dass die organischen Radicale Atomengruppen seien, welche ohne wesentlichen Einfluss auf ihre Natur nicht verändert werden könnten, widerlegt. Dieser letztere Moment hat selbst auf die weitere Entwicklung der Radicalentheorie einen wichtigen Einfluss ausgeübt, denn die Substitutionsfähigkeit hat gezeigt, dass die zusammengesetzten Radicale bis auf einen gewissen Grad veränderliche Elementarcomplexe sind und in ihnen Substitutionen stattfinden können, ohne die Gruppirung der Elemente zu ändern. Die Substitute selbst sind dann secundäre oder abgeleitete Radicale und diese häufig mit den analogen Eigenschaften der ursprünglichen Radicale versehen. Zu Folge dieser Erfahrungen von den abgeleiteten Radicalen ist die Annahme sehr wahrscheinlich, dass alle zusammengesetzten Radicale, welche als Bestandtheil Sauerstoff, Schwefel oder einen Salzzeuger haben, bereits secundäre Radicale sind und dass das ursprüngliche Radical noch zu suchen oder durch Ersatz des Sauerstoffes, Schwefels u. s. w. mittels Wasserstoff zu restituiren ist.

c) Die Lehre von den Kernen

Nach dieser zuerst von Laurent aufgestellten und von Leop. Gmelin weiter entwickelten Theorie sind alle organischen Körper entweder Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff oder aus solchen Verbindungen entstanden. Die Mannichfaltigkeit dieser Kohlenwasserstoffverbindungen bietet die Möglichkeit zur Ableitung sehr vieler anderer Verbindungen, da der ursprüngliche Wasserstoff in Aequivalenten durch verschiedene Elemente und selbst durch Verbindungen vertreten werden kann. Die ursprünglich gedachten Kohlenwasserstoffe heissen die Stammkerne, diejenigen Verbindungen aber, in welchen der Wasserstoff des Stammkernes theilweise oder gänzlich, aber genau in Aequivalenten, durch andere Körper ersetzt ist, die abgeleiteten

Kerne. Wenn man z. B. einen Stammkern von der Formel CH_4 annimmt, so sind

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 & , & CH_2 & , & CH_3 & , & CH_2 & , & CH_3 & , & CH_2 \\ Cl & & Cl_2 & & (NO_4) & & 2(NO_4) & & (NH_2) & & 2(NH_2) \end{matrix}\right. \text{ u. s. w. } \left\{\begin{matrix} \text{abgeleitete} \\ \text{Kerne.} \end{matrix}\right.$$

Nach dieser Theorie haben sowohl die Stamm-, wie auch die abgeleiteten Kerne bestimmte mathematische Figuren, durch deren Form die Grundeigenschaften bedingt und unabhängig von der Art der Elemente sind, insofern die Aequivalentenzahl und die Anordnung der Bestandtheile in der Ableitung dieselbe bleibt. Die Elemente oder Verbindungen, die in die Stammkerne eintreten, lassen sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. Es können jedoch sowohl die Stammkerne, als auch die abgeleiteten Kerne Verbindungen eingehen, durch welche jene weder in der Form noch in der Zusammensetzung verändert werden, d. h. die zukommenden Körper nicht in der Kernfigur eintreten, und in diesen Fällen bleiben die zutretenden Körper durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar.

Dieser letztere Satz ist nun auch für die Radicalentheorie und für die Substitutionstheorie maassgebend, denn auch nach diesen Betrachtungsweisen ist der in das Radical aufgenommene oder durch Substitution des Wasserstoffes zugetretene Körper nicht, wohl aber, wenn er sich ausserhalb des Radicales oder der Type befindet, durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar (Ueber die Substitutionen des Wasserstoffes in den organischen Körpern durch Amid und Imid und des Wasserstoffes im Ammoniak durch Kohlenwasserstoff u. s. w. wird bei der Eintheilung der organischen Körper gehandelt).

d) Die Lehre von den Paarlingen.

Unter dieser Lehre, welche für die Anschauung der Constitution organischer Körper sehr wichtige Momente giebt und recht wohl mit der Radicalentheorie vereinbar ist, verstand man anfänglich die Thatsache, dass sich gewisse Körper, besonders Säuren, mit anderen zusammengesetzten Körpern verbinden können, ohne dass die Säure gesättigt wird, sie vielmehr ihren Hauptcharakter, d. h. die saure Reaction und die Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, ohne dass der hinzugetretene Körper ausgeschieden wird, beibehält. Dieser hinzugetretene Körper verändert zwar in vielen Fällen gewisse Eigenschaften der Säure, wie z. B. bei der Schwefelsäure deren Fällbarkeit durch Baryt, hebt aber die eigenthümliche chemische Natur nicht auf, ist gleichsam nur ein Anhängsel und wird der Paarling (*Copula*) genannt; die Verbindungen dieser

Art heissen gepaarte oder copulirte Körper, *in spec.* gepaarte oder copulirte Säuren. Diese Auffassungsweise wurde allmälig weiter ausgedehnt und unter derselben fasste man die immer zahlreicher werdenden Fälle von Verbindungen solcher Körper, die in ihren Functionen sich ähnlich verhalten, wie z. B. die Verbindungen von Säuren mit Säuren, von indifferenten Körpern mit anderen indifferenten, zusammen.

Diese Copulationen sind über die ganze Chemie verbreitet, haben aber in dem organischen Theil derselben eine bedeutendere Ausdehnung und Wichtigkeit und legen der strengen Durchführung der Radicalentheorie verschiedene Hindernisse in den Weg, während sie zugleich für die Lehre der Substitution eine andere Deutung (s. unten) zulassen. Sie sind die Hauptmittel, deren sich sowohl die Natur wie die Kunst zur Vermehrung der wirklichen und möglichen Combinationen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bedient.

Die Eigenschaft, Paarungen zu bilden, ist bis jetzt insbesonders an der Schwefelsäure und mehreren anderen unorganischen Säuren, aber auch bereits an verschiedenen organischen Säuren, namentlich an den einfacheren der letzteren beobachtet worden und es ist in Betreff der organischen Säuren recht wohl möglich, dass die complicirteren natürlichen oder künstlichen sämmtlich gepaarte Verbindungen seien, dass sie auf eine weit kleinere Zahl von einfacheren Säuren zurückgeführt werden und dass ihre Verschiedenheiten unter einander nur durch die Natur ihres Paarlinges bedingt sein mögen. In den gepaarten Säuren kann dieser Paarling sehr verschiedener Natur sein, jedoch darf er keine wirklichen basischen Eigenschaften haben; er kann ein zusammengesetztes Radical, ein Oxyd, eine Chlorverbindung oder ein ähnlicher Körper sein. Die Thatsache, dass beim Ersatz des Wasserstoffes in organischen Körpern durch Chlor ein Theil des ersteren oft weniger gebunden erscheint, als der übrige Theil, wird durch die Paarlingslehre dahin erklärt, dass jene Körper bereits Paarungen sind und der Wasserstoff des Paarlings zuerst durch Chlor substituirt wird, ohne dass dieser seine Stellung in der Verbindung ändert; da aber häufig auch der Wasserstoff des Hauptfactors substituar ist, so muss sich das Radical verändern, wasserstoffärmer werden und sich mit Chlor oder dergl. verbinden.

In den gepaarten Verbindungen, deren beide Factoren neutral sind, ist es willkürlich, welcher derselben als der Paarling betrachtet wird, doch dürfte vorstehende Erklärung dabei maassgebend sein. Ist die gepaarte Verbindung nach der theilweisen Substitution des Wasserstoffes spaltbar, so muss derjenige Factor, in welchem die Wasserstoffsubstitution am weitesten oder voll-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0169-4

ständig stattgefunden hat, als der Paarling, der andere aber, welcher noch allen oder den meisten Wasserstoff enthält, als der Hauptfactor betrachtet werden. Uebrigens hat man bei allen Zerlegungen organischer Körper in zwei oder mehrere neue Verbindungen wohl zu berücksichtigen, ob diese Zerlegungen Spaltungs- oder Zersetzungserscheinungen sind. Im Allgemeinen ist auch der Paarling in der gepaarten Verbindung nicht als solcher enthalten, sondern entsteht erst durch Aufnahme der Wasserelemente. Die Mittel zur Spaltung sind Fermente, Säuren und starke Basen unter Mitwirkung von Wasser und Wärme, zuweilen aber auch Wärme allein.

e) Die Lehre von den Homologen.

Man hat unter dem Namen homologe Körper diejenigen organischen Verbindungen zusammengefasst, welche nicht allein eine analoge Zusammensetzung und correspondirende Eigenschaften besitzen, sondern auch bei den chemischen Veränderungen analoge Producte geben; die Kenntniss eines einzigen organischen Körpers aus einer homologen Gruppe nach seinen chemischen Functionen und Metamorphosen lässt die Voraussetzung der entsprechenden Verhältnisse der übrigen Glieder derselben Gruppe zu.

Die homologen Körper haben zwar bei einem Bestand aus denselben Elementen eine verschiedene empyrische Zusammensetzung und einen verschiedenen chemischen Massenwerth, aber die Zahlenwerthe des Kohlenstoffes und Wasserstoffes treten in einer arithmetischen Reihe auf- oder abwärts auf, so dass die Glieder nur durch ein *plus* oder *minus* von C_2H_2 differiren, während die Massenwerthe der übrigen mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Elemente in allen Gliedern der Gruppe sich gleich bleiben.

Die Ermittlung dieser Thatsachen ist für die Entwicklung der theoretischen Chemie von grosser Wichtigkeit und ein Schritt zu ihrem Fortschritt gewesen und in der Aufstellung der Lehre von den Homologen hat man erst den eigentlichen Grundstein für die systematische Gruppirung einer grossen Anzahl organischer Körper gelegt, die man früherhin nach gewissen, aber scheinbar zufälligen Eigenschaften zusammengestellt hatte.

In der neuesten Zeit ist durch Laurent und Gerhardt, die inzwischen und leider zu früh gestorben sind, eine neue Lehre über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt worden, in Bezug deren wir auf die neuesten Lehrbücher der reinen Chemie verweisen müssen und hier nur bemerken können,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0170-5

dass diese neue Betrachtungsweise die Lehren von den zusammengesetzten Radicalen, von der Substitution, von den Kernen und von den Homologen in einen innigen Zusammenhang zu bringen sucht, und jeder derselben den ihr zukommenden Werth zugesteht, dagegen ihre einseitige Auffassung verwirft. Auch von Kekulé ist vor Kurzem eine neue Anschauungsweise der gepaarten Verbindungen und eine Theorie der mehratomigen Radicale veröffentlicht worden, welche sich auf gewisse Gruppen organischer Körper in Anwendung bringen lassen.

Die Entstehung der organischen Körper.

Die lebenden Pflanzen sind als die Hauptstellen der Bildung organischer Körper vorweg zu nennen. In ihren bläschenartigen, abgeschlossenen, aber für verschiedene Flüssigkeiten in verschiedenen Graden durchdringbaren, mit Säften von mannichfaltiger Beschaffenheit angefüllten Elementarorganen oder Zellen findet in Folge der Lebensthätigkeit und chemischer Kräfte die Zerlegung der aufgesaugten Verbindungen (Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, so wie auch gewisser Mineralstoffe) und die Bildung der allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreiches statt. Neben den allgemeinen Pflanzenstoffen, wohin die sog. Proteïnkörper, der Zellstoff nebst Stärkmehl, Gummi und Zucker, gewisse Pflanzensäuren und wegen der allgemeinen Verbreitung das Grün der Blätter und junger Pflanzentheile gehören, bilden sich in den Pflanzen noch eine ausserordentliche Menge der verschiedenartigsten, der einzelnen Art, Gattung oder Familie der Gewächse eigenthümlichen organischen Körper, deren Bildung an mehr oder minder beschränkte Mischungs- und Organisationsverhältnisse der Pflanzen gebunden scheint. Wie aber die Zersetzung jener wenigen aufgesaugten Verbindungen und die Bildung der allgemeinen und besonderen Pflanzenstoffe stattfindet, ist uns ein Räthsel und wird es wohl bleiben, und wir können nur in Betreff der Bildung der Pflanzenstoffe die Vermuthung hegen, dass dabei Substitutions- und Paarungserscheinungen eine wichtige Rolle spielen mögen.

Die Thierwelt scheint nur durch die Pflanzenwelt bedingt zu sein, d. h. jedes Individuum bedarf zu seiner Existenz und Entwicklung nur solcher Stoffe, die in dem Organismus der Pflanzen als organische Körper gebildet worden sind, und vermag nicht gleich diesen seine organischen und organisirenden Bestandtheile aus rein unorganischen Verbindungen zu erzeugen. Die Umänderungen derjenigen Pflanzenstoffe im Thierorganismus, die als Nahrungs- oder Heilmittel oder auf sonst eine Weise in denselben gelangen, sind sehr eigenthümlich und mannichfaltig, aber wir

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0171-1

kennen weder das Wesen derselben, noch die Vermittlungsstufen zwischen der aufgenommenen Pflanzensubstanz und dem fertigen thierischen Stoff, eben so wenig auch die Zwischenstufen vom ausgebildeten thierischen Material zu den Auswurfstoffen. Die allgemeineren Bestandtheile des thierischen Organismus, nemlich die Proteïnkörper, die leimgebenden Körper, das Blutroth, die Gallenbestandtheile, die Fette des Nervenmarkes, entstehen aus gewissen, aber wenigen Pflanzenstoffen, die im thierischen Körper den besonderen Ausdruck erhalten.

Die Kunst gewährt, insofern sie nur organische Körper besonderen Einflüssen aussetzt, die sich nicht bis zur Auflösung in unorganische Verbindungen oder in die Elemente erstrecken, ein weites fruchtbares Feld zur Erzeugung organischer Verbindungen der mannichfaltigsten Art, zeigt sich dagegen noch in der ersten Kindheit, sobald sie die Bildung organischer Körper aus unorganischen Verbindungen oder gar aus Elementen bezweckt. Hat die Erzeugung neuer organischer Körper aus solchen, die im Pflanzen- oder Thierorganismus gebildet worden oder aus denen, die bereits Zersetzungsproducte derselben sind, einen sehr wichtigen Einfluss auf die Entwicklung des theoretischen Theiles der organischen Chemie ausgeübt, so ist dagegen von den vereinzelten Fällen, bei denen die Bildung organischer Körper aus unorganischen Verbindungen stattfindet, bis jetzt noch keine neue Lehre ableitbar, und jene müssen den auf erstere Weise ermittelten Grundsätzen untergeordnet werden. Doch darf auch hier von der Zukunft erwartet werden, dass sie reiche Thatsachen gewährt und die Mittel zur Aufstellung neuer oder Bestätigung alter Lehren bietet.

Die Zersetzungen organischer Körper.

Die Lehren von den zusammengesetzten Radicalen, von der Substitution, von den Kernen u. s. w. sind aus dem Studium der Zersetzungen und Umänderungen der organischen Körper oder der chemischen Bewegungslehre hervorgegangen, wesshalb eine Darlegung der verschiedenen Zersetzungsarten nothwendig erscheint, um jene Lehren richtig auffassen zu können, wenn sie nicht schon desshalb erforderlich wäre, um die Mannichfaltigkeit der Zersetzungsproducte und damit die Fortschritte zu zeigen, welche die Kunst in der Erzeugung organischer Körper aus anderen organischen Stoffen gemacht hat. Die wichtigsten Zersetzungsarten sind in folgenden Ueberabtheilungen kurz dargelegt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0172-6
DFG

1) Zersetzungen durch Wärme.

Die Wärme kann ganz ohne Zuziehung eines materiellen Agens die auffallendsten Umänderungen der meisten organischen Körper bewerkstelligen, die dadurch bedingt sind, dass in den Elementen derselben, sobald eben diese nicht flüchtiger Beschaffenheit sind, durch den Einfluss der Wärme eine andere Art der Affinität, das Bestreben zum Zusammentreten in einfachere Verbindungen thätig wird. Diese Umänderung der Affinität wird gesteigert, d. h. die entstehenden Verbindungen werden um so einfacher und nähern sich um so mehr den rein unorganischen Verbindungen, ja selbst mit Ausscheidung des einen oder anderen Elementes, je höher die auf die organischen Körper wirkende Temperatur ist, und es ist bei der Weissglühhitze sogar möglich, die flüchtigsten organischen Körper in rein unorganische Verbindungen und in Kohlenstoff (so wie auch in Wasserstoff und bei stickstoffhaltigen in Stickstoff) zu zersetzen.

Bei den nicht flüchtigen organischen Körpern liegt in den meisten Fällen der Beginn einer Zersetzung zwischen 100 und 200° und nur wenige werden schon bei einer niedrigeren oder erst in einer höheren Temperatur in den Act der Umsetzung übergeführt. Dieser giebt sich durch die Bildung von Wasserdämpfen, welche nicht von Krystall- oder Hydratwasser, sondern von dem Zusammentritt eines Theiles des Wasserstoffes und Sauerstoffes des organischen Körpers zu Wasser abzuleiten sind, und durch eine Färbung des in Zersetzung begriffenen Körpers ins Gelbe oder Braune kund. Mit dieser Färbung, im gemeinen Leben als Röstung bezeichnet, ist ziemlich allgemein die Bildung eines besonderen Stoffes, des Assamars, verbunden. Mit der weiter steigernden Erhitzung machen sich die veränderten Affinitäten der Elemente in den organischen Körpern immer mehr geltend; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff hauptsächlich in diesem Stadium und desshalb sind die Producte, wie Essigsäure, Holzgeist u. s. w. sehr sauerstoffreich und von vielem Wasser begleitet. In dem folgenden Stadium tritt die Bildung sauerstoffhaltiger Körper immer mehr und mehr zurück, wenn sie auch nicht gänzlich aufhört, und die Producte sind vorwaltend Kohlenwasserstoffe von ölartiger oder luftförmiger Beschaffenheit, die jedoch schon als secundäre Zersetzungsproducte aus Essigsäure u. s. w. betrachtet werden müssen. Zuletzt endlich treten nur unorganische Verbindungen, nemlich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas neben reinem Wasserstoff auf, während ein unreiner Kohlenstoff in Form von Kohle als nicht flüchtiger Theil zurückbleibt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0173-2

Von diesem Bild der Zersetzung stickstofffreier organischer Körper durch die Wärme ist das der stickstoffhaltigen nicht flüchtigen Verbindungen in den Producten verschieden. Treten bei jenen Körpern meist (durch die Bildung von Essigsäure) sauer reagirende Flüssigkeiten auf, so sind diese bei den stickstoffhaltigen Körpern meist alkalischer Beschaffenheit oder doch wenigstens neutral. Es ist nemlich die Quantität des Stickstoffes in den organischen Körpern ausreichend, um bei der trocknen Erhitzung derselben durch das dabei erfolgende Zusammentreten mit Wasserstoff so viel Ammoniak zu erzeugen, dass die gleichzeitig gebildeten Säuren nicht allein vollständig davon gesättigt werden, sondern auch und dieses in den meisten Fällen ein Ueberschuss von Ammoniak erzeugt wird. Neben dem Ammoniak treten aber bei der Erhitzung stickstoffhaltiger organischer Körper noch andere allgemeiner vorkommende alkalische Stoffe auf, die in der zweiten Abtheilung als Bestandtheile des brenzlichen Knochenöles und Steinkohlenöles aufgeführt werden. Als ein sehr häufiges Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Körper durch die Wärme ist auch das Cyan anzuführen, das besonders dann entsteht, wenn zugleich feuerbeständige Alkalien vorhanden sind.

2) Zersetzungen durch Sauerstoff.

Bei denjenigen Veränderungen, welche viele organische Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur an der atmosphärischen Luft, d. h. durch deren Sauerstoff erleiden, hat man zu unterscheiden, ob dieselben Folge reiner Oxydationsvorgänge oder der Verwesung sind; letztere sind in der folgenden Unterabtheilung der Zersetzungsarten zu betrachten. Reine Oxydationsvorgänge bei gewöhnlicher Temperatur kennen wir besonders an den ätherischen und vielen fetten Oelen, indem jene durch Berührung mit atmosphärischer Luft nach und nach verharzen, diese aber zuweilen ganz dickflüssig werden. Es ist leicht möglich und wenigstens für gewisse Fälle wahrscheinlich, dass die Veränderungen, welche gewisse organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft erleiden, als Substitutionserscheinungen des Wasserstoffes durch Sauerstoff (vielleicht auch durch das dabei gebildet werdende Wasser) zu betrachten sind.

Die Mitwirkung von Wärme begünstigt die Oxydationsfähigkeit der organischen Körper und diese sind sämmtlich, wenn auch bei verschiedenen Temperaturgraden, brennbar, d. h. ihre brennbaren Bestandtheile, der Kohlenstoff und Wasserstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff unter Wärme- und Lichtentwicklung zu Kohlensäure und Wasser, während der Stickstoff, wenn er vorhanden, in Freiheit gesetzt wird. Diese Verbrennung oder viel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0174-8
DFG

mehr die Bildung von Kohlensäure und Wasser bei den Verbrennungsprocessen ist aber nur dann als eine unmittelbare an dem organischen Körper zu betrachten, wenn dieser als solcher flüchtiger Beschaffenheit ist. In allen den Fällen aber, wo nicht flüchtige organische Körper verbrennen, ist die Bildung der Kohlensäure und des Wassers eine mittelbare und zwar aus denjenigen neuen brennbaren Verbindungen, die durch den Einfluss der Wärme aus nicht flüchtigen organischen Körpern entstehen und in der ersten Unterabtheilung der Zersetzungsarten angedeutet sind.

Aus der Gewichtsmasse der Endproducte der Verbrennung gewisser Quantitäten organischer Körper, d. h. aus dem hierbei auftretenden Kohlensäuregas und Wasser (und Stickstoff) kann man die Zusammensetzung der organischen Körper ermitteln, indem aus der bekannten Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt berechnet (das Stickstoffgas als solches auf sein Gewicht reducirt oder auch durch eine besondere Arbeit die vollständige Umwandlung desselben in Ammoniak ausgeführt und dieses in das leicht auf seinen Stickstoffgehalt berechnenbaren Platinsalmiak verwandelt) und der etwaige Verlust von der Gewichtsmasse des verbrannten organischen Körpers als Sauerstoff in Rechnung gebracht wird. Dieser Act der quantitativen Ermittlung der Bestandtheile organischer Körper heisst die organische Elementaranalyse und ist in Verbindung mit dem, in welchem das Sättigungsverhältniss eines organischen Körpers ermittelt wird, von der grössten Wichtigkeit für die Feststellung eines solchen und seine Einreihung in das System.

3) Zersetzungen durch Gährung.

Der Begriff Gährung umfasst jetzt eine weit grössere Zahl Zersetzungsarten organischer Körper, als vor etwa einem viertel Jahrhundert, wo man nur einige Erscheinungen, nemlich die Weingeist- und Essigbildung und die Fäulniss darunter verstand und wohl auch die Entwicklung von Luftblasen aus dem gährenden Medium als das Haupterforderniss einer Gährung hinstellte. In der neuesten Zeit werden alle diejenigen Veränderungen organischer Körper als Gährungserscheinungen betrachtet, welche durch die Gegenwart anderer Körper eingeleitet und ausgeführt werden, ohne dass diese als solche oder in ihren Bestandtheilen eine chemische Verwandtschaft zu dem in Zersetzung übergeführten Körper oder zu den Zersetzungsproducten äussern, d. h. sich nicht als Ganzes oder in eigenen Zersetzungsproducten oder Elementarbestandtheilen mit dem organischen Körper oder seinen Zersetzungsproducten verbinden, überhaupt kein Austausch der Bestandtheile stattfindet.

Bei den Gährungserscheinungen hat man demnach zwischen dem Gährungsmaterial oder demjenigen Körper, welcher umgesetzt wird, dem Gährungserreger oder demjenigen Stoff, der die Gährung einleitet, und den Gährungsproducten oder denjenigen Körpern, die aus dem Gährungsmaterial erzeugt werden, zu unterscheiden und darf letztere nicht mit den Zersetzungsproducten des Gährungserregers oder sog. Fermentes oder den neu erzeugten Quantitäten desselben verwechseln.

Der Einfluss des Fermentes bei den Gährungserscheinungen ist nicht nach den gewöhnlichen chemischen Lehrsätzen erklärbar. Das Ferment ruft unter gewissen, sonst für jede Art der Gährung besonderen Nebenbedingungen in den Elementen des Gährungsmateriales eine andere Art der Affinität hervor, der zu Folge sie sich entweder nur anders zu einem neuen Ganzen gruppiren oder zu neuen Verbindungen spalten. Die Gährungsmaterialien sind meist sehr zusammengesetzte Körper, in denen eben desshalb das chemische Gleichgewicht ihrer Elemente leicht eine Störung erleidet, d. h. diese aus dem Zustand der Ruhe in den der chemischen Thätigkeit übergeführt werden. Wir kennen zwar noch eine grosse Zahl ebenfalls sehr zusammengesetzter Körper, die keiner Gährung fähig sind, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass entweder derartige Körper nur anscheinend sehr complicirter Beschaffenheit, sie vielleicht nur durch Substitution oder Paarung entstandene sind, oder dass für sie noch nicht das geeignete Ferment gefunden ist (da nemlich die meisten gährungsfähigen Körper nur durch gewisse Fermente, ja oft nur durch eins, aber nicht durch andere in den Act der Gährung übergeführt werden können).

Die Gährungserreger sind so verschiedener Natur, dass man aus ihrem Ansehen, ihrer Form und ihren allgemeinen Eigenschaften nichts Charakteristisches bilden und sie eben nur darum zusammenstellen kann, weil sie die Affinität der Elemente in organischen Körpern abändern, in jenen eine neue chemische Thätigkeit hervorrufen, so dass sie sich entweder zu einem neuen Körper umsetzen oder zu mehreren neuen Verbindungen zusammentreten. Doch lassen sich die Fermente in zwei Reihen zusammenstellen, nemlich

1) in solche, die selbst in einer chemischen Umänderung begriffen sind oder leicht darin übergehen, wie z. B. die sog. Proteïnkörper, Leim, Wasserstoffsuperoxyd, Hefenzellen u. s. w., die jedoch zur Einleitung der Gährung in anderen Körpern der Gegenwart des Wassers und einer gewissen Temperatur bedürfen, und

2) in solche, die nachweisbar keine Veränderung erleiden. Für die Glieder dieser letzteren Reihe ist uns bis jetzt keine be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0176-9
DFG

friedigende Erklärung ihrer gährungserregenden Eigenschaft möglich. Unter die Gährungserscheinungen, die diese Art von Fermenten verursachen, müssen alle diejenigen durch Säuren oder Alkalien veranlassten Spaltungen gepaarter Körper, insofern sich die Spaltungsproducte mit der Säure oder dem Alkali nicht verbinden, gereihet werden.

Es ist bereits angedeutet, dass für gewisse Gährungserscheinungen nur gewisse Fermente dienen, doch giebt es auch Gährungsmaterialien, die durch die verschiedenartigsten Fermente in dieselben Gährungserscheinungen übergeführt werden. Aber als eine fast durchaus gemeinschaftliche und sehr wichtige Eigenthümlichkeit der Fermente ist die zu betrachten, dass sie in einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge grosse Quantitäten des Gährungsmateriales umzusetzen oder zu spalten vermögen ($^1/_2$ bis 1 Procent Schwefelsäure ist hinreichend, Stärkmehl in Traubenzucker zu verwandeln und eine kleine Quantität Hefen bringt grosse Massen von in Wasser gelöstem Zucker zur Umsetzung in Weingeist und Kohlensäure).

In verschiedenen Fällen folgen einander mehrere Gährungserscheinungen, indem das Product der Gährung in eine neue Umsetzung oder Spaltung übergeht, und nicht selten lassen sich die verschiedenen Phasen streng von einander sondern. In anderen Fällen erleidet das Ferment Veränderungen, wodurch die Gährungsproducte modificirt werden, und in noch anderen Fällen übt die Zeit einen beträchtlichen Einfluss auf die Art der Gährungsproducte aus. Die wichtigsten für gewisse Gruppen organischer Körper charakteristischen Gährungserscheinungen sind in folgender Reihe zusammengestellt.

Aus dem Gährungsmaterial:	mit dem Ferment:	entstehen:
1. Traubenzucker	Hefenproteïn	Weingeist u. Kohlensäure;
2. Milchzucker	Käse oder thierische Haut	Milchsäure;
3. „ od. Milchs.	desgleichen	Buttersäure, Kohlens., Wasserst.
4. Rohrzucker	Proteïnkörper bei 35°	Schleim u. Mannit n. etwas Milchs.;
5. Stärkmehl, Holzfaser u. s. w.	Diastase, Schwefelsäure.	Dextrin, Traubenzucker;
6. Amygdalin	Emulsin	Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker;
7. Myronsäure	Myron	Senföl;
8. Fette Oele	Proteïnkörper	Fetts. u. Glycerin;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0177-5

Aus dem Gährungsmaterial:	mit dem Ferment:	entstehen:
9. Eichengerbsäure	Proteïnkörper oder Säure	Galluss. u. Zucker;
10. Harnstoff	Blasenschleim etc.	Kohlens. Ammon.;
11. Salicin	Emulsin	Saligenin, Zucker;
12. Pectin	Pectase	Pectosinsäure;
13. Asparagin (äpfelsaures Ammoniak)	Proteïnkörper	Bernsteinsaures Ammoniak;
14. Gallensäure, schwefelhaltige	Säure	Cholals. u. Taurin;
15. Gallensäure, schwefelfreie	desgl.	„ Glykokoll;
16. Weizenkleie	Lederabfälle	Metacetonsäure;
17. Arbutin	Emulsin	Arctuvin u. Traubenzucker;
18. Athamantin	Mineralsäure oder Alkali	Oreoselon u. Baldriansäure;
19. Populin	Säure	Saligenin, Benzoës. u. Traubenzuck.;
20. Hippursäure	„ oder Alkali	Benzoësäure und Glykokoll;
21. Ruberythrinsäure	desgl.	Alizarin u. Zucker.

Zu den genannten Fällen lassen sich noch andere bekannte Gährungsarten anführen. Ferner müssen wir annehmen, dass diejenigen organischen Körper, welche Erzeugnisse der Pflanzen- und Thierwelt sind, in Folge von Gährungsvorgängen entstehen, von denen wir aber nur erst in wenigen Fällen die Fermente kennen, und es steht von den weiteren Forschungen zu erwarten, dass die Mehrzahl der organischen Körper als Gährungsproducte betrachtet werden können. Erst dann wird es möglich sein, eine richtige Auffassungsweise der Gährungserscheinungen geben zu können, während eine solche, wenigstens eine umfassende, für jetzt noch nicht möglich ist. Die heutigen Erklärungsweisen sind, dass die Gährung bedingt sei entweder durch die Katalyse oder durch Ansteckung aus anderen in Zersetzung begriffenen Körpern oder durch Einwirkung lebender Wesen. Die katalytische Auffassungsweise stützt sich auf die Thatsachen, dass Platin die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Schwefelsäure die von Stärkmehl und Wasserelementen zu Traubenzucker veranlasst, ohne in die Verbindung einzugehen oder sich zu verändern. Die Erklärung durch Ansteckung (oder Propaganda) passt zwar für viele, aber nicht für alle Gährungserscheinungen und lässt sich nicht mit der Thatsache vereinigen, dass die Gährung eines organischen Körpers gewöhnlich nur durch ein oder wenige, aber

nicht alle in Zersetzung begriffene Fermente veranlasst wird. Die Ansicht, dass die Gährung durch organisirte lebende Wesen, deren Keime überall verbreitet seien und da zur Entwicklung kämen, wo sie günstige Verhältnisse vorfinden, und mit dieser Entwicklung die Zersetzung organischer Körper veranlassen sollen, passt nur auf sehr wenige Fälle und bei diesen ist es eine noch nicht gelöste Frage, ob die organisirten Bildungen die Gährung veranlassen, oder ob sie begleitende oder selbst nur zufällige Erscheinungen sind.

Die Verwesung, die oft nur als eine einfache Oxydation betrachtet wird, ist zwar eine solche, aber unter Vermittlung eines Fermentes. Sie findet statt, wenn ein organischer Körper mit einem Ferment, das durch den Einfluss der Luft leicht zersetzbar ist (aber auch Platin oder ein Alkali sein kann), der Einwirkung des atmosphärischen (insbesonders des ozonisirten) Sauerstoffs unter Gegenwart von Wasser bei einer gewissen Temperatur ausgesetzt wird. Die Verwesung beginnt mit Abgabe von Wasserstoff und endigt mit der Aufnahme von Sauerstoff; sie kann eine theilweise oder eine gänzliche sein. Im ersten Fall entstehen neben Wasser neue organische Verbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch Sauerstoff ersetzt wird, im letzten hingegen Wasser und Kohlensäure. Enthalten die verwesenden Körper Stickstoff, so entweicht dieser entweder als solcher oder er verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak oder, wenn alkalische Substanzen sind, mit Sauerstoff zu Salpetersäure; mitunter entstehen Ammoniak und Salpetersäure zugleich und hiermit also salpetersaures Ammoniak. Die Verwesung ist stets mit der Entwicklung von Wärme begleitet; da jene aber in der Regel sehr langsam vor sich geht, so entzieht sich letztere gewöhnlich der Beobachtung. In der Verwesung haben wir einen der wichtigsten Naturvorgänge, in Folge dessen todte Pflanzen- und Thierkörper in Verbindungen (Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Salpetersäure) übergeführt werden, die von den in der Entwicklung begriffenen Pflanzen aufgesaugt und hier zu neuen organischen und organisirenden Stoffen verarbeitet werden.

4) Zersetzungen durch Wasser und Wärme.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher im Allgemeinen die Elemente der organischen Körper zur Aeusserung neuer chemischer Thätigkeit veranlasst werden, ist es auch nicht auffallend, dass Wasser die Umänderungen der organischen Körper durch die Wärme nicht verhindert und dass also durch siedendes Wasser mancherlei Erscheinungen in denselben hervorgerufen werden können. Diese Erscheinungen bestehen in den wenigsten Fällen aus reinen

Spaltungen (wie z. B. bei der Mekonsäure in Komensäure, Kohlensäure und Wasser), vielmehr aus solchen Umsetzungen, welche mit der Aufnahme von Wasser oder dessen Elementen in die Zerlegungsproducte verbunden sind. Uebrigens finden dieselben Erscheinungen, welche durch Wasser und Wärme in organischen Körpern veranlasst werden, in der Regel auch durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien statt.

5) Zersetzungen durch die Salzzeuger.

Die organischen Körper erleiden unter der Einwirkung der Salzzeuger, besonders des Chlors, im minderen Grad durch Brom und am schwächsten durch Iod, mancherlei Veränderungen, Die gewöhnlichste Erscheinung ist die, welche durch Affinität der Salzzeuger zum Wasserstoff veranlasst wird, indem dieser theilweise oder gänzlich dem organischen Körper entgegen und zur Bildung der betreffenden Wasserstoffsäure verwendet wird. Bei der Entziehung des sämmtlichen Wasserstoffes durch einen Salzzeuger findet, besonders bei Gegenwart von Wasser, eine totale Zersetzung des organischen Körpers statt, indem entweder der Kohlenstoff durch den Sauerstoff der organischen Verbindung (und des Wassers) in Kohlensäure verwandelt wird oder er mit dem Salzzeuger zu einer binären unorganischen Verbindung zusammentritt.

In sehr vielen Fällen findet bei der Einwirkung der Salzzeuger auf organische Körper die Substitution ihres Wasserstoffes durch Aequivalente jener statt, eine Erscheinung, die zur Begründung der Substitutionstheorie geführt hat; in anderen Fällen verbinden sich die Salzzeuger entweder mit dem unveränderten oder mit dem schon Substitutionen enthaltenden organischen Körper und nur in wenigen Fällen wird der verdrängte Wasserstoff nicht vollständig ersetzt. Um so weniger nun die Substitution eingreifend gewesen ist, um so näher stehen sich die Eigenschaften des ursprünglichen und des neuen Körpers. Uebrigens ist die Ausdehnung der Substitution abhängig von der Art, in welcher der Salzzeuger auf die organischen Körper wirkt, ob jener in grosser oder geringer Menge vorhanden ist, ob die Einwirkung im Sonnenlicht oder im Dunkeln, in der Wärme oder in der Kälte, langsam oder schnell stattfindet. Eigenthümliche Chlorsubstitutionen kommen bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid vor. Dass auch das Chlor in bereits Substitutionen enthaltenden Körpern durch Wasserstoff ersetzt, d. h. aus jenem der ursprüngliche organische Körper wieder erzeugt werden kann, ist bereits bei der Substitutionslehre angeführt worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0180-1
DFG

6) Die Einwirkungen der Mineralsäuren auf organische Körper.

Die Mineralsäuren können in verschiedener Weise auf die organischen Körper einwirken, nemlich 1) sich mit denselben entweder in der Art eines Salzes oder in der einer Paarung verbinden, 2) als Contactsubstanz oder Gährungserreger eine Spaltung oder Umsetzung veranlassen, 3) eine Oxydation zu einer neuen organischen Verbindung zu Folgen haben, oder 4) den organischen Körper gänzlich zerstören und in seine Elemente und in unorganische Verbindungen derselben zerlegen. Die wichtigsten Mineralsäuren zeigen jedoch hierbei nicht ein gleiches Verhalten und werden daher im Nachfolgenden näher besprochen.

Die Schwefelsäure wirkt im concentrirtesten Zustand auf verschiedene organische Körper vollständig zersetzend, indem sie in Folge ihrer Affinität zu Wasser die Elemente desselben in jenen bestimmt, zu Wasser zusammenzutreten, wobei eine schwarze, kohlige, in der Zusammensetzung den Humuskörpern ähnliche Masse gebildet wird. Mitunter wird aber auch die Schwefelsäure zersetzt und Schwefeligsäure gebildet, während der Sauerstoff auf die organische Substanz oxydirend wirkt. — Mit den organischen Basen bildet die Schwefelsäure eine Reihe von Verbindungen, die in Betreff des sauren Bestandtheiles die Eigenschaften der schwefelsauren Salze haben. — Gegen einige organische Körper verhält sich die Schwefelsäure wie ein Ferment, indem sie, z. B. die Holzfaser, das Stärkmehl und Gummi, durch Wasseraufnahme in Traubenzucker verwandelt, Terpentinöl und Citronenöl in isomere Körper umsetzt und Salicin, Hippursäure u. s. w. in mehrere Verbindungen spaltet. — Am wichtigsten ist das Verhalten der Schwefelsäure gegen organische Körper in den Fällen, wo sie damit gepaarte Verbindungen eingeht; derartige Verbindungen bildet sie unter gewissen Umständen mit den meisten organischen Körpern, die jedoch mitunter etwas verändert, z. B. ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff werden, ehe sie als Paarlinge in die Verbindung eintreten. In einigen Fällen solcher Paarungen scheint die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure in Verbindung getreten zu sein und für andere Fälle ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass solche Verbindungen nicht Paarungen, sondern Substitutionen von Wasserstoff durch Schwefeligsäure sein könnten.

Die Phosphorsäure und Arsensäure sind im Ganzen noch wenig nach ihrem Verhalten gegen organische Körper stupirt worden, doch kennt man bereits mehrere Paarungen der Phosphorsäure und benutzt sie im wasserfreien Zustand, aus organischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0181-6

Körpern Wasser abzuscheiden und dadurch kohlenstoffreichere Verbindungen darzustellen. Die Arsensäure ist dadurch merkwürdig, dass sie Zuckerlösungen eine rosen- bis fleischrothe Farbe ertheilt.

Die Salpetersäure wirkt auf die meisten organischen Körper verändernd und liefert im concentrirten Zustand und bei der Erwärmung als Endproducte in der Regel Kohlensäure, Wasser und Stickstoffoxyd, wobei die complicirten organischen Substanzen oft zuvor eine ganze Reihe organischer Zersetzungsproducte, unter denen Oxalsäure eine Hauptrolle und Bernsteinsäure, Benzoësäure, Benzoylwasserstoff, Zuckersäure u. s. w. eine Nebenrolle spielen und in den meisten Fällen scheint Blausäure, wenn auch nur als Nebenproduct, gebildet zu werden. — Mit den organischen Basen bildet die Salpetersäure neutrale Verbindungen, die in Betreff der Säure den Charakter der salpetersauren Salze haben. — In einigen Fällen wirkt die Salpetersäure auf organische Körper ohne Veränderung der organischen Beschaffenheit nur oxydirend und in einigen anderen Fällen bewirkt sie eine theilweise Entziehung des Wasserstoffes, ohne denselben zu substituiren.

Die merkwürdigste und eine sehr häufig studirte Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper ist die, wo sie selbst theilweise desoxydirt wird und als Untersalpetersäure in Aequivalenten (von NO_4) den verdrängten Wasserstoff substituirt. In diesen Substituten, welche Nitrokörper genannt werden, ist der chemische Charakter der ursprünglichen Körper nicht verändert, d. h. sie bleiben saurer, basischer oder neutraler Beschaffenheit, wenn der ursprüngliche Körper sauer, basisch oder indifferent ist. Der in ihnen enthaltene Stickstoff ist auch auf eine ganz andere Weise elementarisch gebunden, als in den übrigen stickstoffhaltigen Körpern. Die Nitrokörper verhalten sich gegen Eisenoxydul auf zweierlei Weise; die gewöhnlichen, wie z. B. die Schiessbaumwolle, werden durch Eisenoxydulsalze restituirt, wobei sich das Oxydul in Oxyd verwandelt und aller Stickstoff der Verbindung als Stickstoffoxydgas entweicht; die Nitrokörper der Kohlenwasserstoffe hingegen behalten bei der Berührung mit Eisenoxydulsalzen allen Stickstoff und es entstehen organische Basen.

Die Salpetersäure tritt nur sehr selten als Contactsubstanz oder als ein Paarling auf, was wohl dadurch bedingt ist, dass sie so ungemein leicht Sauerstoff abgiebt, der im Moment seiner Abscheidung eine chemische Veränderung der vorhandenen organischen Substanz veranlasst.

Die Salzsäure wirkt im Allgemeinen der Schwefelsäure sehr ähnlich, jedoch weit schwächer, und bewirkt in keinem Fall eine Oxydation; nur in sehr concentrirtem Zustand wirkt sie zer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0182-2

störend auf die organischen Körper. Bei den stickstofffreien Körpern leitet man diese Zersetzung wie durch Schwefelsäure von dem Zusammentreten des Wasserstoffes und Sauerstoffes ab, um der Affinität der Salzsäure zum Wasser zu genügen; bei den stickstoffhaltigen Körpern hingegen ist diese Zerstörung dadurch bedingt, dass der Stickstoff mit dem Wasserstoff zu Ammoniak zusammentritt und ihn, wenn in dem organischen Körper nicht genug Wasserstoff enthalten ist, aus dem Wasser anzieht, während der Sauerstoff des organischen Körpers (und des Wassers) mit allem Kohlenstoff zu dem Oxyd eines einfacheren Radicals zusammentritt. — Mit den organischen Basen verbindet sich, so viel jetzt darüber bekannt ist, die Salzsäure als Ganzes zu einem chlorwasserstoffsauren Salz. — Als Contactsubstanz zeigt die Salzsäure ebenfalls viel Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure und in den sog. künstlichen Campherarten kann man Paarungen der Salzsäure mit Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_8$ oder $C_{20}H_{16}$) annehmen.

7) Einwirkung der Alkalien auf organische Körper.

Die feuerbeständigen Alkalien (und das Ammoniak) verbinden sich mit den organischen Säuren zu Salzen, die in Betreff der Base die eigenthümlichen Eigenschaften der betreffenden Salze zeigen. Ausserdem haben aber die Alkalien, besonders in der Hitze, die Eigenschaft, organische Säuren aus neutralen organischen Körpern zu erzeugen, wobei der hierzu nöthige Sauerstoff entweder aus der Luft oder, wie gewöhnlich, aus dem Hydratwasser des Alkali's aufgenommen und in letzterem Falle der Wasserstoff entweder als solcher in Freiheit gesetzt oder von der organischen Substanz angezogen wird. In mehreren Fällen wirken die Alkalien als Contactsubstanz dadurch, dass sie eine Umsetzung der Elemente oder eine Spaltung der Verbindungen veranlassen. In anderen Fällen und namentlich bei erhöhter Temperatur kommt auch die Affinität der Alkalien zur Kohlensäure ins Spiel und bewirkt, dass organische Körper in neue organische Verbindungen und Kohlensäure zerfallen. Die stickstoffhaltigen Körper geben beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien Ammoniak, bei geringeren Mengen derselben aber Cyanmetalle, welche letztere vorzugsweise beim Glühen mit kohlensauren Alkalien gebildet werden.

8) Einwirkung oxydirender Stoffe auf organische Körper.

Gewisse Zersetzungsarten der organischen Körper durch Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien sind durch den Einfluss von freiwerdendem Sauerstoff bedingt und im Vorhergehenden angedeutet worden. Auch in anderen Fällen, wo Sauerstoff im

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0183-8

Moment seines Freiwerdens, wie aus Superoxyden mit Schwefelsäure, aus Chromsäure und Uebermangansäure u. s. w., auf organische Körper wirkt, entstehen verschiedene Veränderungen derselben, indem sich dieselben entweder höher oxydiren oder in Oxyde einfacherer Radicale verwandeln und dadurch namentlich Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w. gebildet werden. Anderen organischen Körpern wird durch derartige oxydirende Einflüsse Wasserstoff entzogen und Sauerstoff zugetheilt, so dass die genannten Säuren entstehen; bei anderen organischen Complexen wird nur der eine Bestandtheil derselben höher oxydirt, der andere aber unverändert abgeschieden.

9) Reductionserscheinungen organischer Körper.

Man hat bis jetzt noch wenige Fälle, dass der Sauerstoff, das Chlor u. s. w. aus organischen Körpern vollständig entzogen werden könne und hierin ist der Grund der grossen Unsicherheit in der Lehre von den organischen Radicalen zu suchen, von denen wir bis jetzt nur wenige im isolirten Zustand kennen. Gewöhnlich ist der Versuch der Wegnahme des Sauerstoffes aus den organischen Körpern mit einer Zersetzung des Radicales verbunden. Anderseits ist es aber schon in mehreren Fällen gelungen, durch leicht oxydirbare Substanzen höhere organische Oxyde in niedrigere zu verwandeln; auch Substitutionen des Sauerstoffes durch Wasserstoff sind für einige Fälle bekannt und könnten als Desoxydationsvorgänge betrachtet werden.

Die Mittel, die zur Desoxydation organischer Körper dienen, sind leicht oxydirbare Metalle, wie Kalium oder dessen Amalgam, ferner gewisse Wasserstoffverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, auch Mischungen von Alkalien mit Eisenoxydulsalzen, manche Gährungsarten und in einigen Fällen auch die Elektricität. Die grossartigsten, ihrem Wesen nach aber uns unbekannten Desoxydationserscheinungen finden in dem pflanzlichen Lebensprocess statt, der es vermag, eine der beiden so festen unorganischen Verbindungen, die von den Pflanzen aufgesaugt werden, nemlich die Kohlensäure oder das Wasser, oder zum Theil wohl auch beide theilweise oder gänzlich zu entsauerstoffen und auf diese Weise die mannichfaltigsten Pflanzensubstanzen zu bilden. Auch im Thierorganismus scheinen Desoxydationsvorgänge, wenn auch gegen die hier vorwaltende Zersetzung durch Oxydation sehr zurücktretend, vorzukommen und besonders die Bildung von Fett und die Erzeugung des Wachses davon abhängig zu sein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0184-3
DFG

Die Eintheilung der organischen Körper.

Bei der Gruppirung der organischen Körper zu Haupt- und Nebenfamilien legt man entweder ein künstliches oder ein natürliches System zu Grund, stösst aber in beiden Fällen auf solche Schwierigkeiten, dass nie das eine ohne das andere System streng durchgeführt werden kann. Im Nachstehenden soll, ganz abgesehen von den Radicalen, die Eintheilung nach drei grossen Familien dargelegt und bei diesen und ihren Unterfamilien der allgemeine Charakter der dahin gehörenden organischen Körper erörtert werden, während in Betreff der Specialitäten, insofern sie nur in irgend einem Zusammenhang mit der pharmaceutischen Chemie stehen, auf die zweite Abtheilung des Werkes zu verweisen ist. Die drei Hauptfamilien der organischen Körper sind die organischen Säuren, die organischen Basen und die sog. indifferenten, d. h. diejenigen Körper, die man aus gewissen Gründen nicht als Säuren oder Basen betrachten darf, wenn gleich sie sich häufig mit Basen und Säuren verbinden können.

I. Die organischen Säuren.

Die meisten organischen Körper gehen mit den stärksten Basen Verbindungen ein, ohne dass diese alle denen der Mineralsäuren mit den betreffenden Basen analog sind; desshalb werden auch nur diejenigen organischen Körper, sie mögen Natur- oder Kunsterzeugnisse sein, als organische Säuren betrachtet, die mit allen oder den meisten stärkeren und schwächeren Basen Reihen von Verbindungen bilden, die den Salzen der Mineralsäuren analog sind.

Die organischen Säuren haben zwar meist die ganz allgemeinen Eigenschaften der unorganischen Säuren, nemlich die Reaction, das Sättigungsvermögen für Basen, das elektronegative Verhalten, zum Theil auch den sauren Geschmack, aber sonst wenig Charakteristisches. Viele derselben sind fest und zum grossen Theil krystallisirbar, andere aber und zwar nicht wenige tropfbarflüssig. In der Hitze zeigen sie sich auf dreierlei Weise verschieden; die meisten werden dadurch verkohlt und geben dann die gewöhnlicheren Zersetzungsproducte; andere bilden dabei neue eigenthümliche Säuren, die sog. Brenzsäuren; endlich giebt es auch solche organische Säuren, die sich als Ganzes, d. h. unzersetzt verflüchtigen lassen. In dem Verhalten gegen Wasser und Weingeist, d. h. in der Löslichkeit zeigen sich die meisten Säuren gleich, wenn auch in den Verhältnissen sehr verschieden; in beiden Flüssigkeiten sind fast nur die Harnsäure und die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0185-9

Schleimsäure, in Wasser die nicht flüchtigen Fettsäuren und einige Harzsäuren unlöslich. Die Salze sämmtlicher organischer Säuren werden selbst bei Abschluss der Luft in erhöhter Temperatur zersetzt. Die Alkalisalze sind meist in Wasser löslich und geben beim Erhitzen kohlensaure Salze oder, wenn die Säure stickstoffhaltig ist, Cyanalkalimetalle. Die Erd- und Metallsalze zeigen je nach ihrer Säure ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Wasser und Weingeist; die flüchtigen Fettsäuren, die Glieder der Milchsäuregruppe und die gepaarten Schwefelsäuren geben Salze, die fast sämmtlich in Wasser löslich sind.

In Betreff der Constitution der organischsauren Salze hat man das aus der unorganischen Chemie bekannte Gesetz in Anwendung gebracht, dem zu Folge diejenigen als neutral betrachtet werden, in denen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 zu der Atomenzahl des in der Säure enthaltenen Sauerstoffes verhält. Die strenge Durchführung dieses Gesetzes für die Anschauungsweise der Neutralität der organischsauren Salze hat aber sehr viele Formwidrigkeiten und lässt manche Beobachtungen und Erscheinungen ganz unerklärlich. Hierdurch hat sich Liebig veranlasst gesehen, die schon früher von Davy aufgestellte Ansicht über die Constitution der wasserhaltigen Säuren (nach welcher diese bei ihrer Verbindung mit den Basen nicht das Wasser verlieren, sondern den Wasserstoff denselben zur Reduction des Oxydes hergeben und das reducirte Metall sich unmittelbar mit der Säure, die jenen Sauerstoff des Wassers als integrirenden Bestandtheil enthalte, verbinde und wonach die wasserhaltigen Säuren nicht Hydrate, sondern Wasserstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale [z. B. die concentrirte Schwefelsäure nicht $SO_3 HO$ sondern SO_4, H] und die Salze nicht Amphidsalze, sondern Haloidsalze [z. B. das schwefelsaure Kali nicht KO, SO_3 sondern SO_4, K] seien) auch auf die organischen Säuren auszudehnen und diese, insofern sie nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch 1, 2 oder 3 Antheile Hydratwasser enthalten, als Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale mit 1, 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoff zu betrachten. Nach dieser Ansicht also verbindet sich beim Zusammentreffen von Säuren und Basen der nicht zum Radical gehörende Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser und wird durch das reducirte Metall substituirt und ist die Sättigungscapacität einer Säure weder von ihrem Sauerstoffgehalt noch von dem Radical selbst, sondern nur von dem durch ein anderes Element und namentlich durch ein Metall ersetzbaren Wasserstoff abhängig; es nimmt die Sättigungscapacität einer Säure zu oder ab, je nachdem der ausserhalb des Radicales befindliche Wasserstoff vermehrt oder vermindert wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0186-5
DFG

sie bleibt aber dieselbe, wenn die Bestandtheile des Radicales sich vermehren, also das Atomengewicht desselben erhöht wird, aber jener ersetzbare Wasserstoff unverändert erhalten ist. Die Säuren sind ein-, zwei- oder dreibasische Säuren, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Atome ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

Diese Anschauungsweise findet auch in späteren Beobachtungen über die Existenz der sogenannten wasserfreien Säuren eine weitere Stütze. Es ist nemlich gelungen, aus verschiedenen Säurehydraten die Körper zu gewinnen, welche die Constitution der wasserfrei gedachten Säuren haben und desshalb Anhydride genannt werden; sie haben aber die wesentlichen Eigenschaften einer Säure verloren, sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich und nehmen bei längerer Berührung mit Wasser, leichter mit wässerigen Alkalien Wasser auf, wodurch sie die Eigenschaften der Säuren wieder erlangen. Es ist daher sehr fraglich, ob das Wasser, durch dessen Entziehung die Anhydride gebildet und sie auch wieder in die ursprünglichen Säuren zurückgeführt werden, als solches oder als Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden ist. Durch Lösen der Anhydride in Weingeist entstehen die entsprechenden Aetherarten unter Abscheidung von Wasser; in wasserfreiem Aether sind sie aber ohne Veränderung löslich. Die Anhydride treten zuweilen als Paarlinge derselben Säure, aus der sie entstanden, auf, ohne dass sie selbst eine Basis zu sättigen vermögen. — Die Anhydride der mehrbasischen Säuren sind zum Theil durch einfache Entwässerung darstellbar und meist fest, sogar krystallisirbar und geben bei der Berührung mit Ammoniak Amidsäuren; die Anhydride der einbasischen Säuren, die zuweilen als Doppelanhydride, d. h. als Verbindungen zweier wasserfreien Säuren auftreten, sind hingegen meist neutrale, farblose, im Wasser untersinkende Flüssigkeiten und geben mit Ammoniak neutrale Amide.

Ausser den Anhydriden giebt es noch theilweise des Sauerstoffes, beraubte Säuren, die aber nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit Ammoniak, dem aber proportional jenem Sauerstoffverlust Wasserstoff entzogen ist, bestehen können. Diese desoxydirten Säuren stellen die sogenannten Amid-, Imid- und Nitrilverbindungen dar, die unten in einer besonderen Gruppe näher charakterisirt werden.

Ganz neuerdings hat man auch die Beobachtung gemacht, dass gewisse und vielleicht alle Säureradicale Superoxyde bilden können, wenn man deren Anhydride oder Chlorverbindungen mit Baryumsuperoxyd und Wasser oder Aether zusammenbringt; die bis jetzt so dargestellten sog. organischen Säuresuperoxyde, das Benzoylsuperoxyd und Acetylsuperoxyd, verpuffen beim Erhitzen, er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0187-0

steres schwach, letzteres aber so heftig, dass das Gefäss in die kleinsten Trümmer zerschmettert wird.

Die organischen Säuren sind theils Producte organischer Processe in den lebenden Pflanzen und Thieren, theils Erzeugnisse atmosphärischer Einflüsse nach dem Absterben der Organismen, theils der Kunst des Chemikers aus anderen organischen Körpern verschiedener Natur. Einige der natürlichen organischen Säuren finden sich allgemeiner verbreitet in den Organismen und kommen dann, wie die übrigen natürlichen Säuren, theils nur mit Wasser, d. h. frei, theils mit unorganischen und organischen Basen verbunden vor. Die theilweise entsauerstofften Säuren finden sich nur in wenigen natürlichen Amiden und die Anhydride sind bis jetzt nur als Kunstproducte bekannt. Einige Pflanzen- und Thiersäuren, wie Oxalsäure, Benzoësäure, Weinsäure u. s. w. lassen sich künstlich erzeugen.

Stickstofffreie organische Säuren.

Nach dem Fehlen oder Vorhandensein von Stickstoff werden die organischen Säuren in zwei Reihen geschieden, von denen jede wieder nach gewissen allgemeinen Eigenschaften und nach den Verhältnissen der Constitution der einzelnen Glieder in verschiedene Gruppen zerfällt.

A. Stickstofffreie organische Säuren.

Die Säuren dieser Constitution sind vorzugsweise Erzeugnisse der Natur, besonders des Pflanzenreiches; doch lassen sich auch viele stickstofffreie Säuren aus anderen organischen Körpern bilden. Die sehr sauerstoffreichen Säuren dieser Reihe sind nicht selten ätzend sauer und von starker Affinität zu den Basen, dagegen die mit sehr hohem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von sehr schwach elektronegativer Beschaffenheit, so dass ihre Salze selbst durch Kohlensäure zersetzt werden.

Erste oder Fettsäuregruppe. Formel der Hydrate $= C_n H_n O_4$.

Die Säuren dieser Gruppe sind im mit Wasser verbundenen Zustand als Verbindungen von Multiplis eines dem ölbildenden Gas isomeren Kohlenwasserstoffes mit 4 Antheilen Sauerstoff zu betrachten. Die Verbindungen mit Basen, wobei 1 Antheil Wasser austritt, sind demnach nach der gewöhnlichen Ansicht über die Salzbildung aus Säure ($C_n H_{n-1} O_3$) und Base (MeO) oder nach der Liebig'schen Ansicht aus dem Metall (Me) und dem Radical ($C_n H_{n-1} O_4$) zusammengesetzt, so dass der Wasserstoff, der der allgemeinen Formel $C_n H_n O_4$ fehlt, durch Metall substituirt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0188-6

Die hierher gehörenden Säuren bilden eine lange Reihe, die gewiss noch vergrössert wird, da in derselben, wenn man sie als eine arithmetisch steigende betrachtet, noch einzelne Glieder noch untenhin fehlen. Es gehören nemlich hierher:

		Siedpunkt =
Ameisensäure	$C_2 H O_3, HO = C_2 H_2 O_4$ od. $2CH,4O$,	99°
Essigsäure	$C_4 H_3 O_3, HO = C_4 H_4 O_4$ „ $4CH,4O$,	117,3°
Metacetonsäure	$C_6 H_5 O_3, HO = C_6 H_6 O_4$ „ $6CH,4O$,	142°
Buttersäure	$C_8 H_7 O_3, HO = C_8 H_8 O_4$ „ $8CH,4O$,	164°
Baldriansäure	$C_{10} H_9 O_3, HO = C_{10} H_{10} O_4$ „ $10CH,4O$,	175°
Capronsäure	$C_{12} H_{11} O_3, HO = C_{12} H_{12} O_4$ „ $12CH,4O$,	198°
Oenanthsäure	$C_{14} H_{13} O_3, HO = C_{14} H_{14} O_4$ „ $14CH,4O$,	212°
Caprylsäure	$C_{16} H_{15} O_3, HO = C_{16} H_{16} O_4$ „ $16CH,4O$,	236°
Pelargonsäure	$C_{18} H_{17} O_3, HO = C_{18} H_{18} O_4$ „ $18CH,4O$,	260°
Caprinsäure	$C_{20} H_{19} O_3, HO = C_{20} H_{20} O_4$ „ $20CH,4O$,	unter
Ricinstearinsäure	$C_{22} H_{21} O_3, HO = C_{22} H_{22} O_4$ „ $22CH,4O$,	300°;
Laurostearinsäure	$C_{24} H_{23} O_3, HO = C_{24} H_{24} O_4$ „ $24CH,4O$,	
Cocinsäure	$C_{26} H_{25} O_3, HO = C_{26} H_{26} O_4$ „ $26CH,4O$,	
Myristinsäure	$C_{28} H_{27} O_3, HO = C_{28} H_{28} O_4$ „ $28CH,4O$,	
Stillistearinsäure	$C_{30} H_{29} O_3, HO = C_{30} H_{30} O_4$ „ $30CH,4O$,	
Aethal- oder Cetylsäure und Palmitinsäure	$C_{32} H_{31} O_3, HO = C_{32} H_{32} O_4$ „ $32CH,4O$,	
Margarinsäure	$C_{34} H_{33} O_3, HO = C_{34} H_{34} O_4$ „ $34CH,4O$,	
Stearinsäure Bassiasäure	$C_{36} H_{35} O_3, HO = C_{36} H_{36} O_4$ „ $36CH,4O$,	
Arachinsäure	$C_{40} H_{39} O_3, HO = C_{40} H_{40} O_4$ „ $40CH,4O$,	
Behensäure	$C_{42} H_{41} O_3, HO = C_{42} H_{42} O_4$ „ $42CH,4O$,	
Cerotinsäure	$C_{54} H_{53} O_3, HO = C_{54} H_{54} O_4$ „ $54CH,4O$,	
Melissinsäure	$C_{60} H_{59} O_3, HO = C_{60} H_{60} O_4$ „ $60CH,4O$.	

Die Glieder dieser Gruppe sind durchaus homologe Körper, denn neben dieser Analogie in der Constitution haben sie, wenigstens immer die sich zunächst stehenden Glieder, viel Gleichartiges in anderen Eigenschaften und in ihren Zersetzungserscheinungen. Der Siedpunkt derselben steigt von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und von da an sind die Glieder unter den gewöhnlichen Umständen nicht mehr ohne Zersetzung flüchtig. Man trennt desshalb auch diese Gruppe in flüchtige und in nicht flüchtige Fettsäuren, zu welchen letzteren die Glieder der obigen Reihe gehören, bei denen der Siedpunkt nicht angegeben ist.

Die flüchtigen Fettsäuren geben zu mancherlei Beobachtungen Anlass, die einen grossen Einfluss auf die Entwicklung des theoretischen Theiles der organischen Chemie ausgeübt haben und die Entdeckungen und Beobachtungen, welche durch die Arbeiten der tüch-

tigsten Chemiker gerade über diesen Zweig der organischen Chemie gemacht worden sind, haben auf die Entwicklung anderer Theile der Chemie gewirkt. Hier sind zunächst die Alkohole, Aldehyde, Amide, Imide und Nitrile von grosser Bedeutung, die in der dritten Hauptfamilie (S. 185 ff.) im Allgemeinen angedeutet werden.

Zweite oder *Bernsteinsäuregruppe.*

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-1} O_4$.

Bernsteinsäure	$C_4 H_2 O_3, HO$	oder	$C_4 H_3 O_4$,
Lipinsäure	$C_5 H_3 O_3, HO$	„	$C_5 H_4 O_4$,
Adipinsäure	$C_6 H_4 O_3, HO$	„	$C_6 H_5 O_4$,
Pimelinsäure	$C_7 H_5 O_3, HO$	„	$C_7 H_6 O_4$,
Korksäure	$C_8 H_6 O_3, HO$	„	$C_8 H_7 O_4$,
Brenzölsäure	$C_{10} H_8 O_3, HO$	„	$C_{10} H_9 O_4$;

oder Formel der Hydrate: $C_n H_{n-2} O_8$.

Oxalsäure	$C_4 O_6, 2HO$	oder	$C_4 H_2 O_8$,
Bernsteinsäure	$C_8 H_4 O_6, 2HO$	„	$C_8 H_6 O_8$,
Korksäure	$C_{16} H_{12} O_6, 2HO$	„	$C_{16} H_{14} O_8$.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Säuren sind folgende; sie sind leicht krystallisirbar, über 100° schmelzbar und bei höherer Temperatur in stickenden Dämpfen unzersetzt flüchtig, haben aber kalt keinen Geruch, schmecken stark sauer, röthen Lackmus und sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Mehrzahl der Glieder dieser Reihen, welche beide homologe sind, entstehen aus Fetten und einigen anderen Stoffen durch Salpetersäure.

Dritte oder *Oelsäuregruppe.*

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-2} O_4$.

Akrylsäure	$C_6 H_3 O_3, HO$	oder	$C_6 H_4 O_4$
Angelicasäure / Camphersäure	$C_{10} H_7 O_3, HO$	„	$C_{10} H_8 O_4$
Damalursäure	$C_{14} H_{11} O_3, HO$	„	$C_{14} H_{12} O_4$
Campholsäure	$C_{20} H_{17} O_3, HO$	„	$C_{20} H_{18} O_4$
Damolsäure	$C_{26} H_{23} O_3, HO$	„	$C_{26} H_{24} O_4$
Physetölsäure	$C_{32} H_{29} O_3, HO$	„	$C_{32} H_{30} O_4$
Oelsäure	$C_{36} H_{33} O_3, HO$	„	$C_{36} H_{34} O_4$
Döglingsäure	$C_{38} H_{35} O_3, HO$	„	$C_{38} H_{36} O_4$
Erucasäure	$C_{44} H_{41} O_3, HO$	„	$C_{44} H_{42} O_4$

Insofern diese homologen Säuren eine arithmetische Reihe bilden sollten, so fehlen noch verschiedene Glieder. Jedoch zeigen dieselben nur in Betreff der Constitution das Gemeinsame, während sie sonst sehr verschieden sind. Die fünf letzten Säuren sind eigentliche Oelsäuren und nur bei niedriger Temperatur

fest, nicht flüchtig und von schwach saurer Reaction; die übrigen Säuren dieser Gruppe sind entweder fest und nur beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirbar oder flüssig und leicht flüchtig.

Vierte oder *Benzoësäuregruppe.*

Formel der Hydrate: $C_n H_{n-8} O_4$.

Benzoësäure	$C_{14} H_5 O_3, HO$	oder	$C_{14} H_6 O_4$,
Toluylsäure	$C_{16} H_7 O_3, HO$	„	$C_{16} H_8 O_4$,
Myroxylinsäure	$C_{15} H_6 O_3, HO$	„	$C_{15} H_7 O_4$,
Cuminsäure	$C_{20} H_{11} O_3, HO$	„	$C_{20} H_{12} O_4$,
Copaivsäure	$C_{40} H_{31} O_3, HO$	„	$C_{40} H_{32} O_4$;

oder die Formel $C_n H_{n-8} O_6$:

Salicylsäure	$C_{14} H_5 O_5, HO$	oder	$C_{14} H_6 O_6$,
Anissäure	$C_{16} H_7 O_6, HO$	„	$C_{16} H_8 O_6$,
Phloretsäure	$C_{18} H_9 O_5, HO$	„	$C_{18} H_{10} O_6$,
Copalsäure	$C_{40} H_{31} O_5, HO$	„	$C_{40} H_{32} O_6$;

oder die Formel $C_n H_{n-10} O_{4 \text{ oder } 6}$:

Zimmtsäure $C_{18} H_7 O_3, HO$ oder $C_{18} H_8 O_4$
Cumarinsäure $C_{18} H_7 O_5, HO$ oder $C_{18} H_8 O_6$.

Obgleich die Constitution der angeführten Säuren eine vierfache ist, so zeigen sie doch in ihren Zersetzungen und Ableitungen eine so grosse Analogie, dass sie füglich in einer Gruppe zusammengefasst werden können. Die niederen Oxyde der Radicale jener wasserfreien Säuren kennt man zwar nicht im isolirten Zustand, aber wohl in den Verbindungen mit Wasserstoff, wo sie theils von saurer, theils von basischer, theils von indifferenter Beschaffenheit sind und flüchtige Oele oder Stearoptene darstellen. Betrachtet man hingegen die Säurehydrate selbst als die Radicale, so lassen sich die niedrigeren Oxyde leichter mit denselben vergleichend betrachten, wie z. B.

Benzoësäurehydrat	$C_{14}H_6O_4$	d. niedr:	Oxyd	aber, d.	Bittermdlöl	$C_{14}H_6O_2$,
Salicylsäure	„ $C_{14}H_6O_6$	„	„	„	„ Salicyligs.	$C_{14}H_6O_4$,
Zimmtsäure	„ $C_{18}H_8O_4$	„	„	„	„ Zimmtöl	$C_{18}H_8O_2$,
Cumarinsäure	„ $C_{18}H_8O_6$	„	„	„	„ Cumarin	$C_{18}H_8O_4$.

ist. Gewöhnlich gehen auch diese niederen Oxyde schon durch den Einfluss der atmosphärischen Luft in die höheren Oxyde, in die Säuren über und mit den Salzzeugern u. s. w. Verbindungen ein, wobei sie 1 Aequivalent Wasserstoff verlieren, also die Radicale der wasserfreien Säuren in Verbindung treten. — Diejenigen Säurehydrate dieser Gruppe, die den Formeln $C_n H_{n-8 \text{ oder } 10} O_4$ entsprechen, liefern gewöhnlich beim Erhitzen mit ätzenden Alka-

lien sauerstofffreie Oele und zwar meist unter Verlust von 2 Antheilen Kohlensäure, wie z. B.

Benzoësäurehydrat $C_{14} H_6 O_4 - 2CO_2 = C_{12} H_6$ oder Benzol,
Cuminsäure $C_{20} H_{12} O_4 - 2CO_2 = C_{18} H_{12}$ „ Cumol und
Toluylsäure $C_{16} H_8 O_4 - 2CO_2 = C_{14} H_8$ „ Toluol.

In diesen drei öligen Producten ist aber durch Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. immer nur 1 Antheil Wasserstoff substituirbar, so dass man sie für Wasserstoffverbindungen der Radicale nach der Formel $C_n H_{n-7}$ betrachten kann, welche selbst gleich dem Methyl, Aethyl und anderen Radicalen nach der Formel $C_n H_{n-1}$ künstliche Alkaloide bilden können, indem sie darin 1 oder mehrere Antheile Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen.

Fünfte oder *Milchsäuregruppe.*
Formel der Hydrate: $C_n H_n O_6$.

Glycinsäure Homolactinsäure	$C_4 H_3 O_5$, HO	oder	$C_4 H_4 O_6$,
Milchsäure	$C_6 H_5 O_5$, HO	„	$C_6 H_6 O_6$,
Leucinsäure	$C_{12} H_{11} O_5$, HO	„	$C_{12} H_{12} O_6$.

Diese Säuren scheinen gepaarte Ameisensäure mit den Aldehyden der Ameisensäure, Essigsäure und Baldriansäure zu sein; sie sind im wasserärmsten Zustand ölig, nicht krystallisirbar, von stark saurer Reaction, nicht flüchtig und in Wasser, Weingeist und Aether löslich und geben mit den Basen lösliche und zum Theil krystallisirbare Salze.

Sechste oder *Gerbsäuregruppe* und ihre Ableitungen.

A. Formel: $C_{18} H_8 O_{8,\ 10 \text{ oder } 12}$.

Eichengerbsäure	$C_{18} H_8 O_{12}$, daraus	Gallussäure	$C_{14} H_6 O_{10}$, 2HO,
Catechugerbsäure	$C_{18} H_8 O_8$, „	Catechinsäure	$C_{14} H_6 O_6$, HO,
Moringerbsäure	$C_{18} H_8 O_{10}$, „	Brenzmorinsäure	$C_{12} H_4 O_2$, 2HO;

B. Formel: $C_{14} H_{7,\ 8 \text{ oder } 9} O_{8,\ 9 \text{ oder } 10}$.

Kaffeegerbsäure	$C_{14} H_8 O_8$, daraus	Kaffeesäure	$C_{14} H_7 O_8$,
Chinagerbsäure	$C_{14} H_8 O_9$, „	Chinaroth	$C_{14} H_7 O_7$,
Aspertannsäure	$C_{14} H_9 O_9$, „	Aspersäure	$C_{12} H_6 O_6$,
Callutannsäure	$C_{14} H_7 O_9$, „	Calluxanthin	$C_{14} H_5 O_7$,
Rhodotannsäure	$C_{14} H_7 O_8$, „	Rhodoxanthin	$C_{28} H_{15} O_{17}$,
Chinovagerbsäure	$C_{14} H_9 O_8$, „	Chinovaroth	$C_{12} H_6 O_5$,
Leditannsäure	$C_{14} H_9 O_9$, „	Ledixanthin	$C_{12} H_6 O_6$,
Rubitannsäure	$C_{14} H_8 O_9$, xAq. „	Rubichlorsäure	$C_{14} H_8 O_8$,
Galitannsäure	$C_{14} H_8 O_{10}$, „	?	?
αPinitannsäure	$C_{14} H_8 O_8$, „	Oxypinitannsäure	$C_{14} H_8 O_9$.

Diesen Säuren schliessen sich in Betreff der Constitution noch die Ipecacuanhasäure ($C_{14} H_8 O_6$, HO), die Chinasäure ($C_{14} H_{10} O_{10}$,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0192-1
DFG

2HO), die Rutinsäure ($C_{12}H_8O_8$) und die Chinovasäure ($C_{12}H_9O_3$) an. Die Säuren der Kiefer, die βPinitannsäure ($C_{14}H_7O_7$) und Cortepinitannsäure ($C_{16}H_7O_{11}$) sind hingegen wirkliche Gerbsäuren, deren Zersetzungsproducte noch wenig bekannt sind.

Die Gerbsäuren sind als gepaarte Säuren (s. folgende Gruppe) zu betrachten, und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich ungemein leicht und schon an der Luft zersetzen, nicht krystallisirbar sind, nicht sauer, sondern rein zusammenziehend schmecken, in Wasser und Weingeist löslich sind, Eisenoxydsalze dunkel färben, Leim und Eiweiss, so wie die meisten Metalloxyde und die organischen Basen fällen, bei der trocknen Destillation besondere Brenzsäuren geben und mit Basen sehr leicht zersetzbare Salze bilden. Die Gerbsäuren von der Constitution $C_{14}H_6O_n$ (im wasserfreien Zustand) geben bei der Behandlung mit Säuren Wasser ab und bilden rothe oder gelbe Farbstoffe; die übrigen nehmen dabei Wasser auf, um Zucker und eine neue Säure zu bilden.

Siebente Gruppe. Gepaarte Säuren.

Es ist bereits oben S. 156 ff. der Begriff von gepaarten Körpern dargelegt und angeführt worden, dass selbst Mineralsäuren organische Körper als Paarlinge aufnehmen können, ohne in ihrem Sättigungsverhältniss gegen wirkliche basische Körper gestört zu werden. Von diesen gepaarten Mineralsäuren, die in einer sehr grossen Zahl bereits bekannt sind, müssen aber diejenigen sauren Verbindungen derselben Säuren mit gewissen organischen Körpern unterschieden werden, die nicht mehr die ganze Sättigungscapacität der Säure haben; derartige Verbindungen, die besonders bei den sog. Halidbasen häufig vorkommen, sind nur als saure Salze zu betrachten, welche aber noch soviel Base neutralisiren können, als der Ueberschuss der Säure über das neutrale Salz aufzunehmen vermag.

Von den copulirten Säuren sollen aber im Nachstehenden nur diejenigen angeführt und zusammengestellt werden, deren beide Paarlinge selbst organische Körper sind oder beim Auftreten bilden. Leider ist aber unter den stickstofffreien organischen Säuren die Zahl derjenigen, welche man bis jetzt in genau untersuchte Körper zu spalten vermochte, noch sehr gering; doch lässt es sich voraussetzen, dass auch die übrigen als copulirte Säuren erkannt worden. Durch diese Unbekanntschaft mit der wahren Constitution in der Mehrzahl der noch zu erwähnenden organischen stickstofffreien Säuren ist der Zwang gegeben, dieselben in zwei Abtheitungen zu bringen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0193-7

1. Erkannte gepaarte Säuren.

a. Paarlinge: Benzoës. u. Glycinsäure: d. Benzoëglycins. $C_{18}H_7O_7$, HO,
b. Paarlinge: Ameisens. u. Benzoylwasserst.: d. Mandels. $C_{16}H_7O_5$, HO,
c. Paarlinge: „ Benzoylwssrst. u. Zuck.: Amygdalins. $C_{30}H_{26}O_{24}$, HO,
d. Paarlinge: Chiococcas. und Zucker: die Caincas. $C_{16}H_{13}O_7$, HO,
e. Paarlinge: Alizarin und Zucker: Ruberythrins. $C_{72}H_{27}O_{27}$, 3OH,
f. Paarlinge: verschiedener Art: die Gerbsäuren (s. sechste Gruppe).

2. Gepaarte Säuren von unbekannter Constitution.

Die übrigen stickstofffreien organischen Säuren lassen sich bis jetzt nur nach einigen allgemeinen Eigenschaften oder ihrem Vorkommen zusammenstellen, so dass sie folgende Untergruppen bilden.

Erste Untergruppe

Zuckersäure: $C_6H_4O_7$, HO; Schleimsäure: $C_{12}H_8O_{14}$, HO.

Die erstere entsteht aus allen Zuckerarten (mit Ausnahme des Milchzuckers, der die letztere liefert) durch Einwirkung von Salpetersäure; beide Säuren sind im wasserfreien Zustand isomer.

Zweite Untergruppe.

Aepfelsäure: $C_8H_6O_{10}$; Fumarsäure: $C_8H_4O_8$;
Maleïnsäure: $C_8H_4O_8$.

Die beiden ersten finden sich in Pflanzen fertig gebildet, nicht aber die letztere, die aus der ersten und zweiten Säure erzeugt wird.

Dritte Untergruppe.

Weinsäure: $C_8H_4O_{10}$, 2HO; Traubensäure: $C_8H_5O_{12}$, 2HO.

Die Traubensäure lässt sich aus gewissen Salzen der ersteren erzeugen, mit der sie aber auch fertig gebildet (vielleicht nur in Folge der Behandlung bei der Reinigung) im Weinstein der südeuropäischen Weinarten vorkommt. Beide Säuren bestehen in Modificationen, von denen die eine das polarisirte Licht links, die andere rechts dreht; die Weinsäure hat eine darauf unwirksame Modification und lässt sich auch künstlich erzeugen.

Vierte Untergruppe.

Citronensäure $C_{12}H_5O_{11}$, 3HO; Aconitsäure $C_{12}H_6O_{12}$.
Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure $C_{10}H_4O_6$, 2HO.

Nur die Citronensäure ist noch nicht künstlich gebildet worden; aus ihr aber lassen sich die auch in *Aconitum*- und *Equisetum*-Arten (Equisetsäure) vorkommende Aconitsäure und die beiden folgenden Säuren erzeugen, indem die Aconitsäure durch Wegnahme von 2HO, die Itaconsäure und Citraconsäure durch Wegnahme von 2HO und $2CO_2$ entstehen. Die Mesaconsäure bildet sich aus der Citraconsäure durch sehr verdünnte Salpetersäure, aber nicht aus Itaconsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0194-3
DFG

Fünfte Untergruppe.

Mekonsäure $= C_{14}HO_{11}$, 3HO; Komensäure und Parakomensäure $= C_{12}H_4O_{10}$ Brenzmekonsäure $= C_{10}H_3O_5$, HO.

Chelidonsäure $C_{14}H_2O_{10}$, 3HO; Chelidinsäure $= C_{14}H_4O_{12}$.

Die Grundsäuren, die Mekonsäure und Chelidonsäure, sind nicht künstlich darstellbar; die abgeleiteten Säuren entstehen durch Abgabe von Wasser (allein bei Chelidinsäure) und Kohlensäure.

Sechste Untergruppe. Harzsäuren (s. zweite Abtheilung).

Siebente Untergruppe. Flechtensäuren und ihre Ableitungen oder Spaltungen.

Erythrinsäure $= C_{20}H_{11}O_{10} \times 2 + 2HO =$ Orsellinsäure $=$ $C_{16}H_8O_8$ + Pikroerythrin $= C_{24}H_{16}O_{14}$;

Orsellinsäure = Orcin $C_{14}H_8O_4 + 2CO_2$;

Alphaorsells. $= C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO = 2C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure);

Betaorsellsäure $= C_{34}H_{16}O_{15} = C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure) + Rocellinin $= C_{18}H_8O_7$;

Evernsäure $= C_{34}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{16}H_8O_8$ (Orsellinsäure) + Everninsäure $= C_{18}H_{10}O_8$;

Gyrophorsäure $= C_{36}H_{18}O_{15}$: Endproducte Orcin und Kohlensäure;

Usninsäure $= C_{38}H_{18}O_{14} =$ Betaorcin $C_{34}H_{18}O_6 + 4CO_2$;

Chrysophansäure $= C_{10}H_4O_3$, und Roccellsäure $= C_{24}H_{22}O_5$, HO.

Achte Untergruppe. Farbsäuren (siehe zweite Abtheilung).

Neunte Untergruppe. Gallensäuren.

Die stickstofffreien Säuren der Galle sind nur Spaltungen der stickstoffhaltigen Gallensäuren und desshalb in der folgenden Abtheilung zu betrachten. Ob die Lithofellinsäure ($C_{40}H_{36}O_7$,HO) der ächten orientalischen Bezoare ein primäres Erzeugniss oder ebenfalls ein Spaltungsproduct ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden, doch ist das letztere wahrscheinlich.

Zehnte Untergruppe. Die Humuskörper.

In der aus Fäulniss und Verwesung gemischten Gährung, welche die Vermoderung genannt wird, entstehen aus den organischen Körpern braungelbe oder schwarzbraune, stickstofffreie (ob alle?), unkrystallisirbare, geruch- und geschmacklose, nicht flüchtige Substanzen, die sehr begierig Ammoniak absorbiren, in Wasser entweder für sich oder unter Mitwirkung von Alkalien löslich oder in beiden Fällen unlöslich sind, gelbe oder braune Verbindungen bilden und zum grossen Theil von wirklich saurer Beschaffenheit sind. Diese Substanzen, die obigen Namen führen, und in ihrer Zusammensetzung in einem Zusammenhang zu stehen scheinen, sind folgende:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0195-9

In reinem Wasser lösliche: Quellsäure $= C_{24}H_{12}O_{16}, 3HO + NH_4O$.
Quellsalzsäure $= C_{48}H_{12}O_{24}, 4HO$.

in wässerigen Alkalien lösliche: Ulminsäure $= C_{40}H_{14}O_{12}$.
Huminsäure $= C_{40}H_{12}O_{12}$.
Geïnsäure $= C_{40}H_{12}O_{14}$.

unlösliche Humuskörper: Ulmin $= C_{40}H_{16}O_{14}$.
Humin $= C_{40}H_{15}O_{15}$.

Es giebt noch mehrere andere stickstofffreie Säuren, die aber so isolirt stehen oder noch so wenig untersucht worden sind, dass sie in keine der Haupt- oder Untergruppen eingereihet werden können, wesshalb ihre Aufführung unwesentlich ist.

B. Stickstoffhaltige organische Säuren.

Die Anzahl der natürlich vorkommenden wirklich stickstoffhaltigen Säuren ist im Verhältniss zu denjenigen, die künstlich erzeugt werden können, nicht sehr gross. Die natürlichen organischen Säuren dieser Abtheilung sind wahrscheinlich sämmtlich gepaarte Säuren und lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen, während die künstlichen stickstoffhaltigen organischen Säuren besonders sog. Amid- und Nitrilsäuren sind, die in der dritten Abtheilung der organischen Säuren (S. 185 u. 186) charakterisirt werden. Im Allgemeinen haben die hier anzuführenden Säuren wenig Gemeinschaftliches und stimmen nur darin überein, dass sie durch die verschiedenen Agentien die mannichfaltigsten Zersetzungsproducte geben.

Erste Gruppe. Gallensäuren und ihre Spaltungen.

Glykochols. $= C_{52}H_{42}NO_{11}, HO + 2HO = \begin{cases} C_4H_5NO_4 \text{ Glykochol} \\ C_{48}H_{40}O_{10} \text{ Cholalsäure;} \end{cases}$

Hyocholins. $= C_{54}H_{43}NO_{10}, HO + HO = \begin{cases} C_4H_5NO_4 \text{ Glykochol} \\ C_{50}H_{40}O_8 \text{ Hyocholalsäure;} \end{cases}$

Taurochols. $= C_{52}H_{44}NS_2O_{13}, HO + 2HO = \begin{cases} C_4H_7NS_2O_6 \text{ Taurin} \\ C_{48}H_{40}O_{10} \text{ Cholals.} \end{cases}$

Zweite Gruppe. Glykocholpaarlinge mit verschiedenen Säuren.

Hippursäure $= C_{18}H_8NO_5, HO + HO = \begin{cases} C_4H_5NO_4 \text{ Glykochol} \\ C_{14}H_5O_3, \text{ Benzoësäure;} \end{cases}$

Saliglycinsäure $= C_{18}H_9NO_8 + 2HO = \begin{cases} C_4H_5NO_4 \text{ Glykochol} \\ C_{14}H_6O_6 \text{ Salicyls.;} \end{cases}$

Toluglycinsäure $= C_{20}H_{11}NO_6 + 2HO = \begin{cases} C_4H_5NO_4 \text{ Glykochol} \\ C_{16}H_8O_4 \text{ Toluylsäure.} \end{cases}$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0196-5
DFG

Dritte Gruppe. Säuren mit unbestimmten Paarlingen.

Inosinsäure $= C_{10} H_6 N_2 O_{10}$, HO (wird als $C_4 H_3 O_3 + 2C_2 O_3 + C_2 H_4 N_2 O_2$ oder Essigsäure, Oxalsäure und Harnstoff betrachtet, was aber noch nicht nachgewiesen ist);

Harnsäure $= C_{10} H_2 N_4 O_4, 2HO$; Umänderungsproducte derselben sind:

Allantoin	$= C_8 H_6 N_4 O_6$,	Parabans.	$= C_6 N_2 O_4, 2HO$,
Alloxan	$= C_8 H_2 N_2 O_8, 2Aq.$,	Uroxans.	$= C_{10} H_8 N_4 O_{10}, 2HO$,
Alloxansäure	$= C_8 H_4 N_2 O_{10}$,	Murexid	$= C_{16} H_8 N_6 O_{12}$,
Mykomelins.	$= C_8 H_3 N_4 O_5$,	Diffluan	$= C_6 H_4 N_2 O_5$,
Dialursäure	$= C_8 H_5 N_2 O_7, HO$,	Leukoturs.	$= C_6 H_3 N_2 O_6$,
Uramil	$= C_8 H_5 N_3 O_6$,	Alliturs.	$= C_6 H_2 N_2 O_3$,
Thionursäure	$= C_8 H_5 N_3 O_8, 2SO_2$,	Oxalurs.	$= C_6 H_4 N_2 O_8$,
Uramilsäure	$= C_{16} H_{10} N_5 O_{15}$,	Allanturs.	$= C_6 H_4 N_2 O_6$,

Hydrurilsäure $= C_{12} H_5 N_3 O_{11}$.

C. Die Amide, Imide und Nitrile in Betreff ihrer Bildung aus Säuren und als eigenthümliche Säuren.

Das Ammoniak verhält sich gegen die organischen Säuren ganz analog wie zu den Mineralsäuren (s. S. 146 ff.), indem es sich mit den Wasserstoffsäuren ohne Weiteres, mit den Sauerstoffsäuren aber nur bei Gegenwart von hydratischem oder freiem Wasser zu wirklichen Salzen verbindet, die den unorganischen Ammoniaksalzen in den allgemeinen Puncten durchgängig entsprechen. Aber diese organischsauren Ammoniaksalze haben die Eigenthümlichkeit, dass sie unter gewissen Umständen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss der Wasserzusammensetzung abgeben und dadurch Gelegenheit zur Bildung neutraler oder saurer stickstoffhaltiger organischer Körper geben, in welchen jedoch weder das ursprüngliche Ammoniak, noch das Anhydrid der organischen Säure enthalten ist, sondern nur Reste des Ammoniaks und der Säure gebunden sind. Derartige neue Körper lassen sich nicht allein aus gewissen organischsauren Ammoniaksalzen durch Wegnahme der Wasserelemente, sondern auch auf ganz andere Weise erzeugen, stehen aber stets mit den ihnen entsprechenden Ammoniaksalzen in einem innigen Bezug, indem sie sich eines Theiles als organischsaure Ammoniaksalze minus xHO betrachten und anderen Theiles durch Aufnahme von xHO in diese verwandeln lassen.

Die Ausdehnung der Entziehung von Wasserelementen aus den organischsauren Ammoniaksalzen und die Natur der abgeleiteten Körper ist abhängig von Constitution der Säure, nemlich davon, ob dieselbe eine 1, 2 oder 3basische Säure (vergl. S. 174 ff.)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0197-0

ist, und aus dem Grad der Entziehung von Wasserelementen aus den organischsauren Salzen lässt sich rückwärts der Schluss auf die ein- oder mehrbasische Natur einer Säure ziehen. In folgender Tabelle ist die Entstehungsweise und die Natur dieser Abkömmlinge versinnlicht:

1. Abkömmlinge: aus Ammoniaksalzen einbasischer Säuren: (=RO_3, HO).

$RO_3 + NH_4O$ = Ammoniaksalz;
$RO_2 + NH_2$ = Amid (neutral);
$RO + NH$ = Imid;
$R + N$ = Nitril (neutral);

2. Abkömmlinge: aus Ammoniaksalzen zweibasischer Säuren: (=R_2O_6, 2HO).

a. aus: $R_2O_6 + 2NH_4O$ = neutrales Ammoniaksalz;
$R_2O_4 + 2NH_2$ = zweibasisches Amid,
b. aus: $R_2O_6 + NH_4O$,HO = saures Ammoniaksalz;
$R_2O_5 + NH_2$,HO = Amidsäure (zweibasische),
$R_2O_4 + NH$, HO = saures Nitril oder Nitrilsäure;

3. Die Abkömmlinge aus Ammoniaksalzen dreibasischer Säuren (R_3O_9,3HO) müssen demnach dreierlei Art sein, nemlich aus dem neutralen Ammoniaksalz (R_3O_9, $3NH_4O$), dem zweifachsauren (R_3O_9, HO, $2NH_4O$) und dem dreifachsauren Salz (R_3O_9, 2HO, NH_4O), jedoch sind hier der Thatsachen noch so wenige bekannt, dass sich nichts Gewisses darauf begründen lässt.

Die nähere Betrachtung dieser Abkömmlinge würde für unsere Zwecke zu weit führen und muss desshalb auf ein Lehrbuch der organischen Chemie verwiesen werden.

II. Die organischen Basen.

Die Mehrzahl der organischen Körpern verbindet sich mit den Säuren, aber nur die kleinere Zahl jener vermag es, diese zu neutralisiren und überhaupt Verbindungen darzustellen, welche den Charakter wirklicher Salze haben. Diejenigen organischen Körper, welche sich gegen die Säuren wie die unorganischen Basen verhalten, werden desshalb organische Basen genannt und sind durchaus von den organischen Körpern verschieden, die sich als sog. Paarlinge mit den Säuren verbinden können, ohne deren Sättigungscapacität aufzuheben oder zu verändern.

Die organischen Basen sind entweder stickstoffhaltig oder stickstofffrei und bilden nicht allein darum zwei Abtheilungen, sondern auch desshalb, weil der basische Charakter in dem einen Fall durch die Gegenwart des Stickstoffes, in dem anderen Fall aber durch den Sauerstoff bestimmt ist und weil die stickstoffhal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0198-6

tigen Basen auch im isolirten Zustand die alkalische Reaction zeigen, die stickstofffreien aber im ungebundenen Zustand vollkommen indifferente Körper sind, welche sich unmittelbar oft gar nicht mit Säuren verbinden können. Die stickstoffhaltigen Basen werden desshalb organische Basen im engeren Sinn oder Alkaloide, die stickstofffreien Basen hingegen Halidbasen genannt. Da in den Alkaloiden der basische Charakter vollständig hervortritt, so wird mit der Betrachtung derselben begonnen.

A. Stickstoffhaltige organische Basen.

Alkaloide.

Die Alkaloide finden sich fertig gebildet im Pflanzen-, weniger im Thierreich und sind zum Theil Kunstproducte. Abgesehen von der gemeinschaftlichen basischen Natur zeigen sie sich in Betracht der chemischen Constitution und nach den physischen und chemischen Eigenschaften so verschieden, dass sie sich in verschiedene scharf begrenzte Klassen und Gruppen abtheilen lassen. Der basische Charakter ist bei den Alkaloiden durchaus nicht durch den Gehalt an Sauerstoff, der in vielen derselben gar nicht enthalten ist, sondern durch den an Stickstoff bestimmt und 1 Antheil desselben in einem Alkaloid verlangt zur Bildung eines neutralen Salzes höchstens 1 Anth. Säure. Sie verhalten sich nicht allein darin wie das Ammoniak, das in seinen neutralen Salzen auf 1 Antheil Stickstoff 1 Antheil Säure enthält, sondern auch dadurch, dass sie bei der Salzbildung mit Sauerstoffsäuren ein Aequivalent Wasser beanspruchen, bei der Verbindung mit Wasserstoffsäuren kein Wasser abgeben und als chlorwasserstoffsaure Salze mit Platinchlorid eine in der Farbe, den Löslichkeitsverhältnissen und der Zusammensetzung dem Platinsalmiak analoge Doppelverbindung geben. Es schien desshalb gerechtfertigt, die Alkaloide als gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit dem Oxyd eines binären Radicales zu betrachten. Neuere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dass diese Ansicht nicht durchführbar sei und dass das Ammoniak nur insofern bei der Constitution der Alkaloide in Betracht komme, als es in diesen theilweis entwasserstoffet und das *Minus* von Wasserstoff durch Aequivalente eines Kohlenwasserstoffes, der mit Sauerstoff eine Halidbase bilden kann, substituirt sei. Ferner ist durch Beobachtungen die mit der Ammoniaktheorie an und für sich unverträgliche Thatsache von der Existenz solcher Alkaloide, die mehr als ein Aequivalent Stickstoff bei der Bildung neutraler Salze mit übernehmen, aufgeklärt worden; solche Alkaloide mit 2 oder mehreren Antheilen Stickstoff in ihrer Constitution sind selbst copulirte Alkaloide von 1 Antheil Stickstoff enthaltenden basischen Körpern mit einem Paarling, der den Ueberschuss des Stickstoffes enthält.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0199-4

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind die stetigen Bestandtheile der Alkaloide; in vielen Fällen enthalten sie auch Sauerstoff, aber nur bei einzelnen gehört Schwefel zu den Bestandtheilen. In Betreff ihres Verhaltens in der Wärme lässt sich der Satz aufstellen, dass die nicht flüchtigen Alkaloide ohne Ausnahme Sauerstoff enthalten und dass die sauerstofffreien sämmtlich flüchtiger Beschaffenheit sind, womit es nicht im Widerspruch steht, dass auch einige sauerstoffhaltige Alkaloide sich ebenfalls unzersetzt verflüchtigen lassen. Nur wenige Alkaloide sind unter gewöhnlichen Verhältnissen leicht zersetzbar; eine grössere Zahl derselben ist flüssig, und die meisten sind fest und krystallisirbar, einige von diesen nur amorph oder harzartig, fast sämmtliche ungefärbt. In den Löslichkeitsverhältnissen gegen Wasser, Weingeist und Aether zeigen sich die Alkaloide und ihre Salze sehr verschieden, doch sind letztere in der Regel mehr als das reine Alkaloid in den Menstruis löslich. Die Salze werden durch die unorganischen und stärkeren organischen Basen gefällt oder zersetzt; die kohlensauren Alkalien wirken zuweilen zersetzend. In den meisten Fällen wird durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, iodhaltiges Iodkalium und Gerbstoff, sehr häufig durch Rhodankalium und Pikrinsäure das Alkaloid gefällt.

1) Flüchtige Alkaloide.

Die hierher gehörenden Alkaloide haben zwar in ihrer empyrischen Zusammensetzung sehr viel Aehnlichkeit mit den Nitrilen, aber ihre rationelle Constitution ist eine ganz andere, da die Nitrile nie basische Eigenschaften besitzen und mit Säuren und Alkalien zusammengebracht Ammoniak und die entsprechende Säure geben, was bei den sauerstofffreien Alkaloiden nie der Fall ist. Für diese passte insbesonders die Ansicht, dass sie gepaarte Ammoniakverbindungen seien, bis neuere Untersuchungen und Erfahrungen eine ganz neue Auffassungsweise ihrer Constitution zu Tage brachten. Hiernach sind die flüchtigen Alkaloide ein an Wasserstoff theilweise oder gänzlich verarmtes Ammoniak mit einem Kohlenwasserstoff verbunden, welcher in Aequivalenten den verdrängten Wasserstoff im Ammoniak substituirt. Die hierher gehörigen Alkaloide sind daher entweder Amidbasen oder Imidbasen oder Nitrilbasen und die in ihnen gedachten, den Wasserstoff des Ammoniaks ersetzenden Kohlenwasserstoffe bilden für gewisse Gruppen homologe Reihen; in den Imidbasen können zwei, in den Nitrilbasen sogar drei verschiedene Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffsubstitute des Ammoniaks enthalten sein. (Man kennt auch Alkaloide, in welchen aller Wasserstoff des Ammoniumoxydes durch einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe

in Aequivalenten substituirt wird; diese müssen demnach sauerstoffhaltig sein.) Jenen Amidbasen u. s. w. schliessen sich auch zwei Reihen anderer sauerstofffreier Alkaloide an, deren wahre Constitution noch nicht ermittelt ist. Hiernach lassen sich die sauerstofffreien Alkaloide in folgenden Gruppen zusammenstellen.

Erste Gruppe. Amidbasen.

a. Formel: $NH_2 + C_nH_{n+1}$ oder $C_nHN_{n+3}N$;

Methylamin	= C_2H_5N	oder	C_2H_3, NH_2,
Aethylamin	C_4H_7N	„	C_4H_5, NH_2,
Propylamin	C_6H_9N	„	C_6H_7, NH_2,
Butylamin	$C_8H_{11}N$	„	C_8H_9, NH_2,
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$	„	$C_{10}H_{11}, NH_2$;

b. Formel: $NH_2 + C_nH_{n-7}$ oder $C_nH_{n-5}N$;

Pyridin	= $C_{10}H_5N$	oder	$C_{10}H_3, NH_2$,
Anilin, Picolin	$C_{12}H_7N$	„	$C_{12}H_5, NH_2$,
Toluidin, Lutidin	$C_{14}H_9N$	„	$C_{14}H_7, NH_2$,
Xylidin	$C_{16}H_{11}N$	„	$C_{16}H_9, NH_2$,
Cumidin	$C_{18}H_{13}N$	„	$C_{18}H_{11}, NH_2$,
Cymidin	$C_{20}H_{15}N$	„	$C_{20}H_{13}, NH_2$;

c. Formel: $NH_2 + C_nH_{n-1}$ oder $C_nH_{n+1}N$;

Acetylamin = C_4H_5N oder C_2H_3, NH_2;

d. Den Amidbasen sich anreihende Alkaloide von fraglicher Constitution:

Caprylamin	= $C_{16}H_{19}N$,	vielleicht	$C_{16}H_{17}, NH_2$,
Naphthalidin, Lepidin	$C_{20}H_9N$,	„	$C_{20}H_7, NH_2$,
Piperidin	$C_{10}H_{11}N$,	„	$C_{10}H_9, NH_2$,
Benzidin	$C_{12}H_6N$,	„	$C_{12}H_4, NH_2$,
Leukolin	$C_{18}H_7N$,	„	$C_{18}H_5, NH_2$,
Collidin	$C_{16}H_{11}N$,	„	$C_{16}H_9, NH_2$,
Kryptidin	$C_{22}H_{11}N$,	„	$C_{22}H_9, NH_2$,
Phthalidin	$C_{16}H_9N$,	„	$C_{16}H_7, NH_2$,
Naphthidin	$C_{10}H_5N$,	„	$C_{10}H_3, NH_2$,
Sparteïn	$C_{15}H_{13}N$,	„	$C_{15}H_{11}, NH_2$;

e. Die den Amidbasen sich anschliessenden Coniinbasen.

Coniin =	$C_{16}H_{15}N$,	vielleicht	$C_{16}H_{13}, NH_2$,
Conhydrin	$C_{16}H_{15}N(H_2O_2)$,	„	$C_{16}H_{13}, NH_2, 2HO_3$,
(Methylconiin	$C_{18}H_{17}N$,	„	$C_{18}H_{15}, NH_2$ oder $C_{16}H_{15}N, C_2H_2$),
Nicotin	$C_{10}H_7N$,	„	$C_{10}H_5, NH_2$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0201-7
DFG

Zweite Gruppe. Imidbasen.

Diäthylamin = $C_8 H_{11} N = C_4 H_5, C_4 H_5, HN$,
Methylphenylamin $C_{14} H_9 N = C_2 H_3, C_{12} H_5, HN$,
Aethylphenylamin $C_{16} H_{11} N = C_4 H_5, C_{12} H_5, HN$,
Amylphenylamin $C_{22} H_{17} N = C_{10} H_{11}, C_{12} H_5, HN$,
Methyläthylamin $C_6 H_9 N = C_2 H_3, C_4 H_5, HN$,
Methylxylidin $C_{18} H_{13} N = C_2 H_3, C_{16} H_9, HN$,
Aethyltoluidin $C_{18} H_{13} N = C_4 H_5, C_{14} H_7, HN$, } metamer
Propylphenylamin $C_{18} H_{13} N = C_6 H_7, C_{12} H_5, HN$. }

Dritte Gruppe. Nitrilbasen.

Triäthylamin = $C_{12} H_{15} N = C_4 H_5, C_4 H_5, C_4 H_5, N$,
Diäthylphenylamin $C_{20} H_{15} N = C_4 H_5, C_4 H_5, C_{12} H_5, N$,
Methyläthylphenylamin $C_{18} H_{13} N = C_2 H_3, C_4 H_5, C_{12} H_5, N$,
Diamylphenylamin $C_{32} H_{27} N = C_{10} H_{11}, C_{10} H_{11}, C_{12} H_5, N$,
Amyläthylphenylamin $C_{26} H_{21} N = C_{10} H_{11}, C_4 H_5, C_{12} H_5, N$,
Dimethyltoluidin $C_{18} H_{13} N = C_2 H_3, C_2 H_3, C_{14} H_7, N$.

Es ist möglich, dass mehrere der in der ersten Gruppe unter d und e angeführten Alkaloide zu den Imid- oder Nitrilbasen gehören.

Vierte Gruppe. Sauerstofffreie Alkaloide mit unbekannten stickstoffhaltigen Paarlingen.

Amarin = $C_{42} H_{18} N_2$, Kyanäthin = $C_{18} H_{15} N_2$,
Lophin $C_{42} H_{17} N_2$, Melamin $C_6 H_6 N_6$,
Sinnamin $C_8 H_6 N_2$, Acetonin $C_{18} H_{18} N_2$.
Diphenin $C_{24} H_{12} N_4$,

Fünfte Gruppe. Schwefel- (oder Selen-) haltige sauerstofffreie Alkaloide.

Thiosinammin = $C_8 H_8 N_2 S_2$, Carbothiacetonin = $C_{20} H_{18} N_2 S_4$,
Thialdin $C_{12} H_{13} N S_4$, Selenaldin $C_{12} H_{13} N Se_4$.
Carbothialdin $C_5 H_5 N S_2$,

Diese Gruppe lässt sich als Uebergang zu der folgenden Abtheilung betrachten, da die Glieder derselben statt des Sauerstoffes Schwefel enthalten und ohne Zersetzung nicht flüchtig sind.

2) Nicht flüchtige Alkaloide.

Die hierher gehörenden Alkaloide enthalten ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch Sauerstoff, manche auch Schwefel, sind nur in einer kleinen Anzahl flüchtig und von einer weit complicirteren Zusammensetzung als die ternären Alkaloide. Es ist desshalb weit schwieriger, die specielle Constitution derselben festzustellen und sie demnach in Gruppen zusammenzufassen; dass

aber viele derselben ternäre Basen in sich fertig gebildet enthalten, ist sehr wahrscheinlich, da verschiedene der letzteren aus quaternären Alkalien erzeugt werden können.

So weit unsere Kenntnisse über die quaternären Alkalien reichen, lassen sich dieselben ohngefähr in folgende Gruppen zusammenstellen.

Erste Gruppe. Die organischen Wiederholungen des Ammoniumoxydes.

Wenn Alkoholnitrilbasen von der Formel $N+3C_nH_{n-1}$ mit Iodätherarten zusammengebracht werden, entstehen Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung dem Iodammonium (NH_4I) entsprechen, d. h. Verbindungen darstellen, in welchen 4 Aequivalente Wasserstoff durch 4 Aequivalente eines organischen Radicals substituirt sind und sich krystallinisch, neutral, überhaupt dem Iodammonium sehr ähnlich zeigen. Sie zerfallen beim raschen Erhitzen zwar wieder in die Nitrilbase und Iodäther, aber entlassen das Iod selbst beim Erhitzen mit Kali nicht. Kommen diese Verbindungen hingegen mit Silbersalzlösungen in Berührung, so scheidet sich Iodsilber ab und der abgestossene Sauerstoff des Silberoxydes tritt an die 4 Aequivalente des Kohlenwasserstoffes und es entsteht ein basisches Oxyd ($O+N+4C_nH_{n-1}$), das sich mit der Säure des Silbersalzes verbindet. Behandelt man jene Verbindungen mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird das Oxydhydrat des organischen Ammoniums ($N, 4C_nH_{n-1}+HO$) abgeschieden und zeigt sich als eine so mächtige Base, dass sie ätzend scharf schmeckt, die Oberhaut angreift, die Neutralfette verseift und die meisten Metalloxydsalze zersetzt. Es ist jedoch wahrscheinlich und selbst schon in einzelnen Fällen bewiesen, dass es solche organische Ammoniumoxydbasen giebt, in welchen nicht aller Wasserstoff, sondern nur 1, 2 oder 3 Aequivalente desselben im Ammonium durch Kohlenwasserstoffe substituirt werden. Die Glieder dieser Gruppen scheinen in grosser Zahl bestehen zu können und sind nur Kunsterzeugnisse.

Zweite Gruppe. Homologe Alkaloide.

Die Homologie lässt sich bei den Alkaloiden nur in wenigen Fällen nachweisen und zwar in zwei Reihen, nemlich

a. nach der Formel: $C_nH_{n+1}NO_4$; hierher gehören:

Leucin $C_{12}H_{13},NO_4$,
Alanin C_6H_7,NO_4, damit Sarkosin isomer, und
Glycin C_4H_5,NO_4;

Diese Alkaloide geben mit Salpetrigsäure Säuren, welche der Milchsäure homolog sind und könnten demnach als Amide derselben betrachtet werden, lassen sich aber nicht durch Alkalien

in die entsprechenden Ammoniaksalze umsetzen, wodurch sie sich von den Amiden hinreichend unterscheiden;

b. nach der Formel: $C_n H_{n-6} N_4 O_4$, wohin gehören

Xanthin	$C_{10} H_4, N_4 O_4$;	und in Zusammenhang sind mit:	
Theobromin	$C_{14} H_8, N_4 O_4$,	Hypoxanthin	$C_{10} H_4 N_4 O_2$
Caffeïn	$C_{16} H_{10}, N_4 O_4$	Harnsäure	$C_{10} H_4 N_4 O_6$

Dritte Gruppe. Alkaloide als Oxyde eines und desselben Radicales.

Auch hier giebt es nur wenige Fälle, merkwürdiger Weise aber für Alkaloide, die in der Abstammung sich sehr nahe stehen, nemlich die Chinaalkaloide nach der Formel $C_{20} H_{12} N, xO$, wohin gehören:

Cinchonin, Cinchonidin und Guanokin	=	$C_{20} H_{12} N, O$,
Chinidin u. Chiniin		$C_{20} H_{12} N, O_2$,
Aricin		$C_{20} H_{12} N, O_3$;

und vielleicht zwei Opiumalkaloide, nemlich Codeïn = $C_{54} H_{19} NO_5$ und Morphin = $C_{54} H_{19} NO_6$, wenn diese Formeln überhaupt die richtige Zusammensetzung ausdrücken sollten (vergl. 2. Abth. unter betreffenden Stoffen).

Vierte Gruppe. Isomere Alkaloide, wohin gehören:

a. Cinchonin, Cinchonidin und Guanokin	=	$C_{20} H_{12} N O$,
b. Chinidin und Chinin	=	$C_{20} H_{12} N O_2$,
c. Piperin und Bebeerin	=	$C_{35} H_{20} N O_6$,
d. Sarkosin und Alanin	=	$C_6 H_7 N O_4$,
e. Furfurin und Fucusin	=	$C_{30} H_{12} N_2 O_6$.

Nach dem Stickstoffgehalt der Alkaloide lassen sich dieselben in drei Gruppen zusammenstellen, nemlich in solche mit 1, in solche mit 2 und in solche mit 3 oder mehreren Aequivalenten Stickstoff und eine vierte Gruppe würde diejenige umfassen, die zugleich auch Schwefel enthalten. Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Zusammenstellung der sauerstoff- (und schwefel-) haltigen Alkaloide nach Gruppen, die irgendwie wissenschaftlich basirt sein sollen, eine unvollständige ist. Da hier rein pharmaceutische Interessen vorliegen, so dürfte es nicht unzweckmässig sein, die Alkaloide nach ihrem Vorkommen zu gruppiren und die Gruppen in zwei Abtheilungen zusammen zu fassen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0204-4
DFG

A. Alkaloide des Pflanzenreiches.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Sparteïn = $C_{15}H_{13}N$, Conhydrin = $C_{16}H_{15}N, 2HO$,
Coniin = $C_{16}H_{15}N$, Methylconiin = $C_{18}H_{17}N$,
Nicotin = $C_{10}H_{7}N$.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

a. Opiumalkaloide.

Morphin = $C_{34}H_{19}NO_6, 2Aq$. Narkotin = $C_{42}H_{21}NO_{14}$,
Codein = $C_{36}H_{21}NO_6$, Methylnarkotin = $C_{44}N_{23}NO_{14}$,
Thebaïn = $C_{38}H_{21}NO_6$, Aethylnarkotin = $C_{46}H_{25}NO_{14}$,
Narceïn = $C_{28}H_{20}NO_{12}$, Propylnarkotin = $C_{48}H_{27}NO_{14}$,
oder $C_{46}H_{29}NO_{18}$,
Pseudomorphin = $C_{27}H_{18}NO_{14}$, Papaverin = $C_{40}H_{21}NO_8$,
Opianin = $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$, Porphyroxin = ?

b. Alkaloide aus *Chelidonium*- und *Glaucium*-Arten.

Chelerythrin = $C_{36}H_{16}NO_8$, Chelidonin = $C_{40}H_{20}N_3O_6$,
Glaukopikrin ?

c. Alkaloide aus *Strychnos*-Arten.

Strychnin = $C_{42}H_{22}N_2O_4$, Brucin = $C_{46}H_{26}N_2O_8$,
Igasurin ?, Curarin ?

d. Alkaloide der *Ranunculaceae* und *Colchiaceae*.

Veratrin = $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$, Sabadillin = $C_{26}H_{13}NO_5$,
Iervin = $C_{66}H_{46}N_2O_6$, Delphinin = $C_{27}H_{16}NO_2$,
Aconitin = $C_{60}H_{47}NO$, Staphisaïn = $C_{32}H_{23}NO_2$,
Colchicin ?

e. Alkaloide der *Solaneae*.

Solanin = $C_{84}H_{68}NO_{28}$, Atropin = $C_{34}H_{23}NO_6$,
Hyoscyamin ?

f. Alkaloide der *Cinchoneae*.

Cinchotin, Chinidin und Chinin = $C_{40}H_{24}N_2O_4$, Cinchonin, Guanokin und Cinchonidin = $C_{40}H_{24}N_2O_2$,
Aricin = $C_{20}H_{12}NO_3$.

g. Alkaloide von verschiedenen Pflanzengattungen.

Da hier auch in der Abstammung keine Verwandtschaft ist, so wird in Betreff der nicht unter die übrigen Gruppen einzureihenden Alkaloide auf die pharmaceutische Chemie verwiesen.

B. Alkaloide des Thierreiches oder aus thierischen Substanzen.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Methyluramin $= C_4 H_7 N_3$.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Kreatinin	$= C_8 H_7 N_3 O_2$,	Sarkosin	$= C_6 H_7 N O_4$,
Glykochol	$= C_4 H_5 N O_4$,	Guanin	$= C_{10} H_5 N_5 O_2$,
Harnstoff	$= C_2 H_4 N_2 O_2$,	Leucin	$= C_{12} H_{13} N O_4$,
Tyrosin	$= C_{18} H_{11} N O_6$,	Alanin	$= C_6 H_7 N O_4$,
Xanthoxyd	$= C_5 H_2 N_2 O_2$,	Hypoxanthin	$= C_5 H_2 N_2 O$.

3. Sauertoff- und Schwefel-haltige Alkaloide.

Cystin $= C_6 H_6 N_2 O_4 S_2$, Taurin $= C_4 H_7 NO_6 S_2$,
Pseudoleucin $= C_{36} H_{39} N_3 O_{12} S$.

B. Stickstofffreie organische Basen.

Halidbasen mit ihren Radicalen und Ableitungen.

(Alkohole, Ester- oder Aetherarten und Aldehyde).

Eine Zahl von Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff und Sauerstoff hat die Eigenschaft, sich unter gewissen Umständen mit Säuren zu vereinigen und diesen dabei vollständig ihren sauren Charakter zu nehmen, so dass die neuen Verbindungen sich als wirkliche Salze betrachten lassen, in welchen ein stickstofffreier organischer Stoff die Rolle eines basischen Körpers spielt. Nach der Radicalentheorie, die insbesondere ihren Grund in diesem Verhalten gefunden hat, ist der basische Charakter eines solchen organischen Körpers dadurch bedingt, dass er analog den basischen Metalloxyden als das Oxyd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicales zu betrachten ist. Diese Kohlenwasserstoffoxyde sind in ihrem isolirten Zustand so schwach basische Körper, zeigen auch ein von den Metalloxyden und Alkaloiden so verschiedenes Verhalten, dass ihre basische Natur lange Zeit verkannt wurde. Sie treten bei dem Freiwerden aus ihren Verbindungen oder in irgend einem Fall ihrer Bildung gewöhnlich mit Wasser vereinigt auf, welches meist so fest gebunden ist, dass man früherhin diese Hydrate als ganz besondere Körper betrachtete und das des Hydratwassers beraubte Kohlenwasserstoffoxyd für sich als ein ganz neues Erzeugniss beschrieb, das neben jenem Hydrat nur desshalb beschrieben wurde, weil es aus ihm dargestellt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0206-6

Trotz der im freien Zustand fast überall unmerkbaren basischen Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffoxyde bilden sie mit den Säuren eine Reihe von Verbindungen, welche so vollständig neutral sind, wie es nur irgend ein Alkalisalz sein kann. Diese Verbindungen unterscheiden sich aber von den gewöhnlichen Salzen dadurch, dass sie weit schwieriger und langsamer auf dem Wege der einfachen oder doppelten Wahlverwandtschaft zersetzbar sind und dass das abgeschiedene Kohlenwasserstoffoxyd oder die Halidbase niemals als solche, sondern mit Wasser verbunden als ein sehr beständiges Hydrat erhalten wird. Ausser diesen neutralen Verbindungen gehen die Halidbasen auch saure ein, die man früherhin als besondere gepaarte Säuren betrachtete, jetzt aber als saure Salze erkannt hat, in welchen das der einen Hälfte der Säure angehörende Wasser durch eine Base ersetzt werden kann. Auch in diesen sauren Salzen ist die Halidbase so fest gebunden, dass dieselbe nur durch die stärksten Mineralbasen und zwar erst nach längerem Kochen ausgetrieben wird. Diese sauren Salze enthalten stets wenigstens 1 Aequivalent Wasser, welches die Rolle einer Base spielt, sind niemals ohne Zersetzung flüchtig, selbst wenn ihre Bestandtheile flüchtiger Natur sind, und bilden fast ohne Ausnahme in Wasser lösliche Doppelsalze, selbst wenn die Säure für sich mit der zukommenden Base ein unlösliches Salz erzeugt.

Die Hydrate der Halidbasen heissen im Allgemeinen Alkohole und ihre Salze Aether, abgenommen von den Bezeichnungen des Weingeistes und der aus ihm darzustellenden Naphtha, indem letztere das Oxyd des Radicales, ersterer aber das Hydrat dieses Oxydes ist; die Radicale werden desshalb auch Alkoholradicale genannt. Diese Radicale selbst können jedoch in einigen Fällen auch Sauerstoff enthalten, der nicht den Charakter der Basicität bedingt, und demnach ternäre sein. Bis jetzt lassen sich mit Bestimmtheit zwei Reihen solcher Radicale aufstellen, welche homolog sind und einer Säure entsprechen, in welcher 2 Aequivalente Wasserstoff der Halidbase durch Sauerstoff vertreten sind.

Erste Reihe. Formel des Radicales: $C_n H_{n+1}$, der Base $C_n H_{n+1} O$.

Methyl	$= C_2 H_3$,	Oxyd	$= C_2 H_3 O$,	Säure	$= C_2 H O_3, HO$,
Aethyl	$= C_4 H_5$,	„	$= C_4 H_5 O$,	„	$= C_4 H_3 O_3, HO$,
Propyl	$= C_6 H_7$,	„	$= C_6 H_7 O$,	„	$= C_6 H_5 O_3, HO$,
Valyl	$= C_8 H_9$,	„	$= C_8 H_9 O$,	„	$= C_8 H_7 O_3, HO$,
Amyl	$= C_{10} H_{11}$,	„	$= C_{10} H_{11} O$,	„	$= C_{10} H_9 O_3, HO$,
Capronyl	$= C_{12} H_{13}$,	„	$= C_{12} H_{13} O$,	„	$= C_{12} H_{11} O_3, HO$,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0207-1

Oenanthyl = $C_{14}H_{15}$, Oxyd = $C_{14}H_{15}O$, Säure = $C_{14}H_{13}O_3$,HO,
Capryl = $C_{16}H_{17}$, „ = $C_{16}H_{17}O$, „ = $C_{16}H_{15}O_3$,HO,
Cetyl = $C_{32}H_{33}$, „ = $C_{32}H_{33}O$, „ = $C_{32}H_{31}O_3$,HO,
Cerotyl = $C_{54}H_{55}$, „ = $C_{54}H_{55}O$, „ = $C_{54}H_{53}O_3$,HO,
Melyl = $C_{60}H_{61}$, „ = $C_{60}H_{61}O$, „ = $C_{60}H_{59}O_3$,HO,

Zweite Reihe. Formel des Radicales C_nH_{n-7}, der Base $C_nH_{n-7}O$.

Phenyl = $C_{12}H_5$, Oxyd = $C_{12}H_5O$, ?
Benzyl = $C_{14}H_7$, „ = $C_{14}H_7O$, Säure = $C_{14}H_5O_3$,HO,
Cuminyl = $C_{20}H_{13}$, „ = $C_{20}H_{13}O$, „ = $C_{20}H_{11}O_3$,HO,

Dieser Reihe schliessen sich vielleicht an

Cinnamyl = $C_{18}H_{19}$, Oxyd = $C_{18}H_{19}$ Säure = $C_{18}H_{17}O_3$,HO,
Anisyl = $C_{16}H_9O_2$, „ = $C_{16}H_9O_2$,O „ = $C_{16}H_7O_5$,HO.

Dritte Reihe. Formel des Radicales C_nH_{n-1}.

Von Radicalen dieser Constitution ist bis jetzt nur das Allyl und das ihm isomere Akryl bekannt, doch haben auch dieselbe Constitution die Aldehydradicale der ersten Reihe.

Die Alkoholradicale, so weit dieselben bis jetzt im isolirten Zustand bekannt sind, stellen luftförmige oder höchst bewegliche, durchsichtige, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeiten dar, und äussern nur wenig Affinität zu den Elementen. Einige lassen sich als Verbindungen, als Doppelalkoholradicale, darstellen, so wie auch Doppelhalidbasen und deren Salze erzeugt werden können. Die Alkoholradicale können den Wasserstoff überall da ersetzen, wo er in seinen Verbindungen die Stelle eines einfachen Radicals einnimmt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielenden Gruppe enthalten ist; so geben sie durch theilweise oder gänzliche Substitution des Wasserstoffes im Ammoniak die Alkohol-Amid-, -Imid- und -Nitrilbasen, die in der vorhergehenden Abtheilung (S. 189 u. 190) angedeutet worden sind.

Die eigentlichen Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen und anderen zusammengesetzten Radicalen lassen sich nur mittelbar darstellen. Mit Wasserstoff verbunden sind bis jetzt mehrere Alkoholradicale dargestellt worden; mit Metallen und einigen Metalloiden verbunden, bilden sie neue Radicale.

Die Oxyde der Alkoholradicale sind meist für sich darstellbar und dann von ganz indifferenter Beschaffenheit; sie existiren aber auch in einer anderen, jedoch für sich nicht darstellbaren Modification, in welcher sie eben die Rolle einer Halidbase spielen und die bei ihrer Scheidung aus der Verbindung mit einer Säure sogleich Wasser aufnimmt, womit sie den basischen Charakter verliert und einen Alkohol darstellt. Zum Unterschied be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0208-7

zeichnet man daher jetzt auch wohl das indifferente Kohlenwasserstoffoxyd mit Aether im engeren Sinn und die active Modification mit Ester; gewöhnlich gilt aber Aether als allgemeine Bezeichnung für die Kohlenwasserstoffoxyde, es mag die indifferente oder die active Modification sein.

Die Hydrate dieser Kohlenwasserstoffoxyde heissen Alkohole und sind von indifferenter Natur, theils flüssig, theils fest; sie geben unter gewissen Umständen das Hydratwasser ab und stellen dann einen einfachen Aether dar, während sie unter gewissen anderen Umständen das Hydratwasser gegen eine Säure umtauschen und dann eine sauerstoffsaure Ester- oder, in der gewöhnlicheren Sprache, Aetherart geben.

Die Alkoholradicale verbinden sich ferner mit den Salzzeugern, Kieszeugern und elektronegativen zusammengesetzten Radicalen z. B. mit Cyan, mittelbar und geben so die sog. Haloidäther, die man früherhin auch wasserstoffsaure Aetherarten nannte, obgleich sie weder eine Wasserstoffsäure noch eine Halidbase enthalten.

Unter verschiedenen Umständen geben die Radicale der Halidbasen einen Theil ihres Wasserstoffes ab und treten dann als neue wasserstoffärmere Radicale auf. Diese Radicale heissen, wenn der Wasserstoffverlust 2 Aequivalente beträgt, Aldehydradicale, sind nicht isolirbar (jedoch als isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe darstellbar) und lassen sich nicht wieder in die Stammradicale zurückführen. Die Oxyde dieser Aldehydradicale sind noch nicht oder nur unvollständig bekannt, dagegen aber bereits viele der Hydrate dieser Oxyde dargestellt und Aldehyde im engeren Sinn benannt worden; sie sind als Alkohole zu betrachten, denen 2 Aequivalente Wasserstoff entzogen sind und haben daher (von *Alcohol dehydrogenatus*) ihre Benennung. Dem ächten Aldehydradical entspricht ausser dem ersten als Hydrat bekannten Oxyd noch das Hydrat eines höheren, dritten Oxydes als eine eigenthümliche Säure, die S. 195 u. 196 bei der Aufführung der Stammradicale und Halidbasen angegeben ist; jede der dort angeführten Säuren ist das dritte Oxyd des aus dem Stammradical abgeleiteten Aldehydradicales, welches 2 Aequivalente Wasserstoff weniger als jenes enthält. (Als Aldehyde im weiteren Sinn bezeichnet man alle diejenigen Oxydhydrate von Kohlenwasserstoffen, welche durch Aufnahme von 2 Aequivalenten Sauerstoff in eigenthümliche Säuren übergeführt werden, wenn man auch noch nicht ihren Alkohol kennt oder einen solchen nicht vermuthen kann).

Endlich lässt sich aus allen Alkoholen der ersten Reihe ein dem ölbildenden Gas isomerer Kohlenwasserstoff abscheiden, wess-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0209-6

halb man früherhin bei dem Weingeist und Aether als den bekannten Fällen annahm, dass dieser $C_4 H_4, HO$, jener aber $C_4 H_4, 2HO$ sei.

Es lässt sich aus dem Dargelegten folgendes Schema über die Ableitungen der Alkoholradicale aufstellen.

I. $C_n H_x$ = Stammalkoholradical:
$C_n H_x O$ = Radicaloxyd oder einfacher Aether;
$C_n H_x O$ + Acid. = Ester oder zusammengesetzter Aether;
$C_n H_x O + HO$ = Radicaloxydhydrat oder Alkohol;
$C_n H_x$, Hal = Haloidäther (von Cl, Br, I, S u. s. w.);
$C_n H_x - 2H$ = Aldehydradical;
$(C_n H_x - 2H) O + HO$ = Aldehydradicaloxydhydrat oder Aldehyd;
$(C_n H_x - 2H) O_3 + HO$ = saures Aldehydradicaloxydhydrat oder Säurehydrat;
$C_n H_x H$ = Wasserstoffverbindung des Alkoholradicales.

II. $C_n H_{x-2}$ = Substituirtes Alkoholradical:
E_2 = irgend eine substituirende Substanz.

III. $C_n H_x + Me$ = Complicirtes (mit Metall verbundenes) Alkoholradical.

IV. Alkoholbasen durch Substitution vom Wasserstoff des Ammoniaks.
$C_n H_x + NH_2$ = Amidbase;
$2 C_n H_x + NH$ = Imidbase;
$3 C_n H_x + N$ = Nitrilbase.

V. $C_n H_{x-1}$ Abgeleiteter Kohlenwasserstoff aus dem Alkoholradical, der bei den Radicalen von der Formel $C_n H_{n+1}$ die Zusammensetzung $C_n H_n$ hat, also hier stets als polymer auftritt.

Dieses Schema zeigt, dass einer jeden Alkoholart ein besonderer Aether, eine grosse Reihe von sauerstoffsauren Aether- und Haloidätherarten, ein eigenthümliches Aldehyd und eine besondere Säure entspricht und hierin liegen eben die wichtigsten Erkennungszeichen für die Alkohole, die sonst sehr verschiedene Eigenschaften haben. In Betreff der Verbindungen der Alkoholradicale lassen sich die Eigenschaften derselben im Allgemeinen dahin feststellen, dass die einfachsten Radicale luftförmig oder dünnflüssig, dass sie aber ölig und fest sind, je complicirter die Zusammensetzung des Radicales ist; in analoger Weise steigt der Siedpunkt der Verbindungen und bei denen der complicirtesten Radicale ist die Verflüchtigung mit der Zersetzung verbunden.

Die für die Pharmaceuten wichtigsten Verbindungen eines Alkoholradicales und seiner Halidbase sind die des Aethyls und Aethyloxydes, die wir in folgendem Schema zusammenstellen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0210-7
DFG

C_4H_5 = Aethyl oder Radical des Aethers (und Weingeistes);

C_4H_5O = Aethyloxyd oder gemeiner einfacher Aether;

C_4H_5O, HO = Aethyloxydhydrat oder Weingeist;

C_4H_5O, Acid = Aethyloxydsalze oder zusammengesetzte Aetherarten;

C_4H_5O, 2 Acid, HO = Saure Aethyloxydsalze oder sog. Aethersäuren;

C_4H_5 Hal. = Haloidäther oder wasserstoffsaure Aetherarten;

C_4H_3 = Acetyl oder Aethylaldehydradical;

C_4H_3O, HO = Acetyloxydhydrat oder Weingeistaldehyd;

$C_4H_3O_3$, HO = Acetylsäurehydrat oder Essigsäurehydrat;

C_4H_{5-1} oder C_4H_4 = Elayl oder Aetherin;

C_4H_{5+1} oder C_4H_6 = Aethylhydrür oder Wasserstoffäthyl;

C_4H_5 + Me = Metalläthyle z. B. ZnC_4H_5 u. s. w.

Ganz in derselben Weise sind die Verbindungen des Methyls und Methyloxydes, zu denen der Holzgeist gehört, zu schematisiren und zu bezeichnen. Dieselben wurden alsbald nach denen des Aethyls studirt und als mit denen gleichlautend befunden, so dass man nur C_4H_5 = Aethyl in C_2H_3 = Methyl umzusetzen braucht, um ihre Constitution auszudrücken. Zu den Methylverbindungen gehört das als Radical erkannte sog. Kakodyl = C_4H_6As oder $2C_2H_3 + As$, welches neben dem Cyan lange Zeit die einzige positive Stütze für die Radicalentheorie war. Seine wichtigsten Verbindungen geben folgendes Schema.

C_4H_6As oder Kd = Radical: Kakodyl:

C_4H_6AsO oder KdO = Kakodyloxyd oder Alkarsin,

C_4H_6AsO + Acid. oder KdO, Acid = Kakodyloxydsalze,

$C_4H_6AsO_3$, HO oder KdO_3, HO = Kakodylsäure oder Alkargen;

$C_4H_6AsO_3$, MeO oder KdO_3, MeO = Kakodylsaure Salze;

C_4H_6AsCl oder KdCl = Kakodylchlorür.

Das Allyl = C_6H_5, welches als das Aldehydradical des Propyls (= C_6H_7) angesehen werden kann, macht in seiner Verbindung mit Schwefel, als Schwefelallyl, die Hauptmasse des Knoblauchöles und in der Verbindung mit Rhodan (Schwefelcyan), als Rhodanallyl, die des Schwarzsenföles aus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0211-3

Die fetten Halidbasen oder Fettbasen finden sich in den fetten Oelen, Fetten und Wachsarten mit Fettsäuren verbunden und lassen sich daraus zwar durch mächtigere Basen, z. B. durch Kali abscheiden, nehmen aber im Moment ihrer Abscheidung Wasser auf, wodurch sie sich in vollkommen neutrale Körper verwandeln. Sie verhalten sich hierin also genau wie die Halidbasen der Alkoholradicale und wie hier die Sauerstoffsalze, die sog. neutralen Aether- oder Esterarten, mit der Länge der Zeit durch anscheinbar geringfügige Einflüsse, z. B. durch die Gegenwart von Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, die sich durch saure Reaction kund giebt, so findet auch in den salzartigen Verbindungen der Fettbasen, in den fetten Oelen und den meisten Fettarten, eine langsame Zersetzung statt, welche im gemeinen Leben das Ranzigwerden derselben genannt wird und darin besteht, dass Fettsäure in Freiheit gesetzt wird, welche den ranzigen Geruch und Geschmack bedingt; die bei dieser Zersetzung abgestossene Fettbase nimmt aber in allen Fällen Wasser auf (wesshalb Fette, die ohne ranzig zu werden, lange Zeit aufbewahrt werden sollen, vollständig vom Wasser durch vorsichtiges Erhitzen befreit und gegen den Zutritt der feuchten Luft geschützt aufbewahrt werden müssen) und tritt als Fettbasenhydrat oder analog den Oxyden der Alkoholradicale als ein Alkohol auf.

Die Constitution dieser Fettbasen und ihrer Hydrate ist ganz analog der der eigentlichen Halidbasen und deren Alkohole und sie schliessen sich diesen vollständig an, so dass die Fettbasen des Wallrathes, des japanischen Wachses und des Wachses, das Cetyloxyd, Cerotyloxyd und Melyloxyd, in der Regel den gewöhnlichen Halidbasen untergeordnet werden, wie es auch oben S. 196 geschehen ist. Sie treten in keinem Fall isolirt auf, sondern stets verbunden mit Wasser als ein Alkohol; das reine Cetyloxyd scheint darstellbar zu sein, dagegen kennt man das Cerotyloxyd und Melyloxyd, sowie auch die gewöhnliche Fettbase, das Glyceryloxyd, nur als Hydrate oder Alkohole.

Die natürlichen Verbindungen der genannten Fettbasen mit Säuren, welche stets der Formel $C_n H_{n-1} O_3$, HO entsprechend zusammengesetzt sind, haben für den Pharmaceuten ein sehr hohes Interesse. Von den Cetyloxydsalzen ist der Wallrath als Cetylsäure- oder Palmitinsäuresalz, von den Cerotyloxydsalzen das japanische Wachs oder das Cerotinsäuresalz und von den Melyloxydsalzen das Myricin, d. h. der Hauptbestandtheil des Bienenwachses zu nennen. Insbesonders sind es aber die Glyceryloxydsalze, aus welchen die gewöhnlichen Fettarten bestehen, welche in der Pharmacie eine sehr verbreitete An-

wendung finden. Die natürlichen Glyceryloxydsalze oder Glyceryde haben in der Regel keine Reaction, selbst wenn mehrere Aequivalente Fettsäure mit 1 Aequivalent Glyceryloxyd verbunden sind, und heissen desshalb Neutralfette. Sie sind meist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, theils hart (Talgarten), theils weich und schmierig (Butter-, Schmalzarten oder Fettarten im engeren Sinn), theils flüssig (Oel- und Thranarten), aber im erhitzten Zustand sämmtlich flüssig und verursachen auf Papier bleibende Fettflecken. Der Kochpunkt derselben liegt bei 300°, doch findet dabei schon Zersetzung unter Steigerung des Siedpunktes statt. Die Glyceride geben hierbei stets scharfe Dämpfe von Acroleïn aus, das aber nicht aus der Fettsäure, sondern aus dem Glyceryloxyd entsteht und hierin unterscheiden sie sich eben von den Verbindungen anderer Fettbasen, die in der Hitze nie Acroleïn geben. Die Glyceride unterscheiden sich auch noch dadurch von den Verbindungen der übrigen Fettbasen, dass sie schon durch wässerige Alkalien beim Siedpunkt in fettsaure Alkalien und Glyceryloxydhydrat (Glycerin) zerlegt werden, während die Verbindungen der übrigen Fettbasen sich erst beim Schmelzen mit Kalihydrat in entsprechender Weise umsetzen. Das Glyceryloxydhydrat ($C_6 H_8 O_6$) kann in den Neutralfetten auf dreierlei Weise mit den Fettsäuren componirt sein, nemlich: 1) es ist 1 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aequiv. Wasser vereinigt, wodurch die Monoglyceride $= C_6 H_7 O_5 +$ Acid. entstehen; 2) es sind 2 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin, aber unter Ausscheidung von 4 Aequiv. Wasser verbunden und diese Verbindungen stellen die Diglyceride $= C_6 H_6 O_4 + 2$ Acid. dar, oder 3) es sind 3 Aequiv. Fettsäurehydrat mit 1 Aequiv. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aequiv. Wasser zusammengetreten und dadurch die Triglyceride $= C_6 H_5 O_3 + 3$ Acid., aus welchen die meisten natürlichen Neutralfette bestehen, gebildet worden. Da man früherhin die Glyceride nicht künstlich darzustellen vermochte, so schloss man aus der Constitution der Triglyceride, dass die Base ein Radicaloxyd $= C_3 H_2 O$ sei und nannte diese Lipyloxyd; ihr Hydrat sei $C_3 H_2 O, HO$ oder $C_3 H_3 O_2$, welche Constitution mit der des Glyceryloxydes in den Diglyceride zusammenfällt, denn $C_3 H_3 O_2 \times 2 = C_6 H_6 O_4$. Da jedoch nicht diese, sondern die Verbindung $C_6 H_8 O_6$ bei der Zersetzung der Neutralfette unter Aufnahme von Wasser auftritt, so stimmte die Lipyltheorie nicht mit der der übrigen Halidbasen. In der Neuzeit ist es denn auch gelungen, künstliche Glyceride aus Glycerin und Fettsäuren entweder durch Einwirkung einer hohen Temperatur oder von Salzsäuregas oder durch Zersetzung eines Fett-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0213-4

säureäthers durch Glycerin darzustellen, wodurch die früheren Einwände gegen die Glyceryltheorie beseitigt worden sind.

III. Die sogenannten indifferenten organischen Körper.

Die Bezeichnung der organischen Körper als indifferente ist eben so wie bei den unorganischen Verbindungen eine relative und darf nur ausdrücken, dass derartigen Körpern die Eigenthümlichkeiten der Säuren und der Basen fehlen. Diesen Körpern aber jede Art von chemischer Thätigkeit abzusprechen, was der Bezeichnung gemäss consequenter Weise geschehen könnte, wäre gänzlich falsch und hat auch hier bei der Aufstellung einer sie umfassenden Familie nicht in Absicht gelegen. Man sah sich eben wegen Mangels irgend einer anderen gemeinschaftlichen Eigenthümlichkeit genöthigt, die Relation zu den Säuren und Basen zu Grunde zu legen. Wie wir aber unter den Säuren und besonders unter den Basen von organischer Beschaffenheit eine Anzahl von Gliedern kennen, die eben nur in ihrem Verhältniss zu Basen oder zu Säuren als diese oder jene zu betrachten sind, im isolirten Zustand aber sich als indifferente und neutrale Körper zeigen, so müssen wir auch annehmen, dass die sog. indifferenten Körper in Beziehung zu gewissen anderen Körpern chemisch thätig sein können und nur darin d. h. in der Fähigkeit, Verbindungen mit gewissen Körpern einzugehen, liegt die Möglichkeit, sie chemischen Forschungen zugänglich zu machen. Zwar giebt es unter den indifferenten organischen Körpern noch viele, die noch nicht mit anderen Körpern in bestimmten unabänderlichen Verhältnissen verbunden werden konnten, und diese dürfte man demgemäss als wirkliche indifferente Körper betrachten. Aber wir können damit die Hoffnung nicht aufgeben, und müssen vielmehr annehmen, dass wir noch nicht die geeigneten Körper gefunden oder sie nicht in den geeigneten Verhältnissen angewendet haben. Wir wissen oft nicht in den Verbindungen, welcher der Bestandtheile der elektronegative oder positive sei und gerade viele der sog. indifferenten Körper haben die Eigenthümlichkeit, dass sie sich am leichtesten oder selbst auch nur einzig und allein mit anderen indifferenten Körpern verbinden, dagegen für die Verbindung mit einer unzweifelhaften Säure oder Base nicht geeignet sind. Indifferente Körper aber, die sich mit gar keinen anderen Körpern verbinden lassen, giebt es nur sehr wenige.

So weit jetzt unsere Erfahrungen über die sog. indifferenten organischen Körper gehen, lassen diese sich nicht streng in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0214-0

engere, auf chemischen Principien beruhende Gruppen zusammenfassen. Zieht man aber bei ihrer Eintheilung ihr Vorkommen in Betracht und ordnet sie nach allgemeiner verbreiteten und auch nur in gewissen Gattungen und Arten von Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffen, so erhält man zwei Klassen, die bei der eigentlich ganz unlogischen Aufstellung doch in sofern die naturgemässeste Eintheilung bilden, als von der grösseren oder geringeren Verbreitung eines Körpers in den belebten Organismen seine Wichtigkeit in der organisch-vitalen Stoffmetamorphose bedingt wird.

Erste Klasse.

Die in Organismen allgemeiner verbreiteten Stoffe.

Neben Fetten und einigen Alkalisalzen finden sich in den pflanzlichen und thierischen Organismen eine Anzahl organischer Stoffe von angenommener indifferenter Beschaffenheit, an denen und durch welche die vital-chemischen Processe ihren Verlauf nehmen. Diese organischen Körper sind aber, je nachdem sie in den Pflanzen oder in den Thieren als allgemeiner verbreitete Stoffe auftreten, in ihrer Elementarzusammensetzung verschieden, denn während die Stoffe dieser Art aus dem Pflanzenreiche vorwaltend nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und als durch die pflanzliche Lebensthätigkeit erzeugte Desoxydationsproducte im ersten, zweiten u. s. w. Grad aus Kohlensäure und Wasser betrachtet werden müssen, sind die entsprechenden Stoffe des Thierreiches durchgehends stickstoffhaltig und Erzeugnisse der Oxydation der zugeführten stickstofffreien Stoffe und der Mischung und Entmischung stickstoffhaltiger Körper.

A. Allgemeiner verbreitete stickstofffreie organische Körper.

Die organischen Körper, die hierher gehören, zeigen in ihrer empyrischen Zusammensetzung eine sehr grosse Analogie, indem sie eines Theiles Wasserstoff und Sauerstoff genau in dem Verhältniss enthalten, als zu Wasserbildung nothwendig ist, wesshalb sie auch Kohlenhydrate genannt werden, andern Theiles aber in ihrem Aequivalente meist so viel Kohlenstoffantheile haben, dass die Zahl derselben durch 6 dividirbar ist. Aus dieser Analogie in der Zusammensetzung wird es erklärlich, wesshalb die hierher gehörenden Körper bei sonst sehr verschiedenen physischen Eigenschaften doch so viel Uebereinstimmendes in ihrem chemischen Verhalten zeigen. Sie sind so indifferent, dass sie sich nur mit we-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0215-5

nigen anderen Körpern und dann in mehreren Verhältnissen verbinden lassen, werden in der Hitze sämmtlich zersetzt, wobei sie die gewöhnlichsten Verkohlungsproducte (s. S. 161) geben, verwandeln sich durch Digestion mit verdünnten Säuren meist in Krümelzucker, durch concentrirte Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure oder Schleimsäure, werden durch concentrirte Schwefelsäure gebräunt und in humusartige Körper, meist auch in eine gepaarte Schwefelsäure verwandelt und geben mit concentrirter Salzsäure oder Alkalien ebenfalls humusartige Körper.

Erste Gruppe. Pflanzenzellstoffe.

Diese Stoffe bilden entweder die eigentliche Hüllenmembran oder Wand der Pflanzenzellen oder überziehen und verdecken diese, wesshalb sie das eigentliche Skelet der Pflanzen darstellen; sie sind ohne Zersetzung nicht löslich und verbinden sich auch mit keinem anderen Körper in bestimmten Proportionen, obgleich sie zu gewissen unorganischen und organischen Stoffen eine solche Affinität haben, dass sie dieselben aus zum Theil sehr festen Verbindungen anziehen, wie z. B. beim Beizen und Färben der leinenen und baumwollenen Zeuge der Fall ist.

Arten: Cellulose $= C_{12} H_{10} O_{10}$ und Lignin $= C_{24} H_{21} O_{20}$.

Zweite Gruppe. Stärkmehlarten.

Diese sind ungemein im Pflanzenreich verbreitet und es giebt keine Pflanze oder keinen Pflanzentheil, in welchem sie wenigstens bei einer gewissen Entwicklungsperiode nicht vorhanden wären. Die verschiedenen, übrigens isomeren Arten des Stärkmehls haben folgende allgemeine Eigenschaften. Sie sind fest, nicht krystallisirbar, sondern mehlig, ohne Geruch und Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, nicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und werden von siedendem Wasser gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten wieder ab; sowohl für sich als in der wässerigen Lösung, die durch Gerbstoff und Bleiessig fällbar ist, werden sie durch Iod blau gefärbt. Mit verdünnten Mineralsäuren geben sie Krümelzucker, mit kochender concentrirter Salpetersäure nur Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Arten: Amylon, Inulin und Lichenin $= C_{12} H_{10} O_{10}$.

Dritte Gruppe. Gummi- oder Schleimarten.

Diese sind ebenfalls ungemein im Pflanzenreich verbreitet, haben aber nicht stets völlig gleiche Eigenschaften. Sie sind fest, weiss, durchscheinend, ohne Spur von Krystallisation, leicht pulverisirbar, ohne Geruch, von fadem Geschmack und in kaltem und kochendem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten, aber nich, in Weingeist und Aether löslich, wirken nicht auf Pflanzenfarbent

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0216-1

verbinden sich leicht mit Alkalien und geben mit verdünnten Säuren Krümelzucker.

Arten: Acacin oder Arabin und Dextrin $= C_{12}H_{10}O_{10}$ und Bassorin $= C_{12}H_{11}O_{11}$.

Vierte Gruppe. Zuckerarten.

Die Zuckerarten stimmen unter einander durch den süssen Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Weingeist und dadurch überein, dass sie mit Ausnahme des Milchzuckers, der Schleimsäure giebt, durch Salpetersäure in Zuckersäure verwandelt werden. Sie gehen durch Hefen und andere stickstoffhaltige Körper in die weinige Gährung, unter gewissen Umständen in andere Gährungsarten über. Arten:

Melitose $= C_{12}H_{12}O_{12},2HO$,
Rohrzucker $= C_{12}H_{10}O_{10},HO$, Schleimzucker $= C_{12}H_{12}O_{12},{}_xAq$,
Krümelzuck. $= C_{12}H_{12}O_{12},2HO$, Milchzucker $= C_{12}H_{12}O_{12}$.

Diesen Zuckerarten schliessen sich andere süsse Körper an, die mitunter eine grosse Verbreitung haben, nicht der weinigen Gährung fähig sind und zum Theil in der Zusammensetzung mit den eigentlichen Zuckerarten Analogien zeigen. Sie werden auch die Pseudozucker genannt; man kennt bis jetzt also solche:

Sorbin $= C_{12}H_9O_9,3HO$, Pinit $= C_{12}H_{12}O_{10}$,
Eucalyn $= C_{12}H_{12}O_{12}$, Quercit $= C_{12}H_{12}O_{10},2HO$,
Inosit $= C_{12}H_{12}O_{12},4HO$, Dulcose $= C_{14}H_{14}O_{12}$,
Mannit $= C_{12}H_{14}O_{12}$, Orcin $= C_{14}H_8O_4,2HO$,
Phaseomannit $= C_{21}H_{21}O_{20}$, Glycyrrhizin $= C_{36}H_{24}O_{14}$,
Phycit $= C_{12}H_{15}O_{12}$, Panaquilon $= C_{24}H_{25}O_{18}$.

B. Allgemeiner verbreitete stickstoffhaltige organische Körper.

Die hierher gehörenden organischen Körper haben folgende allgemeine Eigenschaften. Sie sind im lufttrocknen Zustand fest und pulverförmig oder bilden leimartige, spröde, durchscheinende Lamellen, sind im feuchten Zustand bald durchscheinend, bald undurchsichtig weiss, bald fest und elastisch, bald weich, zähe und klebrig, bald gallertartig und schlüpfrig, haben durchaus keine Krystallisationsfähigkeit, im reinen Zustand keinen Geruch und Geschmack und sind meist in Wasser unlöslich und die in Wasser löslichen leicht in unlösliche Modificationen überführbar, vereinigen sich auch nicht mit demselben zu entschiedenen Hydraten und werden nicht von Weingeist, Aether und anderen indifferenten Flüssigkeiten gelöst. In der Hitze werden sie sämmtlich zersetzt und geben dabei die gewöhnlichen Producte der Verkohlung stickstoffhaltiger Körper (s. S. 162).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0217-7

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie alle verändert und nach diesen Metamorphosen wohl auch in eiweissartige und leimgebende Körper unterschieden. Essigsäure und andere organischen Säuren, gewöhnliche Phosphorsäure und äusserst verdünnte Mineralsäuren lösen sehr viele dieser Körper unverändert auf, während die concentrirten Mineralsäuren sie sämmtlich zersetzen. In Schwefelsäure oder Salzsäure quellen viele derselben auf und bei längerer Digestion entstehen neben Ammoniaksalzen braune humusartige Substanzen, welche insbesonders Leucin und Tyrosin und einen krystallisirbaren, flüchtigen, übel riechenden Körper enthalten. Durch concentrirte Salpetersäure werden sie sämmtlich, besonders beim Erwärmen, intensiv gelb gefärbt. Durch Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure geben sie Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$ von der Ameisensäure bis zur Capronsäure oder von deren Aldehyden, ausserdem Benzoësäure und Bittermandelöl, als stickstoffhaltige Producte vorzugsweise Ammoniak und ausserdem die Nitrile einiger jener Säuren und Blausäure.

Die ätzenden feuerbeständigen Alkalien lösen nur sehr wenige der hierher gehörenden Körper unverändert auf, vielmehr werden die meisten bei Mithülfe von Wärme vollständig zersetzt; meist bilden sich dabei wegen des Vorhandenseins von Schwefel Schwefellebern oder unterschwefeligsaure Salze, ferner aus Zersetzungen der organischen Materie Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure, stickstoffhaltige Säuren, basische und indifferente Körper; beim Erhitzen mit trocknen Alkalien entstehen kohlensaures Ammoniak, Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$, Cyanalkalimetall, Leucin, Tyrosin u. s. w.

Die auffallendste, allen gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörenden Körper ist die, dass sehr bald ohne sichtliche oder merkbare Mitwirkung anderer Stoffe und nur durch die Einwirkung der gewöhnlichen atmosphärischen Einflüsse (besonders bei Gegenwart von Wasser und in mittlerer Temperatur) eine Zersetzung eintritt, welche gewöhnlich die Fäulniss genannt wird und mit der Bildung von kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium, buttersaurem und baldriansaurem Ammoniak, Leucin, Tyrosin u. s. w. verbunden ist, und dass solche in Zersetzung begriffene Körper, je nach dem Grad derselben, in vielen anderen mit ihnen in Berührung befindlichen organischen Körpern ebenfalls gewisse Zersetzungen hervorrufen, und dadurch als Gährungserreger oder Fermente (als Propaganda machende Körper) wirken.

Eine Eigenthümlichkeit der hierher gehörenden Körper ist die, dass sie stets in Begleitung mit anderen Stoffen und zwar vorzugsweise mit Fett, Alkali- und Kalksalzen vorkommen, von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0218-2

denen sie nur schwierig oder gar nicht getrennt werden können; es ist bei den meisten Stickstoffkörpern sogar noch unentschieden, ob diese Begleitungen nur als Beimengungen oder selbst auch als integrirende Bestandtheile zu betrachten sind. Da nun der Charakter dieser Begleitungen zweifelhaft ist, die Stickstoffkörper aber kaum oder gar nicht ohne Zersetzung von denselben geschieden werden können, so ist die ermittelte Elementarzusammensetzung derselben kein Massstab für ihre wirkliche Constitution.

Die Stickstoffkörper dieser Abtheilung lassen sich nach physiologischen Gründen in zwei Gruppen reihen, nemlich in protogene Stickstoffkörper oder solche, die als ursprüngliche zu betrachten sind, und in Abkömmlinge oder Derivate derselben oder solche, welche erst durch vital-chemische Processe aus jenen entstanden sind. Die protogenen Stickstoffkörper oder die eiweissartigen Körper sollen nach der Annahme von Mulder und anderen Chemikern ein gemeinschaftliches Radical, das Proteïn enthalten, welches theils mit Schwefel und Phosphor gemeinschaftlich, theils mit Schwefel allein verbunden die verschiedenen Proteïnkörper darstellt.

Erste Gruppe. Protogene Stickstoffkörper; Proteïnkörper oder eiweissartige Körper.

Die Stickstoffkörper dieser Gruppe finden sich nicht allein im Thierreich, sondern auch zum Theil im Pflanzenreich und zwar in der löslichen oder unlöslichen Modification. Die löslichen Modificationen der Proteïnkörper bilden im eingetrockneten Zustand schwach gelbliche, durchscheinende, geruchlose und nicht auffallend schmeckende und in Wasser lösliche Massen, lösen sich nicht in Weingeist und Aether, reagiren meist und zwar in Folge eines Gehaltes an freier Säure oder freier Basis sauer oder alkalisch und werden aus den wässerigen Lösungen durch die meisten Metallsalze und zwar gewöhnlich in Verbindung mit der Säure und der Basis des Metallsalzes, durch Mineralsäuren und Gerbsäuren, aber meist nicht durch Alkalien, Pflanzensäuren und gewöhnliche Phosphorsäure gefällt. Alle Proteïnkörper haben die Eigenthümlichkeit, dass ihre mit Essigsäure oder anderen nicht fällend wirkenden Säuren vermischten wässerigen Lösungen durch Zusatz neutraler Alkalisalze vollständig gefällt werden; der Niederschlag ist meist in reinem Wasser löslich und wird in dieser Lösung durch Sauerstoff wieder abgeschieden, aber durch Kohlensäure nochmals gelöst.

Die unlöslichen Modificationen der Proteïnkörper entstehen bei den meisten durch Kochen, bei wenigen durch Essigsäure, bei fast allen durch Mineralsäuren, mit denen sie fürerst unlösliche Verbindungen bilden, aus denen sie selbst durch Sättigung der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0219-1

Säure nicht wieder in die lösliche Modification übergeführt werden können. Auch die durch Salze gefällten Proteïnkörper sind meist in die unlösliche Modification übergegangen. Die unlöslichen Proteïnkörper oder die unlöslichen Modificationen derselben sind im getrockneten Zustand weiss und pulverisirbar, im frisch gefällten Zustand meist schneeweiss, flockig, klumpig oder zähe und leimartig, geruch- und geschmacklos, neutral und in Wasser, Weingeist und Aether, überhaupt in allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich; in Alkalien sind sie alle mehr oder minder leicht löslich und werden bei der Neutralisation der Lösungen wieder gefällt. Concentrirte Essigsäure und andere Pflanzensäuren, so wie gewöhnliche Phosphorsäure geben damit Lösungen, welche das Charakteristische haben, dass die Proteïnkörper daraus durch gelbes und rothes Blutlaugensalz gefällt werden. In mässig concentrirten Mineralsäuren sind sie unlöslich, gehen aber damit Verbindungen ein, welche zum Theil die Eigenthümlichkeit haben, nicht in saurem, wohl aber, nachdem sie darin zu einer Gallerte angeschwollen sind, in reinem Wasser löslich zu sein. In concentrirter Schwefelsäure schwellen sie zwar auch auf, bräunen sich aber und werden zersetzt. Durch concentrirte Salpetersäure werden sie beim Erhitzen intensiv gelb gefärbt, durch concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme und hinlänglichem Luftzutritt unter intensiver Blaufärbung zum Theil zu einer blauen Flüssigkeit gelöst und von der Lösung 1 Theiles Quecksilbers in 2 Theilen Salpetersäure von 56% Säuregehalt intensiv roth und von Iodlösung intensiv braungelb gefärbt. Bei der Fäulniss und trocknen Destillation verhalten sie sich, wie oben S. 162 u. 163 für die Stickstoffkörper im Allgemeinen angegeben ist.

Alle Proteïnkörper enthalten Schwefel, aber in zweierlei Zuständen gebunden, nemlich eines Theiles in einem solchen, dass er beim Schmelzen mit Kali auf einem Silberblech durch darauf entstehende Flecken von Schwefelsilber und in den alkalischen Abkochungen mittels Säuren durch die Schwefelwasserstoffentwicklung nachweisbar ist, und in einem solchen, worin er sich durch die angegebenen Mittel nicht darthun lässt; dieser Zustand wird dadurch ermittelt, dass der Proteïnkörper mit einem Gemenge von salpetersaurem mit reinem oder kohlensaurem Alkali bis zum vollkommenen Weisswerden der Masse geschmolzen und diese in Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt durch Chlorbaryum gefällt wird; der dadurch in Schwefelsäure verwandelte Schwefel verursacht eine Fällung von schwefelsaurem Baryt.

Die wichtigsten Proteïnkörper finden sich in der pharmaceutischen Chemie in einer besonderen Abtheilung näher beschrieben, wesshalb eine weitere Aufführung derselben hier unnöthig ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0220-3

Zweite Gruppe. Nähere Abkömmlinge der Proteïnkörper, Proteïnderivate oder leimgebende Körper.

Die Körper dieser Gruppe haben den Gehalt an Stickstoff und den Mangel von Schwefel und Phosphor unter sich gemeinschaftlich. Durch das Fehlen des Schwefels und Phosphors, und dadurch, dass ihre Essigsäurelösung nicht durch die Blutlaugensalze gefällt und die isolirten Körper nicht durch Salpetersäure gelb, auch nicht durch Salzsäure blau gefärbt werden, unterscheiden sie sich wesentlich von den Proteïnkörpern; sonst zeigen aber die Glieder dieser Gruppe, die ebenfalls in der pharmaceutischen Chemie unmittelbar nach den Proteïnkörpern beschrieben werden, sehr verschiedene chemische und physische Eigenschaften.

Zweite Klasse.

Die in Organismen vereinzelt vorkommenden Stoffe.

Die Körper, die unter dieser Klasse zusammengefasst werden, sind solche, die wir noch nicht so weit kennen, dass sie nach einem rationellen Eintheilungsprincip geordnet werden können. Nur eine kleine Zahl der organischen Körper dieser Klasse ist insoweit studirt, dass man sie von der alt hergebrachten irrationellen Gruppirungsweise in krystallisirbare Stoffe, Bitterstoffe, Extractivstoffe, Farbstoffe, Harze, ätherische Oele und Caoutchouckörper absondern und zu einer besonderen Gruppe zusammenstellen kann. Es sind diese Körper diejenigen, die sich als Copulationen von Zucker mit irgend einem oder mehreren Paarlingen nachweisen lassen und desshalb Glykogene oder Glykoside genannt werden. Im Nachstehenden wollen wir uns nur auf die nähere Betrachtung dieser Gruppe nach ihren Spaltungen auslassen, in Betreff der übrigen Gruppen aber den alt hergebrachten Begriff derselben hervorheben. In dem speciellen Theil der pharmaceutischen Chemie wird die ältere Anordnungsweise mit einigen Modificationen in Anwendung gebracht.

Erste Gruppe. Glykogene oder Glykoside. Copulationen von Zuckerarten mit anscheinend indifferenten organischen Körpern.

Die Glieder dieser Gruppe sind solche, bei denen die Spaltung in Zucker und einen oder mehrere andere Körper nur durch Aufnahme von Wasser oder dessen Elementen erfolgt. Bis jetzt sind aber unsere Kenntnisse darüber noch nicht so weit vorgeschritten, um Gewissheit zu haben, welcher der Paarlinge die Wasserelemente oder das Wasser aufnimmt. Die Spaltungen werden zum Theil durch specifische Fermente, zum Theil auch durch Kochen mit wässerigen Säuren und Alkalien veranlasst.

Die Glykogene sind nur vegetabilische Naturproducte, doch lassen sich ihnen analoge Körper durch die Verbindung von ächten Zuckerarten mit fetten Säuren darstellen. Die hierher gehörenden Glykogene sind — wenn man das Amygdalin unberücksichtigt lässt — sämmtlich stickstofffrei, und sonst farb- und geruchlos, von verschiedenem Geschmack, krystallisirbar, nicht flüchtig und in der Mehrzahl in Wasser und Weingeist löslich. (Die eingeklammerten Formeln gelten für Ableitungen und verwandte Vorgänge.)

Salicin $= C_{26}H_{18}O_{14} + 2HO$ = Zucker und Saligenin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_8O_4$.

Salicin $= C_{26}H_{18}O_{14}$ = Zucker und Saliretin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_6O_2$.

(Helicin $= C_{26}H_{16}O_{14} + 2HO$ = Zucker und Salicyligsäure
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_6O_4$).

Populin $= C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$ = Zucker, Saligenin und Benzoësäure
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_5O_3$, HO.

Phloridzin $= C_{42}H_{24}O_{20} + 2HO$ = Zucker und Phloretin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{30}H_{14}O_{10}$.

(Phloretin $= C_{30}H_{14}O_{10} + KO,HO$ = Phloroglucin und phloretins. Kali
oder $C_{12}H_6O_6 + C_{18}H_6O_5$, KO).

(Phloridzin $= C_{42}H_{24}O_{20} + 2NH_3 + 6O$ = Phloridzeïn
oder $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$).

Phillyrin $= C_{54}H_{34}O_{22} + 2HO$ = Zucker und Phillygenin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{42}H_{24}O_{12}$.

Aesculin $= C_{42}H_{24}O_{26} + 6HO$ = Zucker und Aesculetin
oder $2C_{12}H_{12}O_{12} + C_{18}H_6O_8$.

Pinipikrin $= C_{44}H_{36}O_{22} + 4HO$ = Zucker und Ericinol
oder $2C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{16}O_2$.

Arbutin $= C_{32}H_{22}O_{19}$ = Zucker und Arctuvin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{10}O_7$.

Datiscin $= C_{42}H_{22}O_{24}$ = Zucker und Datiscetin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{30}H_{10}O_{12}$.

Quercitrin $= C_{36}H_{19}O_{21} + 5HO$ = *Zucker und Quercetin
oder $C_{12}H_{15}O_{15} + C_{24}H_9O_{11}$.

Ononin $= C_{62}H_{34}O_{27}$ = Zucker, Formononetin und Wasser
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{50}H_{20}O_{13} + 2HO$.

(Formononetin $= C_{50}H_{20}O_{13} + 4HO$ = Ononetin und Ameisensäurehydrat
oder $C_{48}H_{22}O_{13} + C_2HO_3$, HO).

(Onospin $= C_{60}H_{34}O_{25}$ = Zucker und Ononetin
oder $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{48}H_{22}O_{13}$).

Saponin $= 2C_{36}H_{24}O_{20} + 18HO$ = Zucker und Sapogenin
oder $4C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{18}O_{10}$.

*) Der Zucker, welcher bei der Spaltung des Quercitrins auftritt, ist weit süsser als der Traubenzucker und reducirt augenblicklich die Trommer'sche Kupferlösung. Rigand nennt ihn Quercitronzucker und fand für ihn die Formel $C_{12}H_{15}O_{15}$, wodurch die Abweichung der Spaltungsformel erklärlich wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0222-4
DFG

Amygdalin $= C_{40}H_{27}NO_{22} + 4HO$ = Zucker, Blausäure und Bittermandelöl
oder $2C_{12}H_{12}O_{12} + C_2NH + C_{14}H_6O_2$.

Anhang: Copulationen ohne Zuckerpaarling.

Athamantin $= C_{24}H_{15}O_7$ = Oreoselon und Baldriansäure
oder $C_{14}H_5O_3 + C_{10}H_9O_3, HO$.

Gaultherin = ? = Gaultheriaöl oder salicyls. Methyloxyd und ?

Zweite Gruppe. Die sog. Extractivstoffe.

Als Extractivstoffe werden von Alters her alle diejenigen organischen Körper bezeichnet, welche durch Wasser, Weingeist, Aether oder Alkalien aus einer vegetabilischen oder animalischen Substanz ausziehbar sind, keine auffallende Merkmale haben, d. h. weder selbst krystallisiren, noch mit anderen Körpern krystallisirbare Verbindungen eingehen, sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen und sich so unbestimmt verhalten, dass sie selbst immer anderen Stoffen sich anhängend von diesen nie vollkommen getrennt und befreit werden können. Diese Körper sind meist nicht farblos zu erhalten und werden gewöhnlich bei der Behandlung mit Thierkohle von dieser angezogen; ihre Lösungen geben beim Eindampfen meist braune klebrige Massen von Honigconsistenz und trocknen selbst unter der Luftpumpe nur selten ein, ziehen auch an der Luft wieder Feuchtigkeit an; sie reagiren nicht selten sauer, was gewöhnlich durch freie Milchsäure bedingt ist. Man unterschied nach dem Geschmack süsse, bittere, herbe und kratzende Extractivstoffe; diese Unterschiede sind aber wahrscheinlich nur durch Beimengungen von Zucker, Alkaloiden, Gerbstoffen u. s. w. bedingt. Ueber die Stellung dieser Körper zu den übrigen lässt sich jetzt gar nichts sagen und nur die Vermuthung hegen, dass sie den Humuskörpern nahe stehen mögen, da sie leicht in ganz analoge Körper, welche als Extractabsatz oder sogenannter oxydirter Extractivstoff bezeichnet werden, übergehen. Sie dürfen nicht mit den Extracten verwechselt werden, die in den Officinen aus Vegetabilien gewonnen werden.

Dritte Gruppe. Farbstoffe.

Die hierunter zusammengestellten organischen Körper stammen aus dem Pflanzen- und dem Thierreich und haben eigentlich nichts anderes Gemeinsames als das Gefärbtsein. Viele der Farbstoffe sind in Folge neuerer Untersuchungen anderen Gruppen untergeordnet worden und diejenigen, welche eben noch nicht rationell eingereihet werden können, gehören zum Theil zu den Extractivstoffen oder sind mit solchen vermengt, zum Theil zu den Harzen. Im Allgemeinen lässt sich von den Farbstoffen annehmen, dass sie wenn auch von nur schwacher elektronegativer Natur sind, und nur wenige kann man als beinahe indiffe-

rent betrachten ; einzelne, wie das Harmalin und Berberin sind bestimmte Basen.

Die allgemeinen Eigenschaften, welche den noch als Farbstoffe zusammengestellten organischen Körpern zukommen, sind etwa folgende. Durch das Licht werden sie sämmtlich in kürzerer oder längerer Zeit gebleicht; auch Wärme von etwa 180 bis 200° zeigt auf manche Farbstoffe eine gleiche Wirkung. Das Chlor zerstört alle Farbstoffe, und Schwefeligsäure bildet mit denselben nur farblose Verbindungen, die oft durch mancherlei Einflüsse so zersetzt werden, dass die ursprüngliche Farbe wieder hervortritt. Die übrigen Säuren ertheilen den Farbstoffen einen helleren Ton und ändern die meisten blauen in rothe um; die Alkalien hingegen machen die Farbstoffe dunkler und ändern die rothen in blaue oder grüne um. Im Verhalten gegen die Lösungsmittel sind die Farbstoffe sehr verschieden; viele sind in Wasser, andere in Weingeist, wenige in Aether und nur sehr wenige in allen dreien oder in gar keiner der genannten Flüssigkeiten löslich. Die Mehrzahl der Farbstoffe geht mit den Erden und Metalloxyden farbige Verbindungen ein, deren Farbe in der Regel weit beständiger als die des isolirten Farbstoffes ist. Einige verbinden sich auch mit gewissen Salzen und noch andere haben eine solche Verwandtschaft zu der Pflanzen- und Thierfaser (Linnen oder Baumwolle, Wolle oder Seide), dass sie aus ihren Lösungen von diesen angezogen werden. Farbstoffe der letzteren Art heissen in der Technik substantive Farben zum Unterschied von den adjectiven Farben, welche nur in Folge einer vorangegangenen Beizung mit Erd- oder Metallsalzen auf den Zeugen fixirt werden können.

Die Farbstoffe finden sich in den Pflanzen und Thieren entweder fertig gebildet oder nur vorbereitet. Die ersteren sind desshalb als eigentliche Pigmente, letztere als Chromogene zu bezeichnen. Die Pigmente sind ihrer wahren Natur nach am wenigsten erforscht; jedoch sind aus einigen derselben die Chromogene künstlich erzeugt worden; sie haben in den meisten Fällen für die Technik gar kein oder nur ein sehr untergeordnetes Interesse. Die Chromogene hingegen, welche im Verhältniss zu den fertig gebildeten und als allgemeinere Naturstoffe zu betrachtenden Pigmenten nur eine sehr geringe, auf einzelne Gattungen und selbst nur auf einzelne Arten sich erstreckende Verbreitung haben, sind in einer weit grösseren Ausdehnung studirt worden und haben für die Technik ein sehr hohes Interesse. Sie gehen entweder durch den Einfluss von Sauerstoff oder durch den gleichzeitigen des Ammoniaks in Farbstoffe über und viele derselben lassen sich auch wieder in die Chromogene zurückführen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0224-5
DFG

Vierte Gruppe. Die ätherischen Oele.

Die mehr nach pharmakognostischen Merkmalen aufgestellte Gruppe der ätherischen Oele enthält eine Anzahl von Gliedern, die in Folge chemischer Untersuchungen jetzt schon anderen Gruppen zugeordnet worden sind, und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe immer mehr und mehr verkleinert und nur für eine gewisse Klasse von Körpern beibehalten wird.

Die ätherischen Oele oder die organischen Körper, die man trivialer Weise so bezeichnet, finden sich besonders im Pflanzenreich und zwar entweder durch die ganze Pflanze oder nur in einzelnen Theilen derselben; doch sind nicht selten in den verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze verschiedene Oele enthalten, und noch häufiger sind sie selbst Gemenge verschiedener flüssiger oder selbst auch mit festen Körpern. Im Thierreich finden sich auch einige ätherische Oele und die noch wenig bekannten thierischen Riechstoffe sind wohl als solche zu betrachten. Durch das Steinöl wird auch das Mineralreich unter den ätherischen Oelen vertreten.

Die Farbe der ätherischen Oele ist sehr verschieden; frisch bereitet sind sie meist farblos oder nur wenig gelblich, manche auch gelb, braun, roth und grün, sehr wenige blau; einige färben sich erst an der Luft. Der Geruch und Geschmack ist sehr verschieden, aber ersterer stets eigenthümlich und letzterer aromatisch, scharf und brennend. Sie sind meist leichter als Wasser, sieden nie unter 150°, manche erst bei einer weit höheren Temperatur und sind für sich nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig, während sie sich mit Wasserdämpfen bei einer weit niedrigeren Temperatur (bei 100°) unzersetzt verflüchtigen. Durch das Licht und besonders bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff werden die ätherischen Oele dunkler und dickflüssiger, verlieren an Geruch, entwickeln unter Absorption von Sauerstoffgas Kohlensäure und verwandeln sich in Essigsäure, Ameisensäure, Benzoësäure und Harz, welches bei den sauerstofffreien gewöhnlich ein Hydrat des Oeles, bei den sauerstoffhaltigen Oelen ein höheres Oxyd ist. In Wasser lösen sich die Oele nur wenig, ertheilen ihm aber den specifischen Geruch und Geschmack; in wasserfreiem Weingeist, in Aether, fetten Oelen und Essigsäure sind alle, in wasserhaltigem Weingeist nur die sauerstoffhaltigen Oele löslich; sie selbst sind Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, Campherarten, einige Farbstoffe und Pflanzenbasen; einige lösen auch Caoutchouc. Die ätherischen Oele sind sämmtlich entzündlich und mit röthlicher und russender Flamme brennbar; einige entzünden sich beim Mischen mit concentrirter Salpetersäure. Durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0225-1

verdünnte Salpetersäure werden sie in Oxalsäure und Benzoësäure verwandelt; Iod veranlasst in einigen Oelen Verpuffung; Chlor und Brom und unter Schwärzung auch Schwefelsäure wirken zersetzend, während sich einige mit Salzsäure in bestimmten Verhältnissen verbinden. Die meisten ätherischen Oele absorbiren Ammoniak, aber nur wenige verbinden sich mit Natron.

Die ätherischen Oele bestehen zum grossen Theil aus einem flüchtigen und einem festenTheil; die festen Oele heissen Stearoptene und sind meist Hydrate des flüchtigen Oeles oder Eläoptens, das selbst nicht selten aus verschiedenen Oelen besteht. Diejenigen ätherischen Oele, welche fest und sauerstoffhaltig sind, heissen Campherarten. In Betracht der Bestandtheile, zu denen niemals Stickstoff gehört, unterscheidet man sauerstofffreie Oele und sauerstoffhaltige Oele.

Fünfte Gruppe. Die Harzarten.

Die Harze finden sich im Pflanzenreich (einige auch im Thier- und wenige im Mineralreich) und sind als die Umänderungsproducte der ätherischen Oele zu betrachten. Sie sind theils weich (Balsame), theils hart (Hartharze), theils mit Gummi oder Schleim verbunden (Schleimharze) und haben sehr verschiedene physische Eigenschaften. Sie lösen sich nicht in Wasser, bilden aber mit diesem Hydrate, sind in Weingeist, flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff, einige auch in Aether löslich, lassen sich mit Fetten, Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen und reagiren in den weingeistigen Lösungen meist sauer, wie sie überhaupt grossentheils elektronegativer Beschaffenheit sind und sich desshalb mit Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen (Harzseifen) verbinden können. Durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte gelöst und beim Erhitzen zersetzt. Sie sind an der Luft leicht entzündbar und brennen mit stark russender Flamme und geben bei der trocknen Destillation anfangs das noch etwa vorhandene ätherische Oel, dann aber die gewöhnlichen Verkohlungsproducte stickstofffreier Körper. Sie bestehen aus verhältnissmässig vielem Kohlenstoff und Wasserstoff mit wenig Sauerstoff.

Sechste u. *siebente Gruppe.* Die Fett- und Wachsarten.

Die Fettarten und das Wachs werden meist den indifferenten Körpern eingereihet und auch in dem speciellen Theil unter diesen abgehandelt, sind aber als Verbindungen von Halidbasen mit Fettsäuren (vergl. S. 200) erkannt.

Achte Gruppe. Die Caoutchouckörper.

Die hierher gehörenden Körper sind das Caoutchouc, Gutta-Percha und Viscin und als der Ausdruck der grössten chemischen Indifferenz unter den organischen Körpern zu betrachten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0226-7
DFG

Zweite Abtheilung.

Pharmaceutische Chemie.

Die Grundstoffe oder chemischen Elemente, welche für sich und in ihren verschiedenen Verbindungen entweder als wirkliche Objecte der pharmaceutischen Chemie in Betracht kommen oder bei der Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate theils als Hülfsmittel, theils als Beimengungen und Verunreinigungen beachtet werden müssen, sind in folgenden Gruppen, die den oben S. 88 bis 148 aufgestellten Eintheilungen entsprechen, aber in einer anderen Reihenfolge stehen, zusammengefasst:

Sauerstoff;
Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff;
Chlor, Brom und Iod nebst Fluor;
Bor und Kiesel;
Schwefel;
Phosphor, Arsen und Antimon;
Chrom und Zinn;
Gold und Platin;
Silber und Quecksilber;
Wismuth und Blei;
Zink und Kadmium;
Kupfer, Kobalt und Nickel;
Eisen und Mangan;
Alumium;
Magnesium;
Baryum, Strontium und Calcium;
Natrium, Kalium und das zusammengesetzte Ammonium.

Die Objecte der pharmaceutischen Chemie können in zweierlei Weise geordnet und erörtert werden. Nach der einen Weise folgt man dem Gang, wie er gewöhnlich bei der reinen Chemie genommen wird und der darin besteht, dass fürerst die nichtmetalli-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0227-2

schen Stoffe und ihre Verbindungen mit den bereits abgehandelten Elementen, ganz abgesehen von ihrer chemischen Natur, zusammengefasst und dann die Metalle nebst ihren binären und zusammengesetzteren Verbindungen mit den Nichtmetallen erörtert werden. Dieser Gang, der von dem Einfachsten nach und nach zu dem mehr und mehr Zusammengesetzten führt und zu zweien gespaltet in die unorganische und die organische Chemie zerfällt, ist hier befolgt worden, wobei natürlich nur die Gegenstände berücksichtigt werden, welche in Beziehung zur Pharmacie stehen. Die zweite Anordnung und Erörterung der pharmaceutisch-chemischen Objecte basirt sich auf die Zusammensetzung und auf die Natur der Körper, so dass diese in zwei Familien und verschiedene Unterabtheilungen zusammengefasst werden, von denen mit Berücksichtigung der in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführten Präparate hiermit ein Bild gegeben wird.

Erste Familie. Einfache Präparate.

1) Nicht metallische einfache Präparate.
   Kohlenstoff, Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Phosphor und Antimon (und Arsen).
2) Metallische einfache Präparate.
   Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Zinn, Zink, Eisen u. s. w.

Zweite Familie. Zusammengesetzte Präparate:

1) Säuren:
   a) Sauerstoffsäuren;
      α) Mineralsäuren;
         Salpetersäure, Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, (Antimonsäure) und Arsenigsäure.
      β) Pflanzensäuren;
         Essigsäure, Benzoësäure, Citronensäure, Gallussäure, Bernsteinsäure, Gerbsäure und Weinsteinsäure.
   b) Wasserstoffsäuren;
      Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Blausäure.
2) Basen:
   a) Mineralbasen;
      (Silberoxyd), Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, (Wismuthoxyd), Bleioxyd, Zinkoxyd, (Kupferoxyd), Eisenoxyd, (Alaunerde), Magnesia, Baryt, Kalk, Kali, Natron und Ammoniumoxyd (als Ammoniakwasser).
   b) Pflanzenbasen;
      Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin und Piperin.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0228-8

c) Halidbasen;
Aether oder Aethyloxyd (und Glyceryloxyd und Melyloxyd in Fetten und Wachs).

3) Indifferente zusammengesetzte Präparate:

a) Salze;

α) Haloidsalze;
Die officinellen Verbindungen des Chlors, Broms, Iods, Schwefels und Cyans mit den Metallen.

β) Amphidsalze;
Die officinellen Verbindungen der oben genannten und einiger anderer Mineral- und Pflanzensäuren mit den Basen (auch die Aetherarten und die Fette als Unterabtheilung).

b) Indifferente Körper von unbestimmter Constitution.

α) Indifferente unorganische Körper, z. B. Braunstein und Mennige.

β) Indifferente organische Körper, z. B. Zucker.

A. Unorganischer Theil.

Die Grundstoffe und ihre unorganischen Verbindungen.

I. Die nichtmetallischen Grundstoffe und ihre officinellen Verbindungen.

Sauerstoff.

Oxygenium . O = 8,0 oder 100,0.

Der Sauerstoff findet sich in seiner einfachsten Form, als Sauerstoffgas, in der unseren Erdball umgebenden atmosphärischen Luft mit Stickstoffgas vermengt. Chemisch gebunden ist er mit Wasserstoff im Wasser, mit Kohlenstoff in der Kohlensäure, mit Wasserstoff und Kohlenstoff und in vielen Fällen auch zugleich mit Stickstoff in den meisten der im Pflanzen- und Thierorganismus erzeugten und aus diesen durch Kunst umgeänderten organischen Körper und endlich mit Metallen und mit anderen Metalloiden in der Mehrzahl der nicht brennbaren Mineralkörper enthalten. Er lässt sich aus mehreren seiner Verbindungen durch die Einwirkung von Hitze, aus anderen aber durch verschiedene andere Einflüsse als Sauerstoffgas isoliren.

Das Sauerstoffgas wurde früherhin gewöhnlich durch Erhitzen von Braunstein (oder Mennige) dargestellt. Man kann dazu wohl irdene, aber mit einem Lehmbeschlag überzogene Retorten, zweckmässiger jedoch Röhren oder Retorten von Eisen oder Kupfer, selbst auch von sehr strengflüssigem Glas anwenden. Das eine oder andere Gefäss wird zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit dem gepulverten

Braunstein angefüllt und dann an die Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine Sförmig gebogene Gasleitungsröhre von Glas oder Blech oder selbst auch von Caoutchouc luftdicht gesetzt. Die Gasleitungsröhre mündet in ein geräumiges, Wasser enthaltendes Gefäss, in welchem die mit Wasser gefüllten, zur Aufsammlung des Gases bestimmten Flaschen umgekehrt aufgestellt sind. Dann wird die Retorte oder Röhre nur langsam angewärmt und später durch freies Kohlenfeuer so stark erhitzt, dass aus der Gasleitungsröhre im Verhältniss deren geringeren oder stärkeren Weite die Luftblasen rascher oder langsamer durch das Wasser treten. Die ersten Antheile lässt man unbeachtet, da sie aus der atmosphärischen Luft des Gefässes (und etwas Kohlensäuregas, das durch Einwirkung des Sauerstoffgases auf organische Substanzen im Braunstein gebildet worden ist) bestehen. Man sammelt von Zeit zu Zeit die Luftblasen in kleinen mit Wasser gefüllten Gläsern und prüft deren luftigen Inhalt durch einen glimmenden Holzspan; entzündet sich derselbe darin sofort und verbrennt er eine Zeitlang mit einem sehr starken Lichtglanz, so kann man die auftretenden Luftblasen als reines Sauerstoffgas betrachten und sammelt sie nun in den für die Aufbewahrung bestimmten Flaschen auf, die nach der Anfüllung noch unterhalb des Sperrwassers mit luftdichten Korken verschlossen und am zweckmässigsten in kleinen mit Wasser gefüllten Zucker- oder Biergläsern mit dem Kork nach unten aufgestellt werden.

Die Zusammensetzung des Braunsteins oder Mangansuperoxydes wird durch die Formel MnO_2 ausgedrückt; beim stärksten Glühen entlässt er nicht mehr als $^1/_3$ des in ihm enthaltenen Sauerstoffes und es hinterbleibt Manganoxydoxydul, was sich am leichtesten dadurch versinnlichen lässt, dass man 3 Antheile Braunstein in Zersetzung annimmt, von denen 2 nur so viel Sauerstoff abgeben, dass Manganoxyd zurückbleibt, der dritte Antheil aber in Manganoxydul, das sich mit dem Oxyd verbindet, und in Sauerstoff zerfällt: durch die Formel $3MnO_2 = MnO, Mn_2O_3 + 2O$ wird der Vorgang leicht veranschaulicht.

Wenn man auf den Braunstein, der in einer Glasretorte befindlich ist, sein gleiches Gewicht concentrirter Schwefelsäure giebt und damit vermischt, dann an den Retortenhals eine passend gebogene Gasleitungsröhre setzt und die Retorte in einem Sandbad erhitzt, so tritt ebenfalls Sauerstoffgas auf (das mit denselben Vorsichtsmassregeln aufgesammelt wird), aber genau die Hälfte der in dem Braunstein gebundenen Menge, weil die Schwefelsäure sich in der Hitze nur mit Manganoxydul (MnO) verbindet und das *plus* des Sauerstoffes im Superoxyd genau soviel als die im Oxydul enthalteue Quantität beträgt. $MnO_2 + SO_3, HO = O + HO + MnO, SO_3$.

Es wird auch wohl das Sauerstoffgas durch Erhitzen von Quecksilberoxyd in kleinen Glasretorten oder Röhren über der Flamme einer Weingeistlampe dargestellt, wobei jenes Oxyd vollständig in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff zerfällt. Aber die Zersetzung geht nur langsam von statten, die Menge des Sauerstoffgases ist nicht sehr bedeutend und das Verfahren weit kostspieliger, als das nachfolgende. Es ist jedoch insofern von Interesse, als die Bildung und Zersetzung des Quecksilberoxydes uns die Mittel und Wege giebt, das Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft zu beziehen. Wenn nemlich metallisches Quecksilber lange Zeit hindurch (monatelang) in passenden Gefässen unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft im schwachen Sieden erhalten wird, so zieht es Sauerstoff an und verwandelt sich nach und nach in eine rothe pulverige Masse, welche eben das Quecksilberoxyd ist und bei einer stärkeren Hitze, als zur Bildung nothwendig, wieder in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt.

Am schnellsten und leichtesten, sehr rein und billig erhält man das Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali (KO, ClO_5), wenn man dieses in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Retorte oder Röhre von Glas durch die

Flamme einer Weingeistlampe erhitzt. Dieses Salz entlässt hierbei sowohl den in der Säure (ClO_5) als auch den in der Base (KO) gebundenen Sauerstoff vollständig, während das Chlor der Säure mit dem Metall der Base (zu KCl) zusammentritt: $KO, ClO_5 = KCl + 6O$. Man hat bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali Einiges zu berücksichtigen, wodurch die Entwicklung des Gases beschleunigt und dem Zerspringen des Gasentwicklungsgefässes vorgebeugt wird. Das chlorsaure Kali hat die Eigenschaft, beim Erhitzen zu schmelzen und zu schäumen, wobei die kälteren Theile des Gefässes plötzlich erhitzt werden und zerspringen. Obgleich beim Schmelzen schon Sauerstoff entwickelt wird, so nimmt doch ein Theil des unzersetzten chlorsauren Kali's eine Quantität Sauerstoff auf, damit ein neues Salz, überchlorsaures Kali ($= KO, ClO_7$) bildend, welches trotz seines grösseren Gehaltes an Sauerstoff weit schwieriger zersetzbar ist, als das gewöhnliche chlorsaure Kali. Setzt man hingegen dem chlorsauren Kali einen Körper zu, welcher durch das auftretende Sauerstoffgas nicht verändert wird, dieses nicht bindet, z. B. ausgeglühten Braunstein oder reinen Quarzsand zu gleichen Raumtheilen, so wird nicht allein das Schmelzen des chlorsauren Kali's und die Bildung des überchlorsauren Kali's verhindert, sondern auch die Entwicklung des Sauerstoffgases so erleichtert, dass die Hitze einer einfachen Weingeistlampe hinreichend ist, jenes vollständig auszutreiben. Da 1 Mischungsgewicht = 121,75 Theile chlorsauren Kali's 6 Mischungsgewichte = 48 Th. Sauerstoffgas giebt und 100 Kubikzolle Sauerstoffgas etwa 40 Gran wiegen, so ist $^1/_2$ Unze chlorsauren Kali's hinreichend, um über $1^1/_2$ Quart reinen Sauerstoffgases zu geben.

Man kann auch das Sauerstoffgas durch Erhitzen von Chlorkalk, chromsaurem Kupferoxyd oder Bleioxyd oder salpetersaurem Kali darstellen, aber theils in geringerer Menge und schwieriger, theils, wie bei der Anwendung von salpetersaurem Kali, mit Stickstoffgas verunreinigt. Eine sehr merkwürdige, aber für die Praxis nicht gut geeignete Ausscheidung von Sauerstoffgas kann man mittels saftiger grüner Pflanzentheile in Wasser vornehmen, indem man jene unter eine mit Wasser gefüllte und gesperrte Glasglocke bringt und diese der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt. Die Pflanzentheile, besonders die Blätter der *Agave americana*, bedecken sich an der Sonnenseite mit kleinen Bläschen, die zu grösseren Luftblasen zusammentreten und dann in die Höhe steigen und langsam das Wasser unter der Glocke verdrängen. Die auftretende Luft besteht in reinem Sauerstoffgas und wird jedenfalls durch Zersetzung der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure bedingt, indem deren Kohlenstoff von den Pflanzentheilen assimilirt wird. Dass aber die Kohlensäure die Bedingung dieser Sauerstoffgasentwicklung sein muss, geht daraus hervor, dass diese um so rascher und in grösserer Menge stattfindet, wenn das Wasser zuvor mit Kohlensäure geschwängert oder gesättigt worden ist.

Ueber die Gewinnung des Sauerstoffgases auf galvanischem Weg vergl. man bei der Bereitung des Wasserstoffgases.

Das Sauerstoffgas ist permanent elastisch-flüssig, d. h. es behält bei jedem Druck und bei der niedrigsten Temperatur, die wir erzeugen können, seinen luftförmigen Zustand; es hat weder Farbe, noch Geruch oder Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, ist von 1,026 spec. Gew. und wird nur in geringer Menge von Wasser, Weingeist und Oelen absorbirt.

Das Sauerstoffgas ist nicht brennbar; es bedingt die Entwicklung des Keimungsprocesses der Samen, das Athmen und dadurch das Leben der Thiere und das Verbrennen der brennbaren Körper und ist die alleinige Ursache dieser Erscheinungen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0231-4

und Vorgänge in der atmosphärischen Luft. Bei dem Keimungsprocess ruft es in den Samen anfangs die chemische Action zwischen den Elementen des stickstoffhaltigen Eiweisskörpers hervor und verursacht eine Veränderung desselben, welche den Elementen des vorhandenen oder aus dem Stärkmehl gebildeten Zuckers mitgetheilt und dieser dadurch in Weingeist und Kohlensäure gespaltet wird; durch die weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes wird der Weingeist in Essigsäure verwandelt, welche letztere wiederum aus gewissen Bestandtheilen des pflanzentragenden Bodens Kohlensäure entwickelt, die mit der zuerst aus dem Zucker erzeugten zur Nahrung der jungen Pflanze dient und die Basen auflöst, welche zur Bildung des mineralischen Skelets von den Pflanzen aufgesaugt werden. Mit der Beendigung des Keimungsprocesses, d. h. nach der Entwicklung der Wurzeln und der grünen Theile der jungen Pflanze, hört die unmittelbare Einwirkung des Sauerstoffes auf die Pflanzen auf; er wirkt nur noch mittelbar, indem er gewisse Bodenbestandtheile und Secretionsproducte der Pflanzen bei Gegenwart von Feuchtigkeit und unter Mithülfe einer mittleren Temperatur in Kohlensäure und Wasser verwandelt, welche zur weiteren Entwicklung der Pflanzen verwendet werden. Nur gewisse Pflanzen oder einzelne Theile derselben sind auch später noch der unmittelbaren Einwirkung des Sauerstoffes ausgesetzt, was aber nur dadurch bedingt wird, dass gewisse Bestandtheile vorhanden sind, die nicht mehr durch die Lebenskraft der Pflanzen geschützt und auch ausserhalb der Pflanze unmittelbar von dem Sauerstoff verändert, in den Verwesungsprocess übergeführt werden.

Das Athmen der Thiere aus den höheren Ordnungen, namentlich aber der Säugethiere wird durch die abwechselnde Erweiterung und Verengerung der Brusthöhle bedingt. Das im erschlafften Zustand gewölbte und im angespannten Zustand durch Herabsteigen der Wölbung flach werdende Brustfell veranlasst beim Einathmen der atmosphärischen Luft, also des mit Stickstoffgas vermengten Sauerstoffgases eine Vergrösserung des Brusthöhlenraums; die Oberfläche der Lungen folgt den Wänden der Brusthöhle, wodurch jene, die Lunge, so ausgedehnt wird, dass die atmosphärische Luft durch die Luftröhren und deren Zweige in die Lungenzellen hineinstürzt. Die Luftröhrenzweige verästeln sich auf eine sehr vielfältige Weise in dem Lungenparenchym und ihre feinsten Enden gehen zuletzt in blasenförmige Erweiterungen über. Diese an ihren Wandungen mit der peripherischen Netzhaut bedeckten Erweiterungen communiciren so wenig unter einander als mit den Blutgefässen, gewähren aber in Folge ihrer Feuchtigkeit einen Durchgang für luftförmige und tropfbar-flüssige

Körper. In Folge dieser Eigenschaft kann die eingeathmete atmosphärische Luft in die Blutgefässe eintreten, macht mit deren Inhalt den Umlauf des Blutes durch, verdrängt dabei das in Folge der früheren Einathmung zurückgebliebene Stickstoffgas und die früher gebildete Kohlensäure, welche nebst Wasserdämpfen aus den Blutgefässen nach den Luftröhren übergehen und ausgeathmet werden, während die mit dem Blut circulirende atmosphärische Luft gewisse Bestandtheile desselben, welche für die Zwecke des thierischen Organismus unnöthig geworden oder selbst schädlich sind, in Kohlensäure und Wasser verwandelt und diese durch später eingeathmete Luft wieder verdrängt und ausgestossen werden. Diese Verzehrung gewisser Blutbestandtheile durch das atmosphärische Sauerstoffgas ist, wie viele andere Verbindungen des Sauerstoffes mit brennbaren Körpern, mit einer Temperaturerhöhung verbunden und als die Quelle der thierischen Wärme, die von der äusseren Temperatur unabhängig und deren höhere oder geringere Intensität nur von der stärkeren oder geringeren Respirationsthätigkeit abhängig ist, zu betrachten.

Obgleich nun das Sauerstoffgas die einzige Bedingung für die Unterhaltung des Athmungsprocesses und dadurch für das Leben der Thiere ist, wesshalb es auch Lebensluft genannt wird, so kann es für sich auf die Dauer das Leben nicht unterhalten, indem es rein eingeathmet eine zu schnelle Veränderung der Blutbestandtheile veranlassen und in Folge einer Ueberreizung den Tod veranlassen würde. Durch die Verdünnung mit Stickstoffgas, wie sich das Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft vorfindet, entspricht es der naturgemässen Thätigkeit des thierischen Organismus. Nur in solchen Fällen, wo durch den Mangel von atmosphärischer Luft Erstickungen stattgefunden haben, kann mitunter durch Einführen von reinem Sauerstoffgas das Leben wieder hervorgerufen werden.

Die Verbrennung brennbarer Körper an der atmosphärischen Luft ist ebenfalls durch den hierin enthaltenen Sauerstoff bedingt, welcher dabei verzehrt wird, indem er sich mit den brennbaren Körpern verbindet und mit ihnen luftförmige, tropfbar-flüssige oder feste Verbindungen bildet. Je nach der, theils von der Natur des brennbaren Körpers, theils von dem Einfluss der äusseren Temperatur abhängigen Schnelligkeit dieser Verbindung und der Beschaffenheit der gebildeten Producte ist dieser Vorgang, welcher die Verbrennung genannt wird, mit grösserer oder geringerer Entwicklung von Wärme und Licht (wesshalb das Sauerstoffgas früherhin auch Feuerluft benannt wurde) verbunden und kann so weit gemässigt stattfinden, dass gar keine Temperaturerhöhung wahrnehmbar wird. Man unterscheidet desshalb auch rasche und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0233-5

langsame Verbrennung, deren Bedingungen und Erscheinungen im Nachstehenden erörtert sind.

Die rasche Verbrennung tritt ein, wenn der brennbare Körper leicht flüchtiger Beschaffenheit ist oder bis auf einen gewissen Grad unter dem Zutritt des atmosphärischen oder reinen Sauerstoffgases erhitzt wird. Die Verbindung zwischen dem brennbaren Körper und dem Sauerstoff findet dabei unter starker Wärmeentwicklung statt, welche mit einer Lichtentbindung verbunden ist, die bis zum stärksten und blendendsten Glanz gesteigert sein kann.

Die langsame Verbrennung ist nie mit Licht- und oft auch nicht mit Wärmeentwicklung verbunden und ebenfalls durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes auf brennbare Körper, so wie durch den gleichzeitigen Einfluss von Feuchtigkeit bedingt. Die langsame Verbrennung giebt sich an verschiedenen Metallen durch das Anlaufen, im stärkeren Grad durch das Rosten kund; am merkwürdigsten ist sie jedoch für die organischen Körper, welche dem Einfluss der Lebensthätigkeit entzogen sind. Diese Körper verschwinden nemlich langsam an feuchter atmosphärischer Luft, indem ihre brennbaren Bestandtheile, der Wasserstoff und Kohlenstoff, nach und nach Sauerstoff anziehen und sich in Kohlensäure und Wasser verwandeln; hierbei bleiben nur endlich die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen- und Thierkörper zurück. Die langsame Verbrennung wird bei den Metallen das Anlaufen oder Rosten der Metalle, bei den organischen Stoffen die Verwesung genannt. Die letztere ist aber durch die Gegenwart eines Ferments bedingt und für die Pflanzen- und Thierwelt selbst von der grössten Wichtigkeit, denn sie giebt in der Kohlensäure und dem Wasser die Nahrungsmittel und in den mineralischen Theilen die Hülfsmittel für die Entwicklung und Skeletbildung neuer Pflanzenkörper und durch diese eine der nothwendigsten Bedingungen für die Unterhaltung des thierischen Lebens.

Von den Oxyden, d. h. den Verbindungen des Sauerstoffes mit anderen Grundstoffen, sind Nachstehende, die nach ihrem chemischen Charakter unter einander gereihet, für den Pharmaceuten von besonderer Wichtigkeit.

Indifferente Oxyde.	Basische Oxyde.	Saure Oxyde.
von H Wasser = HO,		
„ N Stickstoffoxydul = NO,		Salpetrigsäure = NO_3,
„ „ Stickstoffoyd = NO_2,		Salpetersäure = NO_5,
„ C Kohlenoxyd = CO,		Kohlensäure = CO_2,
„ B		Borsäure = BO_3,
„ Si		Kieselsäure = SiO_3,
„ Cl		Unterchlorigsäure = ClO,
„ „		Chlorigsäure = ClO_3,
„ „		Chlorsäure = ClO_5,
„ „		Ueberchlorsäure = ClO_7,

Indifferente Oxyde.	Basische Oxyde.	Saure Oxyde.
von S		Unterschwefeligsäure = SO,
„ „		Schwefeligsäure = SO_2,
„ „		Schwefelsäure = SO_3,
„ P Phosphoroxyd = P_2O,		Unterphosphorigsäure = PO,
„ „		Phosphorigsäure = PO_3,
„ „		Phosphorsäure = PO_5,
„ As Arsenoxyd = AsO,		Arsenigsäure = AsO_3,
		Arsensäure = AsO_5.
„ Sb Antimonsuboxyd = Sb_3O_4,	Antimonoxyd = SbO_3,	Antimonsäure = SbO_5,
„ Cr	Chromoxyd = Cr_2O_3,	Chromsäure = CrO_3.
„ Sn	Zinnoxydul = SnO,	*Zinnsäure = SnO_2,
„ Au	Goldoxydul = AuO,	*Goldsäure = AuO_3,
„ Pt	Platinoxydul = PtO,	*Platinsäure = PtO_2.
„ Ag	Silberoxyd = AgO	
„ Hg	Quecksilberoxydul = Hg_2O,	
„ „	Quecksilberoxyd = HgO,	
„ Bi Wismuthsuboxyd, = Bi_2O,	Wismuthoxyd = Bi_2O_3,	Wismuthsäure = Bi_2O_5,
„ Pb Bleisuboxyd = Pb_2O,	Bleioxyd = PbO,	Bleisuperoxyd = PbO_2,
	Bleisesquioxydul = Pb_3O_4 = $2PbO$, PbO_2,	
„ Zn Zinksuboxyd = Zn_2O,	*Zinkoxyd = ZnO,	
„	Kadmiumoxyd = CdO,	
„ Cu Kupfersuperoxyd = CuO_2,	Kupferoxydul = Cu_2O,	
„ „	Kupferoxyd = CuO,	Kupfersäure ?
„ Co Kobaltoxyd = Co_2O_3,	Kobaltoxydul = CoO,	Kobaltsäure = CoO_2,
„ Ni Nickeloxyd = Ni_2O_3,	Nickeloxydul = NiO,	
„ Fe Eisensuboxydul = Fe_4O,	Eisenoxydul = FeO,	
	Eisenoxyd = Fe_2O_3,	Eisensäure = FeO_3,
„ Mn Mangansuperoxyd = MnO_2,	Manganoxydul = MnO,	Mangansäure = MnO_3,
		Uebermangansäure = Mn_2O_7,
„ Al	*Alaunerde = Al_2O_3,	
„ Mg	Talkerde = MgO,	
„ Ca	Kalkerde = CaO,	
„ Ba Baryumsuperoxyd = BaO_2,	Baryterde = BaO,	
„ K	Kali = KO,	
„ Na	Natron = NaO,	
„ Am	Ammoniumoxyd = AmO.	

Anmerk. Die mit * bezeichneten Oxyde können sowohl die Rolle einer Säure wie die einer Basis spielen.

Das Sauerstoffgas kann, wie bereits oben angegeben, als Wiederbelebungsmittel für Erstickte, Ertrunkene u. s. w., aber nur mit grosser Vorsicht angewendet werden. Auch wird ein mittels der Luftpumpe stark mit Sauerstoffgas geschwängertes destillirtes Wasser, *Aqua oxygenata*, als Heilmittel angewendet. In die Flamme des Weingeistes eingeblasen verstärkt es deren Heizkraft ungemein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0235-7

Wasserstoff.

Hydrogenium. H = 1,0 oder 12,5.

Der Wasserstoff findet sich nie frei (oder nur in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft), sondern stets mit anderen Körpern verbunden und zwar in der grössten Menge mit Sauerstoff im Wasser, ferner mit Stickstoff im Ammoniak, mit Kohlenstoff in dem feurigen Schwaden der Steinkohlenflötze, in der Sumpfluft, im Steinöl und Bergtalg, mit Schwefel im Schwefelwasserstoff und mit Kohlenstoff und Sauerstoff oder Stickstoff (oder beiden zugleich) in allen organischen Körpern. Man gewinnt ihn gewöhnlich aus der billigsten Quelle, aus dem Wasser, auch mitunter aus Wasserstoffsäuren.

Früherhin stellte man gewöhnlich das Wasserstoffgas dadurch dar, dass man über in einer eisernen oder irdenen Röhre befindliche und von aussen bis zum Glühen erhitzte eiserne Nägel (auch Eisendraht) die Dämpfe von kochendem Wasser, welche aus einer an dem einen Ende der Röhre luftdicht angesetzten Retorte entwickelt wurden, streichen liess und das dabei auftretende Wasserstoffgas ($HO + Fe = FeO + H$) mittelst einer an dem anderen Ende angesetzten Gasleitungsröhre nach den mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestürzten Gefässen leitete. Man hat hierbei, so wie überhaupt bei irgend einer Entwicklung von Wasserstoffgas (oder einer anderen brennbaren Gasart) darauf zu sehen, dass vor Aufsammlung desselben fürerst alle atmosphärische Luft des Entwicklungsgefässes ausgetrieben wird. Man erkennt diese Beseitigung leicht dadurch, dass man in einer etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Zoll weiten und 4—6 Zoll langen, an der einen Seite zugeschmolzenen oder mit einem Kork verschlossenen Glasröhre, die mit Wasser angefüllt und darin umgestürzt ist, das auftretende Wasserstoffgas ansammelt und sie damit erfüllt, worauf man sie mit der Oeffnung nach unten aus dem Sperrwasser nimmt und dieser einen brennenden Körper nähert; entzündet sich das Wasserstoffgas ohne Geräusch, so ist es als rein zu betrachten, während es noch atmosphärische Luft enthält, wenn die Entzündung unter einem stärkeren oder schwächeren Knall stattfindet. Ist letzteres der Fall, so muss so lange das Wasserstoffgas als unrein beseitigt werden, als noch eine verpuffende Entzündung stattfindet, die, wenn sie bei grösseren Mengen in verschlossenen Gefässen stattfindet, diese zertrümmert, wodurch der Experimentator sehr beschädigt werden kann.

Obgleich die eben angeführte Darstellungsweise des Wasserstoffgases als die einfachste erscheint, so ist sie doch unpraktisch und zu umständlich, indem dabei ein schweres, zum Theil gekohltes Wasserstoffgas erhalten wird und die Operation längere Zeit beansprucht. Am zweckmässigsten wird verfahren, wenn man die Darstellung dieses Gases auf nassem Wege vornimmt, indem man in einem passenden Glasgefäss, z. B. in einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, in deren einen Oeffnung ein langröhriger Trichter und in der anderen Oeffnung aber eine passend gebogene Gasleitungsröhre luftdicht eingesetzt sind, grobe Eisenfeile, Eisendraht u. s. w. oder zerstückeltes Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergiesst und das hierbei auftretende Wasserstoffgas, nachdem man sich auf die oben angegebene Weise von der Abwesenheit der atmosphärischen Luft überzeugt hat, in mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestürzten Gefässen aufsammelt. Wendet man Schwefelsäure zur Entwicklung des Wasserstoffgases an, so findet die Abscheidung desselben auf Kosten des Wassers statt, indem durch die Gegenwart der Säure das Eisen

oder Zink bestimmt wird, aus dem vorhandenen Wasser Sauerstoff anzuziehen, um dem Bestreben dieser Sauerstoffsäure, sich mit einer Sauerstoffbasis zu verbinden, zu genügen. Der Vorgang lässt sich einfach durch die Formel Fe oder $Zn + SO_3, HO = H + FeO$ oder ZnO, SO_3 versinnlichen. Wirkt hingegen Salzsäure auf das Eisen oder Zink, so findet die Wasserstoffentwicklung auf Kosten dieser Säure statt, indem deren Chlor von dem Metall angezogen wird; denn Fe oder $Zn + ClH = FeCl$ oder $ZnCl + H$. In beiden Fällen muss aber die Säure mit der 4 bis 6fachen Menge Wasser vermischt werden, damit keine zu energische Reaction und zu starke, mit Aufschäumen und Ueberspritzen verbundene Gasentwicklung stattfindet. Nach der Entwicklung der erforderlichen Quantität Wasserstoffgas und der Sättigung der Säuren erhält man in dem Rückstand, je nachdem Schwefelsäure oder Salzsäure und Eisen oder Zink verwendet worden ist, schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd oder Eisenchlorür oder Chlorzink, welche nach der an betreffenden Orten angegebenen Weise benutzt werden können. Will man lange Zeit hindurch Wasserstoffgas und grosse Mengen desselben darstellen, so bedient man sich der beim Schwefelwasserstoff angegebenen Abänderung des Apparates und Verfahrens.

Aber auch das auf diese Weise dargestellte Wasserstoffgas ist, wenn man nicht vollkommen gereinigte Säuren und Metalle angewendet hat, nicht als rein zu betrachten, denn es enthält aus den Verunreinigungen der Materialien gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Selen oder Arsen. Um es von diesen zu reinigen, muss man das auftretende Wasserstoffgas durch eine Auflösung von Aetzkali in starkem Weingeist strömen lassen, wodurch jene Verunreinigungen beseitigt werden, indem sie sich unter Zersetzung in der weingeistigen Kalilösung auflösen. Man verbindet zu dem Zweck das Entwicklungsgefäss für das Wasserstoffgas durch eine zweischenklig gebogene Glasröhre luftdicht mit einer anderen Woulff'schen Flasche, in welcher sich die Kalilösung befindet, und setzt in die zweite Oeffnung derselben die Gasleitungsröhre, welche das gereinigte und von atmosphärischer Luft freie Wasserstoffgas nach den Aufsammlungsgefässen führt.

Am reinsten erhält man das Wasserstoffgas bei der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom. Führt man die beiden, durch Platindrähte verlängerten Pole einer galvanischen Säule jeden für sich in ein Glasgefäss mit Wasser, welches etwas Kochsalz gelöst enthält, und stürzt beide Gefässe in einem anderen weiteren, mit Wasser gefüllten Gefäss um, so entwickelt sich in dem einen Gefäss reines Wasserstoffgas, in dem anderen reines Sauerstoffgas und zwar 2 Raumtheile des ersteren gegen 1 Raumtheil des letzteren. Will man hingegen nur Wasserstoffgas auf elektrischem Wege darstellen, so kann man dieses ohne einen complicirten Apparat dadurch gewinnen, dass man in einer weiten Schale, welche mit schwach angesäuertem Wasser angefüllt ist, ein mit saurem Wasser angefülltes Platin-, Silber- oder Kupfergefäss mit der Oeffnung nach unten bringt und es dann auf der Aussenfläche mit einem Stück Zink in Berührung setzt; das so gebildete galvanische Element ist stark genug, das Wasser zu zersetzen. Da das Zink ein sehr leicht oxydirbares Metall ist, so tritt der aus dem Wasser abgeschiedene Sauerstoff an das Zink, während der Wasserstoff an dem edleren Metall auftritt und sich hier an der Innenfläche ansammelt. Da aber das hier auftretende Wasserstoffgas nur mit Schwierigkeit nach einem anderen passenden Gefäss übergeführt werden kann, so bedient man sich zweckmässiger einer anderen galvanischen Kette und Vorrichtung. Eine an beiden Seiten offne Glasröhre wird an der einen Seite durch eine dichte thierische Blase verschlossen, hierauf mit schwach angesäuertem Wasser angefüllt und dann die andere Seite mit einem Kork verschlossen, in welchen eine Sförmig gebogene Gasleitungsröhre und ein spiralförmig aufgewundener Kupfer- oder Platindraht so eingesetzt ist, dass er ausserhalb noch einige Zolle lang

gestreckt hervorragt und innerhalb beinahe bis an die mit Blase verschlossene Oeffnung reicht; ist die Röhre mit säurehaltigem Wasser angefüllt, so wird bei dem Einsetzen des Korkes die überschüssige Flüssigkeit durch die Gasleitungsröhre getrieben und verdrängt also die darin enthaltene atmosphärische Luft. Die so vorbereitete Röhre wird nun mit dem durch Blase verbundenen Theil nach unten in ein weiteres Gefäss, dessen Boden einige Zoll hoch mit einer Auflösung von Salmiak angefüllt ist, und neben ihr ein unten rechtwinklig gebogener und die Röhre um etwa 1 Zoll überragender Streifen Zinkblech so eingesetzt, dass der umgebogene Theil an die Blase schliesst. So wie der aus der Röhre hervorragende Kupfer- oder Platindraht um das daneben liegende, durch Feilen mit reiner metallischer Oberfläche versehene Zink gewickelt wird, ist die galvanische Kette gebildet und ihre Wirksamkeit giebt sich sogleich dadurch kund, dass der innerhalb der Röhre befindliche Draht mit kleinen, aus Wasserstoffgas bestehenden Bläschen bedeckt wird, die bald in die Höhe und durch die Gasleitungsröhre steigen, während der aus dem Wasser abgeschiedene Sauerstoff von dem Zink gebunden wird. Man hat in dieser Vorrichtung eine reiche Quelle von Wasserstoffgas, wenn es nicht auf eine rasche Darstellung desselben abgesehen ist, und erhält es chemisch rein, besonders dann, wenn das zur Füllung der Aufsammlungsgefässe und zum Sperren deren Oeffnungen dienende Wasser durch halbstündiges Kochen von aller atmosphärischen Luft und Kohlensäure befreit worden ist.

Das Wasserstoffgas ist permanent elastisch-flüssig, ohne Farbe, Geruch und Geschmack und von 0,0688 spec. Gewicht, also 16mal leichter als Sauerstoffgas und über 14 mal leichter als atmosphärische Luft; es wirkt weder auf Lackmus, noch auf Curcumä, löst sich zu $^1/_{20}$ dem Volumen nach im Wasser und ist nicht für sich, wohl aber in Verbindung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft athembar.

Das Wasserstoffgas unterhält nicht das Verbrennen, ist aber in Berührnng mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas mit sehr schwach leuchtender Flamme brennbar und entzündet sich wegen seiner ungemeinen Beweglichkeit rasch und, wenn es mit den genannten Luftarten gemischt ist, sogleich durch die ganze Masse bei Annährung eines brennenden Körpers, bei der Berührung mit schwammigem Platin oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens. Geschieht die Entzündung eines solchen Gasgemisches in einem geschlossenen Raume, so findet sie bei grösseren Quantitäten unter einem mehr oder minder heftigen Knall statt, wesshalb jenes Gemische auch Knallluft oder Knallgas genannt wird, und zerschmettert dabei, wegen der durch die hohe Hitze erzeugten Ausdehnung, oft die stärksten Gefässe. Bei der Verbrennung des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas wird hierbei das halbe Volumen oder dem Gewicht nach das Achtfache Sauerstoffgas zu Wasser gebunden. Auch der von den meisten Oxyden der schweren Metalle und von vielen Salzen gebundene Sauerstoff wird in der Hitze von dem Wasserstoffgas angezogen, wobei jene reducirt, d. h. in den metallischen Zustand zurückgeführt, letztere aber in binäre Verbindungen ihrer Radicale verwandelt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0238-4

Das Wasserstoffgas hat keine medicinische Anwendung; Sänger sollen sich desselben bedienen, um den Ton der Stimme zu erhöhen und angenehmer zu machen, jedoch verursacht es leicht Schläfrigkeit und mehr als einige Secunden eingeathmet Scheintod. Am verbreitetsten ist seine Anwendung bei den Döbereiner'schen Platin- (und den Lichtenberg'schen elektrischen) Feuerzeugen, ferner zur Füllung der Luftballons, sonst auch noch zur Erzeugung der höchsten Hitzgrade in dem Newmann'schen Knallgasgebläse, zu eudiometrischen Untersuchungen, mikrochemischen Reductionsprocessen und anderen wissenschaftlichen Arbeiten.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Wasserstoff verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff; unmittelbar durch Verbrennen des ersteren entsteht das Wasserstoffoxyd = HO, welches unter gewissen Umständen noch so viel Sauerstoff aufnehmen kann, als es bereits enthält, und in Wasserstoffsuperoxyd = HO_2 übergeht.

Wasserstoffoxyd oder Wasser.

Aqua = HO oder Aq = 9,0.

Das Wasser erzeugt sich nicht allein beim Verbrennen des Wasserstoffes, sondern auch bei dem aller brennbaren wasserstoffhaltigen Körper in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, und bei der Einwirkung von Wasserstoff auf die meisten sauerstoffhaltigen Körper in der Hitze. Es findet sich auf unseren Planeten dunstförmig in der atmosphärischen Luft und in manchen vulkanischen Auswürflingen, tropfbar flüssig in Quellen, Bächen, Flüssen, Seen u. s. w. und in den Pflanzen- und Thiersäften und fest als Eis in den Polargegenden, auf hohen Gebirgsregionen und in den höchsten Wolkenschichten (in den sogenannten Federwölkchen), so wie auch als Hydrat- und Krystallwasser in vielen Fossilien und Salzen.

Das reine Wasser ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack und hat bei + 4° C. seine grösste Dichtigkeit; bei dieser Temperatur wiegt ein Rheinl. Duodec. Kubikzoll 288 Gran Nürnb. Med. Gew., bei 18¾° C. ein Preuss. Kubikfuss 66 Preuss. Pfund und 1 Kubikzoll 1²/₉ Loth alten Gewichtes. Unter + 4° dehnt sich das Wasser aus und bei 0 bis 10° verwandelt es sich in Eis, dessen spec. Gewicht, das des Wassers von + 4° = 1,0 angenommen, 0,92 bis 0,91, im luftfreien Zustand aber 0,94 ist. Aufwärts dehnt es sich von + 4 bis 9° C. gleichmässig, von da an aber ungleichmässig, aber im Ganzen nur sehr wenig aus, da 1000 Raumtheile Wasser von 0° auf 100° C. erhitzt 1012 Raumtheile geben (durch diese Erscheinung wird es erklärlich, wesshalb in Gefässen eingeschlossenes oder zwischen Gesteinen eingedrungenes Wasser beim Gefrieren jene zersprengt und diese zer-

kleinert und beim Erhitzen ähnliche Erscheinungen veranlasst). Beim Erhitzen entlässt das Wasser anfangs die eingeschluckte atmosphärische Luft und Kohlensäure und verwandelt sich, zuerst an den am meisten erhitzten Stellen in Dampf, welcher in Form von Bläschen in die Höhe steigt, aber sich wieder in den oberen Theilen des Wassers verdichtet und dabei einen eigenthümlichen singenden Ton giebt, bis endlich das ganze Wasser bis auf 100° erhitzt ist, wo bei einem Luftdruck von 28 Zoll Quecksilbersäule im Barometer die Dampfbläschen unverdichtet durch die ganze Wasserschicht steigen, auf der Oberfläche zerplatzen und eine wallende Bewegung veranlassen, die man das Sieden nennt. Die Temperatur des Siedens ist aber abhängig von dem Luftdruck und sie liegt um so höher, je stärker dieser, und um so niedriger, je schwächer dieser ist, so dass bei gänzlich beseitigtem Luftdruck das Wasser bei jeder Temperatur über dem Gefrierpunkt siedet, wenn der darüber befindliche leere Raum um etwas Weniges unter die Temperatur des Wassers selbst abgekühlt wird.

Beim fortgesetzten Erhitzen des Wassers und des darüber befindlichen Raumes verwandelt sich dasselbe vollständig in Wasserdampf, welcher nahe das 1700fache Volumen des Wassers einnimmt und so viel Wärme gebunden enthält, dass er nahe die $5\frac{1}{3}$fache Gewichtsmenge Wasser von 0° bis 100° erhitzt. Kommt der Wasserdampf mit kälteren festen Gegenständen in Berührung, so entlässt er an diese die Wärme und verdichtet sich erst zu Dunstbläschen, die bei noch grösserer Abkühlung in tropfbar flüssiges Wasser verwandelt werden.

Aber auch bei jeder unter dem Siedepunkt liegenden Temperatur hat das Wasser und selbst das Eis von — 10° die Eigenschaft, an der atmosphärischen Luft zu verdampfen und nach und nach zu verschwinden, eine Eigenschaft, die abhängig ist von der Fähigkeit der atmosphärischen Luft (wie überhaupt jeder Gasart), sich mit Wasserdampf zu schwängern und zwar um so mehr, je wärmer die Luft (oder Gasart) selbst ist. Kommt dieser von der Luft aufgenommene Wasserdampf in kältere Luftströmungen, so verdichtet er sich zu Dunstbläschen, welche in grosse Massen vereinigt den Nebel bilden. Sind die über ihm befindlichen Luftschichten kälter, so steigt er dahin und vereinigt sich hier zu Wolken, deren einzelne Dunstblasen aus mit Wasserhüllen umgebenen Luftkugeln bestehen. Ist hier die Abkühlung sehr stark, so vereinigen sich diese Dunstblasen je nach der Temperatur zu herabfallenden Regentropfen oder Schneekrystallen, bei sehr plötzlicher Abkühlung auch zu Eiskugeln. Ist hingegen der unter dem Nebel befindliche Theil der Erdoberfläche kälter als die Regionen des Nebels, so schlagen sich dessen Dunstbläschen an den

kälteren Gegenständen als Thau, bei sehr niedriger Temperatur auch als Reif nieder.

Das Wasser hat die Eigenschaft. eine sehr grosse Zahl von luftförmigen (flüssigen) und festen Körpern so in sich aufzunehmen, dass diese ihre ursprüngliche Form verlieren und selbst flüssig werden. Diese Eigenschaft des Wassers heisst sein Löslichkeitsvermögen und der Grad desselben selbst ist in den meisten Fällen von der Temperatur abhängig, indem luftförmige Körper in so grösserer Menge von dem Wasser gelöst werden, je niedriger dessen Temperatur ist, feste Körper in der Regel aber um so mehr in Wasser löslich sind, je mehr dasselbe erwärmt ist. Der Ueberschuss der gelösten Körper wird bei den Luftarten durch das Steigen, bei den festen aber durch das Fallen der Temperatur wieder abgeschieden. Haben letztere die Eigenschaft, beim Uebergang in die feste Form eine bestimmte (krystallinische) Gestalt anzunehmen, so bilden sie diese beim Abkühlen ihrer Lösungen um so regelmässiger aus, sie bilden um so deutlichere Krystalle, je langsamer und je ruhiger die Abkühlung stattfindet. Auch die Lösungen flüssiger Körper sind durch den Einfluss der Wärme wieder trennbar, indem die gelösten Körper stets einen von dem Siedpunkt des Wassers verschiedenen Kochpunkt haben und, je nachdem nun dieser höher oder niedriger als der des Wassers ist, beim Erhitzen entweder Wasserdämpfe oder die Dämpfe des gelösten Körpers zuerst geben.

Da alles in der Natur vorkommende Wasser auch mit andern Körpern in Berührung ist, so enthält dasselbe stets lösliche Körper beigemengt. Von der Natur derselben und der Menge, welche das Wasser enthält, erhält dasselbe verschiedene Eigenschaften, wodurch dasselbe entweder für gewisse Zwecke brauchbar oder für andere unbrauchbar wird. Man kann die natürlichen Wässer in drei Haupteintheilungen bringen, die wiederum in mehrere Unterabtheilungen zerfallen und sich auf folgende Weise ordnen lassen:

1. Gemeines Wasser; hierher gehören:

a) Das Regen- und Schneewasser; diese sind als das reinste Naturwasser zu betrachten, wenn sie bei ruhiger Witterung eine halbe Stunde nach beginnendem Regen- oder Schneewetter aufgesammelt werden, indem dann die in der Luft enthaltenen staubigen Theile bereits niedergerissen worden sind. Das fallende Wasser enthält nur atmosphärische Luft und Kohlensäure gelöst, von denen es nöthigen Falles durch ein halbstündiges Aufkochen befreit werden kann. Gewitterwasser enthält bei häufigen Blitzschlägen salpetersaures Ammoniak in geringer Menge.

b) Das Flusswasser; dieses entsteht durch die Vereinigung von Quellwasser, enthält also deren Bestandtheile, aber gewöhnlich in weit geringerer Menge, da es zum Theil durch vielfache Berührung mit rauhen Körpern jene entweichen oder fallen lässt. Da, wo in der Nähe Färbereien, Salinen und son-

stige Fabrikanlagen befindlich sind, oder wo Grubenwässer zu Tage kommen, kann das Flusswasser sehr verunreinigt sein und völlig unbrauchbar werden.

c) Das Quellwasser enthält gewöhnlich kohlensaure und schwefelsaure Salze, mitunter auch Chloride gelöst und in einigen findet sich auch Kieselerde.

d) Das Brunnenwasser ist Quellwasser, welches aber durch längeres Stehen an einem und demselben Ort noch mehr Beimengungen enthält, wenn die Natur des Bodens ihm lösliche Körper darbietet.

e) Das Teich- und Landseenwasser, das Moor- und Sumpfwasser ist gewöhnlich sehr unrein und häufig durch faulende organische Substanzen von unangenehmem Geruch und Geschmack.

Das gemeine Wasser wird auch nach den Eigenschaften, beim Kochen keinen oder einen Absatz zu geben, mit Seifenlösung keine oder eine käsige Gerinnung zu bilden und das Weichkochen der Hülsenfrüchte zu gewähren oder zu verhindern, in weiches und in hartes Wasser unterschieden.

2) Salziges Wasser; hierher gehören:

a) Das Soolwasser, das mehr oder minder grosse Mengen von Kochsalz und andern Chloriden und verschiedenen Salzen enthält und entweder nach stattgefundener Gradirung (Verdunstung des Wassers auf sog. Gradirwerken an der Luft) oder sogleich auf Kochsalz versotten wird.

b) Das Meerwasser und das Wasser der salzigen Seen und der Salzflüsse enthält ebenfalls Kochsalz, ferner Chlorkalium, Chlormagnium, Brommagnium, Iodnatrium, schwefelsauren und kohlensauren Kalk, kohlensaure Kalkerde und Spuren von organischen Substanzen.

Die salzhaltigen Wässer sind für die meisten Zwecke, zum Trinken und selbst zum Waschen unbrauchbar.

3. Mineralisches Wasser. Wasser dieser Art enthält gewöhnlich von einem oder mehreren der es durchströmenden Bodenbestandtheile so viel aufgelöst, dass es einen besonderen Geschmack oder Geruch erhält. Nach dem Vorwalten eines Bestandtheiles unterscheidet man:

a) Säuerlinge, die so reich an Kohlensäure sind, dass sie diese bei dem gewöhnlichen Luftdruck nicht zurückhalten können und desshalb in der Quelle oder aus dieser vorsichtig auf Flaschen gefüllt beim Aussgiessen Kohlensäure aushauchen.

b) Eisenwässer; diese enthalten Eisenoxydul an Schwefelsäure gebunden, gewöhnlich aber in Kohlensäure gelöst, wesshalb sie meist auch wie die Säuerlinge Kohlensäure entwickeln.

c) Schwefelwässer; enthalten Schwefelwasserstoff oder lösliche Schwefelmetalle und werden in heisse Schwefelwässer, welche aus der Tiefe der Erde zu Tage kommen, und in kalte Schwefelwässer unterschieden; letztere entstehen aus Wasser, das schwefelsauren Kalk enthält, beim Sickern durch moorigen Boden.

d) Salinische Wässer; diese sind salzhaltige Wässer, die in ihrer Zusammensetzung den Soolquellen ähnlich oder ganz gleich sind.

Die mineralischen Wässer werden sehr häufig als Heilmittel zum innerlichen Gebrauch und zu Bädern benutzt (jetzt auch meist künstlich nachgemacht) und heissen dann Heilquellen oder Gesundbrunnen. Die sogen. Thermen sind ebenfalls Heilquellen, unterscheiden sich aber von diesen durch die ihnen eigenthümliche hohe Temperatur.

Zu pharmaceutischen und chemischen Zwecken muss man reines Wasser verwenden; die Pharmac. boruss. führt für *Aqua communis* an: „man nehme Brunnen wasser, Flusswasser oder Regenwasser, wie es eben am reinsten zu haben ist.“ gestattet also auch die Verwendung eines sehr harten Wassers, während in der österreich. Pharmakopöe das gemeine Wasser gar nicht aufgeführt ist. Das destillirte Wasser, *Aqua destillata*,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0242-5

wird nach beiden Pharmakopöen gewonnen, dass man gemeines Wasser (in einer zu $^4/_5$ oder $^3/_4$ davon angefüllten Blase von verzinntem Kupfer mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn) vorsichtig erhitzt und das (im Kühlapparat sich verdichtende) abtröpfelnde Destillat anfangs zu $^1/_{12}$ beseitigt und hierauf so lange als reines Wasser aufsammelt, bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ des Blaseninhalts übergegangen ist. Durch die Beseitigung der ersten Antheile des abdestillirenden Wassers werden die luftförmigen Beimengungen und im Kühlapparat enthaltene staubige Theile entfernt; durch die nicht vollständige Abdestillirung des Wassers soll dessen Aufspritzen oder das Verkohlen organischer Materien und dadurch neu veranlasste Verunreinigung des überdestillirenden Wassers verhindert werden.

Für manche häusliche und gewerbliche Zwecke kann unreines Wasser von einigen Beimengungen auf eine schnellere Weise gereinigt werden. Ist das Wasser hauptsächlich mit kohlensaurer Kalkerde oder Magnesia verunreinigt, so kann man diese, da sie nur durch die Gegenwart von Kohlensäure gelöst sind, vollständig dadurch entfernen, dass man das Wasser $^1/_2$ bis 1 Stunde hindurch im Kochen erhält, wobei die Kohlensäure entweicht und jene beiden Salze als unlöslich abgeschieden werden. Enthält das Wasser hingegen schwefelsaure Kalkerde oder Magnesia, so können diese Basen durch Kochen mit Soda (auf 1 Oxhoft Wasser $^1/_2$ bis 1 Loth) niedergeschlagen werden. In beiden Fällen setzen sich beim Abkühlen die abgeschiedenen kohlensauren Salze rasch ab und das Wasser kann hell von ihnen abgegossen werden.

Will man übelriechendes Wasser aus moorigen Gegenden, aus Torf- oder Braunkohlenlagern, aus Flüssen oder Teichen zum Trinken und zur Bereitung von Speisen brauchbar machen, so muss man es mit frisch ausgeglühten und abgekühlten Holzkohlen behandeln. Dieses geschieht am zweckmässigsten in dem sogenannten Filtrirapparat, welcher aus einem nach unten konisch verlaufenden Gefäss von Holz oder gebrannter Thonwaare besteht und am Boden mit einem einige Zoll nach innen sich hebenden Schlauch versehen ist, über welchen ein blumentopfähnliches Geschirr gestürzt wird. Man füllt das Gefäss lagenweise mit reinen Sand- und Kohlenstücken und schliesst mit einer Sandlage, worauf das Gefäss in ein kleineres, aber weiteres, mit einem Hahn versehenes gesetzt und das zu reinigende Wasser oben aufgegossen wird. Dieses durchsickert die verschiedenen Lagen, entlässt an den Sand die trüben, aufgeschwemmten Beimengungen und an die Kohle die farbigen, riechenden und schmeckenden Stoffe und läuft endlich durch den Schlauch nach dem unteren Gefäss als vollkommen geruch-, geschmack- und farblos ab. In der neuesten Zeit werden aus sogen. plastischer Kohle Vorrichtungen zur Entfernung von riechenden, schmeckenden und farbigen Stoffen aus Wasser angefertigt, die wie für alle Haushaltungen auch für die pharmaceutischen Laboratorien zu empfehlen sind.

Da jetzt in den Apotheken meist Dampfapparate zum Verdampfen und zu anderen durch Wärme auszuführenden Operationen in Anwendung sind, so lässt sich aus diesen so viel destillirtes Wasser nebenbei gewinnen, dass alle pharmaceutischen, Wasser in Anspruch nehmende Arbeiten damit ausgeführt werden können.

Das Wasser verhält sich chemisch ganz indifferent, verbindet sich aber mit gewissen Körpern in bestimmten Verhältnissen, wie z. B. mit Säuren, Basen und Salzen, und bedingt sogar die Existenz mancher Verbindungen, wie z. B. die Salpetersäure und Oxalsäure gar nicht ohne Wasser bestehen können, sondern mit der Beseitigung desselben in ihre Elemente oder andere Verbindungen zerfallen. Man nennt dasjenige Wasser, welches an eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0243-1

Säure oder Basis gebunden gleichsam die Stelle einer Basis oder Säure vertritt, Hydratwasser und derartige Verbindungen Hydrate. Geht das Hydratwasser einer Säure bei der Verbindung mit Basen in das sich bildende Salz mit über und lässt es sich aus diesem noch nicht bei 100° austreiben, so heisst es Halbydratwasser. Das Hydratwasser bedingt bei den schweren Metalloxyden meist eine besondere Farbe; so ist Kupferoxyd schwarz und als Hydrat blau, Bleioxyd gelb und als Hydrat weiss, Eisenoxyd roth und sein Hydrat gelb.

Manche binäre Verbindungen und viele Salze nehmen beim Festwerden aus ihren Lösungen in Wasser auch eine Quantität von diesem auf, durch welches die besondere Krystallform bedingt wird, das aber beim Erwärmen auf 100°, mitunter auch schon bei einer weit niedrigern Temperatur wieder entweicht und die damit verbunden gewesenen Körper häufig als ein Pulver hinterlässt. Dieses die Form (und oft auch die Farbe) bedingende Wasser heisst das Krystallwasser und der Act seiner Entweichung und das Zerfallen zu Pulver das Verwittern. Das Krystallwasser ist verschieden von dem Decrepitationswasser, welches manche Fossilien bereits enthalten und einige Salze beim Krystallisiren nur zwischen die Krystallflächen aufnehmen. Es hat die Bezeichnung daher, weil derartige Körper beim Erhitzen durch die Bildung der Wasserdämpfe unter Zerknittern zu kleineren Stücken zerspringen.

Das Wasser bedingt durch sein Löslichkeitsvermögen eine grosse Anzahl von chemischen Erscheinungen, von Verbindungen oder Zersetzungen, die ohne seine Gegenwart nicht auftreten könnten; in einigen Fällen findet aber die chemische Action selbst auf Kosten des Wassers statt, wie dieses z. B. der Fall bei der Abscheidung des Wasserstoffes aus Wasser unter Gegenwart von Schwefelsäure und Zink.

Für das Leben der Pflanzen und Thiere spielt das Wasser ebenfalls eine höchst wichtige Rolle; es durchdringt alle Theile derselben, bringt sie in diejenige wechselseitige Berührung und ermöglicht die chemische Wechselwirkung, welche für die mit dem Lebensact innig zusammenhängende chemischen Processe nothwendig ist. Es führt den Pflanzen aus dem Boden die mineralischen Theile im gelösten, also im beweglichsten und desshalb am schnellsten zu verwendenden Zustand zu und liefert zugleich in seinem Wasserstoff die Bedingung zur Bildung der organischen Substanzen.

Die Anwendung des Wassers ist in der Pharmacie so ausgdehnt, wie nur in irgend einem anderen Industriezweig, denn es dient als solches selbst kalt oder heiss zum Lösen oder Ausziehen der verschiedenartigsten Natur-

körper, zum Waschen und Reinigen, zum Erhitzen (im Wasser- und Dampfbad) u. s. w.

Die Prüfung des destillirten Wassers ist im Ganzen sehr einfach: es muss ein Tropfen auf einem Uhrglas erwärmt, vollständig verdampfen, ohne dass nur irgend etwas Wahrnehmbares zurückbleibt. Bleibt jedoch ein Rückstand, so untersucht man das Wasser mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure oder vielmehr auf gelöste Chlormetalle, mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und, nach der Entfernung des hierdurch etwa entstandenen Niederschlages, mit basischem phosphorsaurem Ammoniak auf Talkerde, mit Gallustinctur auf Eisen und mit Schwefelwasserstoff auf Kupfer, Zinn und Blei. Will man auch atmosphärische Luft (welche merkwürdiger Weise in dem Wasser reicher an Sauerstoffgas ist) und Kohlensäure im Wasser nachweisen, so vermischt man eine Probe mit einer farblosen Indigküpe, welche durch vorhandenen Sauerstoff eine blaue Trübung veranlasst, und eine andere Probe mit einem Tropfen Kalkwasser, das bei Gegenwart von freier Kohlensäure eine beim Umschütteln wieder verschwindende, bei gebundener Kohlensäure aber eine beständige Trübung veranlasst.

Das Wasserstoffsuperoxyd ($=HO_2$) wird durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Baryumsuperoxydes mit Schwefelsäure, mehrmalige Wiederholung dieser Zersetzung in demselben Wasser und endliches Verdampfen der hell abgegossenen Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure als eine etwas dickliche Flüssigkeit erhalten, welche aber den Sauerstoff so locker gebunden enthält, dass sie denselben bei der blossen Berührung mit den meisten unorganischen Körpern, mit thierischen Geweben und Organen als Gas entlässt. Medicinisch kennt man seine Wirkungen noch nicht.

Stickstoff.

Nitrogenium . $N = 14{,}0$ oder $175{,}0$.

Der Stickstoff findet sich in der grössten Menge und zwar in seinem einfachsten Zustand, als Gas, in der atmosphärischen Luft, mit Sauerstoff verbunden in der Salpetersäure, mit Wasserstoff im Ammoniak und mit Kohlenstoff und Wasserstoff (in vielen Fällen zugleich mit Sauerstoff) in vielen Pflanzen- und Thierkörpern. Er lässt sich sowohl aus der atmosphärischen Luft, als auch aus vielen seiner Verbindungen abscheiden.

Aus der atmosphärischen Luft gewinnt man das Stickstoffgas, jedoch noch mit etwas Sauerstoffgas und den übrigen Beimengungen der atmosphärischen Luft vermischt dadurch, dass man diese in einem eingeschlossenen Raum, z. B. in einer gut verschlossenen Kugel oder Vorlage von dünnem Glas mit getrocknetem Phosphor bis zum Entzünden erhitzt, der fast alles Sauerstoffgas zu Phosphorsäure anzieht. Oder man vermischt die atmosphärische Luft mit $^2/_3$ ihres Raumes Wasserstoffgas und lässt (aber nur bei sehr kleinen Quantitäten, z. B. bei $^1/_2$ Kubikzoll in einem Eudiometer) den elektrischen Funken hindurchschlagen. Zweckmässiger ist es, das Gemische von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas in eine mit einer Oeffnung versehene Glocke zu bringen, hier mit Wasser abzusperren und dann in die Oeffnung eine an einem Draht hängende

Kugel aus Thon und Platinschwamm einzutauchen. Durch diese Kugel wird die Verbindung des Sauerstoffes und Wasserstoffes eingeleitet und ausgeführt; das verschwindende Gas ersetzt sich durch nachdringendes Wasser und es hinterbleibt fast reines Stickstoffgas.

Am reinsten und schnellsten erhält man das Stickstoffgas aus salpetersaurem Kali, wenn dieses mit einem leicht den Sauerstoff anziehenden Metall vermengt und erhitzt wird. Man bringt ein Gemenge von 1 Th. Salpeter mit 10 bis 15 Th. feiner Eisenfeile in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, verschliesst deren Oeffnung durch einen mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kork, erhitzt das Gemenge von dem dem Kork zunächst liegenden Theil an langsam nach hinten zu und sammelt das Stickstoffgas, welches in Folge der Anziehungskraft des Eisens zum Sauerstoff aus der Salpetersäure abgestossen wird, wie die Formel

$$5Fe + KO, NO_5 = 5FeO + KO + N$$

ergiebt, nachdem die atmosphärische Luft des Entwicklungsgefässes verdrängt worden ist, ganz auf dieselbe Weise wie das Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas auf.

Das Stickstoffgas ist permanent elastisch-flüssig, farb-, geruch- und geschmacklos und von 0,976 spec. Gewicht, also 14mal schwerer als Wasserstoffgas. Es verursacht für sich eingeathmet plötzliche Erstickung, ist aber mit Sauerstoffgas vermischt athembar. Es ist weder brennbar, noch unterhält es das Verbrennen brennbarer Körper und ist überhaupt von so indifferenter Beschaffenheit, dass es sich unmittelbar mit keinem anderen Naturkörper verbinden kann.

Wir haben von dem Stickstoffgas noch keine andere Anwendung gemacht, als dass es zur Verhinderung der Fäulniss organischer Körper, namentlich solcher, welche wir als Speisen für spätere Zeiten benutzen wollen, vorgeschlagen worden ist, und haben diesen Zweck auch bei dem Appert'schen Verfahren zur Conservirung der Nahrungsmittel im Auge. Wir athmen es fortwährend mit der atmosphärischen Luft ein und seine Naturzwecke scheinen die zu sein, eines Theiles das zum Athmen und Unterhalten von Verbrennungsvorgängen dienende Sauerstoffgas in einem gewissen Grad zu verdünnen und anderen Theiles zur Erhaltung des stetigen Gleichgewichtes für die Erde zu dienen. Nach den neuesten Beobachtungen scheint es auch für das Pflanzenleben unmittelbar aus der atmosphärischen Luft thätig zu sein.

Stickstoff und Sauerstoff.

Der Stickstoff verbindet sich nur mittelbar, aber zugleich in der grössten Menge mit Sauerstoff zu einer Säure, die wir wegen ihres Vorkommens im Salpeter Salpetersäure nennen. Aus dieser können durch theilweise Sauerstoffentziehung noch vier verschiedene Oxydationsstufen des Stickstoffes erzeugt werden. Betrachtet man diese verschiedenen Stickstoffoxyde vergleichend, so findet man, dass deren Sauerstoffgehalt stets ein Vielfaches des niedrigsten Oxydes ist und dass die Mischungsgewichte des in Verbindung befindlichen Sauerstoffes eine gleichmässig steigende Zahlenreihe bilden, nemlich:

14 Gew. Th. Stickstoff + 8 Gew. Sauerstoff = Stickstoffoxydul (NO),
14 „ „ „ „ 16 „ „ = Stickstoffoxyd (NO_2),
14 „ „ „ „ 24 „ „ = Salpeterigsäure (NO_3),
14 „ „ „ „ 32 „ „ = Untersalpeters. (NO_4),
14 „ „ „ „ 40 „ „ = Salpetersäure (NO_5).

Stickstoffsäure oder **Salpetersäure.**

Acidum nitricum . $NO_5 = 54{,}0$

Die Salpetersäure entsteht beim anhaltenden oder starken Elektrisiren feuchter atmosphärischer Luft (daher bei Gewittern in dem Regenwasser enthalten) und bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen in Berührung mit stark basischen Körpern. Sie findet sich mitunter fertig gebildet und mit Basen verbunden, wie z. B. in Südamerika als Chilesalpeter, in sehr grossen Massen und wird aus ihren Salzen durch Erhitzen mit Schwefelsäure, aber stets in Verbindung mit Wasser abgeschieden.

Die Salpetersäure wird für pharmaceutische, wie für andere chemische und technische Zwecke von verschiedener Stärke gebraucht und jetzt meist fabrikmässig dargestellt. Die *Pharm. austriac.* und *boruss.* gestatten auch für manche Fälle die Verwendung von *Acidum nitricum crudum* aus Fabriken, doch soll die Säure nach ersterer ein spec. Gewicht von 1,35, nach letzterer nur von 1,25 — 1,26 haben.

Die reine, mehr wässerige Säure wird nach der *Pharm. austriac.* aus der rohen käuflichen Salpetersäure dargestellt, indem 48 Unzen derselben über 1 Unze Salpeter in einer Glasretorte abdestillirt und das Anfangs Uebergehende so lange beseitigt wird, als es durch salpetersaures Silberoxyd noch einen Chlorgehalt anzeigt. Nun wird eine reine Vorlage angesetzt und der Inhalt der Retorte vorsichtig zur Trockne abdestillirt, das Destillat aber mit so viel destillirten Wassers vermischt, dass das Ganze ein spec. Gewicht von 1,30 zeigt oder 40% wasserfreie Salpetersäure enthält. Es wird als *Acidum nitricum concentratum purum* aufbewahrt und daraus durch Verdünnung mit dem gleichen Gewicht destillirten Wassers *Acidum nitricum dilutum purum* von 1,14 spec. Gew. und 20% Gehalt an wasserfreier Säure dargestellt.

Wird das von der östreichischen Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren zur Darstellung der reinen Salpetersäure vorsichtig ausgeführt, so erhält man auch im Kleinen ein reines Präparat und zwar billiger und mit weniger Umständen, als es durch Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure geschehen kann. Die käufliche Säure enthält nemlich gewöhnlich Beimischungen von Chlor, Salpetrigsäure, Schwefelsäure und übergespritztem Alkalisalze. Durch den Zusatz von $^1/_{32}$ Salpeter wird bei der Rectification derselben die Schwefelsäure gebunden und durch die Beseitigung der ersten Antheile des Destillates werden das weit flüchtigere Chlor und die Salpetrigsäure entfernt. Wird dann die Destillation vorsichtig fortgesetzt, so bleibt das feuerbeständige Salz in der Retorte zurück und bei guter Abkühlung der Vorlagen findet kein anderer Verlust von Säure statt, als der in dem ersten Antheil enthaltene, welcher aber für verschiedene Zwecke, z. B. zur Darstellung von Königswasser für die Lösung von Metallen u. s. w. verwendet werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0247-3

Die Verf. der Preuss. Pharmakopöe verordnen dagegen zur Darstellung von *Acidum nitricum (purum)* die Gewinnung der concentrirtesten Salpetersäure. Eine zur Hälfte davon erfüllt werdende Retorte (im Kleinen von Glas, im grösseren Massstab von Irdenzeug) wird mit einem Gemische aus gleichen Theilen gereinigten salpetersauren Kali's und roher Schwefelsäure gefüllt und (über freiem Feuer auf einem Drahtkorb oder in einem Sandbad) bei anfangs gelindem, gegen das Ende hin verstärktem Feuer so lange erhitzt, bis der Inhalt der Retorte ruhig fliesst und nichts mehr abtröpfelt. Das in gut abgekühlten Vorlagen aufgesammelte Destillat (welches auch als *Acidum nitricum concentratum* benutzt werden kann) wird so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, als in der hell gewordenen Säure dadurch noch eine Trübung veranlasst wird, das Gemische einige Tage der Ruhe überlassen, dann abgegossen und die helle Flüssigkeit aus einer Retorte mit gut abzukühlender Vorlage fast bis zur Trockne abdestillirt, das Uebergegangene aber mit destillirtem Wasser so weit verdünnt, dass das Gemische ein spec. Gewicht von 1,20 zeigt oder 27,6% wasserfreie Salpetersäure enthält.

Wie bereits erwähnt, kann die Salpetersäure nicht ohne Wasser bestehen und muss zu ihrer Existenz wenigstens $14^1/_3$ % Wasser enthalten; ist bei ihrer Bildung diese Menge Wassers nicht vorhanden, so zerfällt der Ueberschuss an wasserfreier Säure in Salpetrigsäure oder Untersalpetersäure und Sauerstoff. Zugleich hat die Salpetersäure ein sehr mächtiges Bestreben zur Verbindung mit Basen und macht bei gewöhnlicher Temperatur sogar der Schwefelsäure die Anziehung zu Basen zum Theil streitig; in der Wärme aber wird die Salpetersäure aus ihren Salzen durch die Schwefelsäure vollständig abgeschieden, weil jene weit flüchtiger als diese ist. Bei der Zersetzung des Salpeters werden auf 1 Misch. Gew. oder 101,25 Gew. Th. desselben 2 Misch. Gew. oder 2×49 Gew. Th. Schwefelsäurehydrat, in der Praxis aber, da die englische Schwefelsäure gewöhnlich etwas wasserhaltiger ist, gleiche Gewichtstheile beider verwendet und es wird unter Abstossung der Salpetersäure, welche zugleich aus dem Schwefelsäurehydrat 1 Misch. Gew. Wasser aufnimmt, saures schwefelsaures Kali gebildet, wie die Formel

$$KO, NO_5 + 2SO_3, HO = NO_5, HO + KO, HO, 2SO_3$$

ergiebt. Der Theorie nach wäre die Hälfte Schwefelsäure zur Abscheidung des Salpetersäurehydrates ausreichend, denn

$$KO, NO_5 + SO_3, HO = NO_5, HO + KO, SO_3,$$

oder in der Praxis hat sich gezeigt, dass hier die Abscheidung der Salpetersäure mit einer theilweisen Zersetzung derselben verbunden ist.

Der zweite Theil der Operation, welche in der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe zur Gewinnung der reinen Salpetersäure angeordnet ist (die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd), bezweckt die Entfernung des Chlors, indem das Silberoxyd mit diesem Chlorsilber (und Salpetersäure) giebt, das unauflöslich ist und sich abscheidet. Soll aber dabei dem Zweck entsprochen werden, so muss man darauf sehen, dass die gefällte Säure auch ganz vollständig von dem Chlorsilber befreit, also wasserhell ist, denn beim Erhitzen der Salpetersäure mit Chlorsilber findet aus diesem auch wieder eine Abscheidung von Chlor statt und das Präparat wird vom Neuen verunreinigt.

In den Fabriken wird jetzt auch häufig statt des Kalisalpeters der billigere Natron- oder Chilesalpeter verwendet und die Zersetung in gusseisernen Retorten ausgeführt. Auch im Kleinen ist die Gewinnung der Salpetersäure aus gereinigtem salpetersaurem Natron nicht unpraktisch, da man hierbei saures schwefelsaures Natron als Nebenproduct erhält, welches auf Glaubersalz verarbeitet werden kann. Da jedoch das Gemische aus salpetersaurem Natron und Schwefelsäurehydrat beim Erhitzen stark schäumt, so muss man letzterem $^1/_4$ Wasser vor der Vermischung zusetzen, was keinen Einfluss auf den Wasser-

gehalt der abzudestillirenden Salpetersäure hat, da das entstehende saure schwefelsaure Natron 3 Misch. Gew. Wasser binden kann.

Bei der Prüfung der Salpetersäure erkennt man deren Säuregehalt durch das specifische Gewicht, feuerbeständige Bestandtheile durch Verdampfen auf einem Uhrglas, Chlor nach der Verdünnung mit reinem Wasser durch salpetersaures Silberoxyd, Schwefelsäure durch Barytsalze, Iodsäure durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure an den zuletzt übergehenden Ioddämpfen und Salpetrigsäure durch die gelbliche oder röthliche Färbung.

Die wasserfreie Salpetersäure soll durch Zersetzung des trocknen salpetersauren Silberoxydes mit Chlor gewonnen werden und flüchtige, leicht zersetzbare Krystalle bilden, die nach einiger Zeit die Gefässe zersprengen.

Das Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) ist eine farblose, gewöhnlich durch den Einfluss des Lichtes mehr oder weniger gelblich gefärbte, eigenthümlich riechende, höchst sauer schmeckende und giftige Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht; es siedet bei 86° C., zieht an der Luft Wasser an und erhält dadurch einen höheren Siedpunkt, der bei etwa 45% Wassergehalt ($NO_5, 5HO$) bis auf + 123° C. steigt, bei grösserer Verdünnung aber wieder fällt. Wird das Hydrat mit Wasser vermischt, so erzeugt es Wärme, beim Vermischen mit Schnee oder Eis aber eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Selbst die verdünnte Salpetersäure färbt die Haut und überhaupt alle Pflanzen- und Thierstoffe gelb und verwandelt dieselben bei erhöheter Temperatur in neue Verbindungen von meist saurer Beschaffenheit. Auch die meisten Grundstoffe und ihre brennbaren Verbindungen werden durch die Salpetersäure oxydirt und die Mehrzahl derselben in einem Ueberschuss der Säure gelöst.

Die salpetersauren Salze, *Nitrates*, sind fast durchgehends in Wasser leicht löslich und enthalten im neutralen Zustand auf 5 Aequiv. Sauerstoff der Säure 1 Aequiv. Sauerstoff der Basis, sind also nach der Formel NO_5, MeO zusammengesetzt. Ihre Säure wird durch kein Reagens gefällt und sie lassen sich mittelbar nur dadurch erkennen, dass sie mit glühenden brennbaren Körpern verpuffen, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe ausgeben und eine erwärmte schwefelsaure Indiglösung gelb färben. Beim Erhitzen für sich geben sie mit Stickstoffgas und Salpetrigsäure vermengtes Sauerstoffgas aus und hinterlassen die reine Basis, bei den Salzen der edlen Metalloxyde aber reines Metall.

Die Salpetersäure wird innerlich im sehr verdünnten Zustand bei fauligem und nervösem Fieber und äusserlich bei manchen Hautkrankheiten, so wie auch zu Räucherungen für die Zerstörung von Contagien und als Schutzmittel bei Epidemien benutzt. Ausserdem dient sie als Oxydations- und Auflösungsmittel für verschiedene nichtmetallische Stoffe, wie z. B. für Phosphor, viele Metalle und deren brennbare Verbindungen, z. B. für Schwefelmetalle, zum Reinigen des Goldes und Platins von Silber und anderen Metallen, wesshalb

sie auch Scheidewasser heisst, zum Aetzen beim Kupfer- und Steindruck, zum Gelbfärben der Seide, Federn und anderer organischen Stoffe, zur Darstellung der Oxalsäure u. s. w. und zu verschiedenen anderen Zwecken.

Untersalpetersäure.

Acidum subnitricum . $NO_4 = 46{,}0$.

Diese Säure ist bei — 20° C. farblos, bei — 10° fast farblos, bei 0 bis + 10° blassgelb, bei +15 — 27° C. pomeranzengelb bis roth, siedet bei 25° und verwandelt sich in einen dunkel gelbrothen, eigenthümlich süss riechenden, sauer schmeckenden und reagirenden, die thierischen Stoffe gelb färbenden Dampf. Durch höhere Erwärmung oder Vermischen mit Wasser zerfällt sie in farblose Salpetersäure und Salpetrigsäure ($2NO_4 = NO_5 + NO_3$, wesshalb sie auch als salpetrigsaure Salpetersäure betrachtet wird) oder in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas ($3NO_4 = 2NO_5 + NO_2$). Sie macht einen Bestandtheil der rauchenden Salpetersäure aus.

Das *Acidum nitricum fumans* der Preuss. Pharmakopöe wird auf die Weise bereitet, dass man in einer zur Hälfte davon erfüllt werdenden Retorte vier Pfund gereinigten und gestossenen Salpeters mit zwei Pfund roher concentrirter Schwefelsäure übergiesst, an den Hals der Retorte eine Vorlage und zwischen den beiden Hälsen zur Entweichung der auftretenden Gasarten eine etwa zwei Linien weite Glasröhre bringt, die Fugen mit einem Kitt aus Leinsamenmehl und Wasser verschliesst und nun bei vollständiger Abkühlung der Vorlage den Retorteninhalt anfänglich bei gelindem, später bei sehr verstärktem Feuer erhitzt, bis Nichts mehr übergeht.

Bei diesen Verhältnissen zwischen Salpeter und Schwefelsäure bildet sich anfangs ebenfalls saures schwefelsaures Kali, aber dieses entlässt etwas Wasser, wesshalb bei dem späteren Austreiben der Salpetersäure durch verstärktes Feuer diese nicht mehr die vollständige Menge des zu ihrer Existenz erforderlichen Wassers vorfindet und daher ihr Ueberschuss in Salpetrigsäure und Sauerstoff zerfällt; erstere löst sich zum grossen Theil in dem übergehenden Salpetersäurehydrat.

Die rauchende Salpetersäure hat eine orangegelbe Farbe, stösst an der Luft einen rothen, erstickenden, sehr ätzenden Dampf aus, ist von 1,520 bis 1,525 spec. Gew., wird bei — 15° farblos, färbt sich beim Vermischen mit wenig Wasser grün und wird durch mehr Wasser farblos, siedet bei 40 bis 50° und entlässt beim andauernden Erhitzen alle Salpetrigsäure in dicken rothen Dämpfen, während farbloses Salpetersäurehydrat hinterbleibt.

Die rauchende Salpetersäure wird pharmaceutisch nur zur Darstellung des salpetrigsauren Aetherweingeistes verwendet; sonst benutzt man sie auch mitunter als Aetzmittel und als höchst kräftiges Oxydationsmittel. Sie soll möglichst frei von Chlor sein und darf keine feuerbeständigen Stoffe oder Schwefelsäure enthalten.

Stickstoffoxydgas ($=NO_2$) entsteht bei der Einwirkung leicht oxydirbarer Körper auf Salpetersäure, z. B. wenn in dieser Kupfer gelöst wird, auf Kosten eines Theiles Salpetersäure, indem

diese $^3/_5$ des Sauerstoffes an das Kupfer abgiebt und der unzersetzte Theil der Salpetersäure sich mit dem gebildeten Kupferoxyd verbindet

$$3\,Cu + 4NO_5 = 3CuO, NO_5 + NO_2$$

Es ist farblos, permanent elastisch-flüssig, nicht athem- und brennbar, unterhält aber das Verbrennen stark erhitzter Kohle und brennenden Phosphors, löst sich in sehr reichlicher Menge in wässeriger Eisenvitriollösung und nimmt in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft noch halb so viel Sauerstoff auf als es bereits enthält, damit eine Säure, Salpetrigsäure ($=NO_3$) bildend. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur luftförmig und braun, verdichtet sich aber in der Kälte zu einer farblosen, in der Wärme grasgrünen Flüssigkeit; sie zerfällt bei der Berührung mit Alkalien oder Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas und entlässt bei Gegenwart von Wasser an Schwefligsäure $^1/_3$ Sauerstoffes, diese in Schwefelsäure umwandelnd.

Das Stickstoffoxydgas und die Salpetrigsäure haben zwar keine pharmaceutische Anwendung und kommen nur als Nebenproducte in Betracht, sind aber von ungemeiner Wichtigkeit für die Fabrikation der Schwefelsäure, denn es wird durch diese beiden Stickstoffverbindungen fast nur allein möglich, die Schwefligsäure billig in Schwefelsäure zu verwandeln. Das aus Salpeter- oder Salpetersäure entwickelte Stickstoffoxydgas nimmt bei der Schwefelsäurefabrikation aus der vorhandenen atmosphärischen Luft Sauerstoffgas auf und die gebildete Salpetrigsäure tritt den aufgenommenen Sauerstoff an die Schwefligsäure ab, um aber sogleich als Stickstoffoxydgas wieder Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und so fortwirken zu können.

Das Stickstoffoxydgas entlässt an feuchte Eisen- oder Zinkspäne die Hälfte des gebundenen Sauerstoffes und wird zu Stickstoffoxydulgas ($=NO$) reducirt. Dieses Gas lässt sich durch starken Druck und Abkühlung in eine tropfbare Flüssigkeit verwandeln, ist farblos, von schwachem Geruch und süsslichem Geschmack, wirkt berauschend und Heiterkeit erregend, wesshalb es auch Lustgas genannt wird, und unterhält das Verbrennen angezündeter brennbarer Körper ziemlich lebhaft.

Das Lustgas wird mitunter als erheiterndes und berauschendes Mittel angewendet und zu diesem Zweck am besten aus salpetersaurem Ammoniak bereitet, welches beim vorsichtigen Erhitzen in einer Glasretorte vollständig in Wasser und Stickstoffoxydulgas zerfällt, denn

$$NH_4O, NO_5 = 4HO + 2NO;$$

dieses wird in einer zusammengedrückten, möglichst luftleeren thierischen Blase (mit Mundstück zum Einathmen) aufgesammelt.

Atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft ist diejenige durchsichtige, farblose, luftige Hülle, welche unseren Erdball umgiebt, denselben vermöge ihrer eigenen Schwere in allen seinen Bewegungen folgt, dess-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0251-5

halb einen Weltkörper mit ihm ausmacht und das Leben der Thiere und die verschiedenen gewöhnlichen Verbrennungsvorgänge unterhält. Vermöge ihrer Schwere kann sie sich nicht in dem Weltraum verbreiten, sondern umgiebt den Erdball bis zu einer gewissen Höhe, deren Aequatorialdurchmesser aber bedeutender als der Polardurchmesser ist, und übt auf jeden Quadratfuss der Erdoberfläche einen Druck von 2200 Pfund aus. In Folge ihrer Elasticität sind aber die unteren Luftschichten dichter als die oberen und ihr Druck steht genau im geraden Verhältniss zu ihrer Höhe. Dieser Druck der Luft selbst wird an der Höhe der Quecksilbersäule im Barometer erkannt. Vermöge dieses Druckes übt die atmosphärische Luft einen Einfluss auf den Raum einer mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gesperrten Gasart aus und das Volumen derselben steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Druck der Luft, d. h. die Raummenge irgend einer Gasart wird grösser, wenn die Luft einen geringeren Druck ausübt, und wird kleiner, wenn sie einen stärkeren Druck ausübt. Der mittlere Luftdruck, der an der Meeresoberfläche stattfindet, ist gleich einer 28 Par. Zoll hohen Quecksilbersäule und hierauf, so wie auf die Temperatur 0°, ist das spec. Gew. aller Gasarten berechnet, wobei das der atmosphärischen Luft (oder auch im Verständniss mit der Volumentheorie) das Wasserstoffgas gleich 1,0 gesetzt wird.

Die atmosphärische Luft wurde in den Zeiten des Alterthums als ein Element betrachtet. Da man zu Ende des vorigen Jahrhunderts ihre Zusammensetzung erkannte und fand, dass dieselbe, sie mochte aus den höchsten erreichbaren Luftregionen oder aus der Tiefe, aus eingeschlosseuen Räumen oder aus dem Freien genommen sein, stets in unabänderlichen Verhältnissen, nemlich auf 79 Raumtheile Stickstoffgas 21 Raumtheile Sauerstoffgas, zusammengesetzt ist, so wurde sie als eine chemische Verbindung zwischen beiden Gasarten betrachtet. Diese Ansicht wurde aber durch spätere Untersuchungen berichtigt und dargethan, dass die atmosphärische Luft nur ein Gemenge beider Gasarten sei, dessen stets gleichmässige Zusammensetzung durch die Eigenschaft der verschiedenen Gasarten, sich gegenseitig wie leere Räume zu verhalten und desshalb schnell unter einander und gleichmässig mischbar zu sein, bedingt ist. Diejenige Menge von Sauerstoffgas, welche fortwährend durch die Respirationsthätigkeit der Thiere, durch die verschiedenen Verbrennungsvorgänge und die Verwesung der atmosphärischen Luft entzogen und in Kohlensäure verwandelt wird, kommt derselben durch den Vegetationsprocess der Pflanzen wieder zu Gute, indem hierbei die in der Luft enthaltene Kohlensäure in Verbindung mit Wasser in die Pflanzensubstanz übergeht und dabei eine grosse Quantität Sauer-

stoffgas aus den grünen Theilen in die atmosphärische Luft übergeführt wird. Es findet demnach ein steter Kreislauf von Oxydations- und Desoxydationsprocessen statt und die Pflanzenwelt hat neben ihren übrigen Naturzwecken auch den, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft gleichmässig und für ihre Naturbestimmung brauchbar zu erhalten.

Da nun eine normal zusammengesetzte atmosphärische Luft für die Lebensthätigkeit des thierischen Organismus und zur Unterhaltung nothwendiger Verbrennungsvorgänge erforderlich ist, so ist es gut, dass sich der Pharmaceut nicht allein mit den Mitteln zur Ermittlung der Zusammensetzung der Luft bekannt macht, worüber das Nöthige in der analytischen Abtheilung nachzulesen ist, sondern auch weiss, unter welchen Umständen die atmosphärische Luft für ihre verschiedenen Naturbestimmungen unbrauchbar oder selbst schädlich wird und wie eine unbrauchbare oder schädliche Luft zu verbessern ist.

Die Unbrauchbarkeit der Luft kann veranlasst werden:

1) durch absolute Verminderung des Sauerstoffgases, wenn in einem dicht eingeschlossenen Raum viele Thiere befindlich sind oder starke Verbrennungs- oder Verwesungsvorgänge stattfinden;
2) durch relative Verminderung des Sauerstoffgases, wenn, ohne dass eine Sauerstoffbindung stattfindet, eine oder mehrere fremde Gasarten oder Dämpfe in grösseren Massen der atmosphärischen Luft in eingeschlossenen Räumen beigemischt werden, und
3) durch Beimischung für den thierischen Organismus selbst in geringer Menge nachtheiliger Gasarten, Dämpfe, Effluvien und Miasmen und der brennbaren Luftarten.

Die Kennzeichen einer unbrauchbaren oder schädlichen Beimischung der atmosphärischen Luft sind verschiedene, und zwar

1) das Verlöschen oder Dunkelbrennen der Flamme, was theils durch absolute, theils durch relative Verminderung des Sauerstoffgases bedingt sein kann;
2) die Angst, der Schweiss, der Schwindel, überhaupt die Unbehaglichkeit, welche Menschen in eingeschlossenen Räumen empfinden und auf gleichen Ursachen beruht;
3) die Erstickungen, welche bei fast gänzlichem Mangel an Sauerstoffgas oder Ueberhäufung von nicht athembaren Gasarten, aber auch bei ganz normaler Zusammensetzung der atmosphärischen Luft durch die Dünste stark riechender Blumen in Schlafzimmern eintreten;
4) das Auftreten von epidemischen Krankheiten, die durch Effluvien und Miasmen veranlasst werden;
5) die Entzündung beim Einbringen brennender Körper, welche Folge der Beimischung brennbarer Gasarten und Dämpfe sind, und
6) die Bildung von sichtbaren, nebelartigen Dämpfen durch Ammoniak oder flüchtige Säuren, welche durch Gegenwart von flüchtigen Säuren oder Ammoniak bedingt werden.

Die Reinigung derartiger atmosphärischer Luft macht keine Schwierigkeiten, wenn die Räume gelüftet werden können. Saure Gasarten, wie Kohlen- und die flüchtigen Mineralsäuren werden von gelöschtem und mit Wasser angerührtem Kalk, letztere noch schneller durch Ammoniak, die Ammoniakdämpfe aber durch eine Säure oder Chlor, welches auch das der Luft beigemischte Schwefelwasserstoffgas und Blausäuredämpfe rasch zersetzt, gebunden. Brennbare Gasarten lassen sich nur durch Lüften oder starke Bewegung der tiefer liegenden Luftschichten beseitigen und in derartig verdorbene Lufträume darf man sich nie mit einem brennenden Körper begeben, weil dadurch die plötz-

liche und durchgehende Entzündung und in Folge der durch die Hitze hochgespannten Dämpfe die furchtbarste Explosion veranlasst werden kann. Derartig verdächtige Räume bilden sich häufig in Steinkohlenbergwerken durch das Ausströmen von Kohlenwasserstoff oder in Kellern und Niederlagen beim Zerbrechen von Gefässen mit Aetherarten, starkem Weingeist und anderen flüchtigen Flüssigkeiten, bei übergrosser Wasserstoffentwicklung u. s. w. und dürfen, wenn sie betreten werden sollen, nur mittels der Davy'schen Sicherheitslampe beleuchtet werden. In Bergwerken sucht man derartige Luftgemische durch die Thätigkeit mächtiger Luftpumpen zu beseitigen.

Die durch Effluvien und Miasmen verpestete Luft, so wie die in solcher Luft befindlich gewesenen Kleidungsstücke und andere leicht die Ansteckung übertragende Gegenstände werden durch Räuchern mit Essig, Salpetersäure oder Chlor desinficirt. Auch die Luft der Krankenzimmer ist für die Gesundheit nachtheilig und muss desshalb, wenn eine Lüftung derselben für die Patienten nicht zuträglich ist, durch Chlor gereinigt werden. Da aber dieses selbst nachtheilig auf die Patienten wirken kann, so sollte es gänzlich unterbleiben und die Luftreinigung durch das unschädlichste und billigste Mittel, durch frisch ausgeglühte und in verschlossenen Gefässen abgekühlte Holzkohlen, welche man auf einem Sieb ausbreitet und dieses in der Höhe des Zimmers an einen ziehenden Ort, z. B. über den Ofen aufstellt, ausgeführt werden.

Die atmosphärische Luft ist nie vollständig trocken, sondern enthält stets Feuchtigkeit und zwar um so grössere, der Temperatur entsprechende Mengen, je mehr sie mit Wasser in Berührung kommt. Dieser Feuchtigkeitszustand ist aber für die Thier- und Pflanzenwelt sehr zuträglich, da er selbst dadurch die Verdunstung aus den Thier- und Pflanzenkörpern mehr verhindert. So wie aber die Luft Wasserdampf aufnehmen kann, verschluckt auch das Wasser eine gewisse Quantität atmosphärischer Luft, aber merkwürdigerweise in anderen Verhältnissen zwischen Sauerstoffgas und Stickstoffgas, nemlich auf 68 Raumtheile des letzteren 32 Raumtheile Sauerstoffgas, jedenfalls um für das Leben der Wasserthiere und für die Verwesung und Zerstörung des darin befindlichen abgestorbenen organischen Körper mehr geeignet zu sein.

Stickstoff und Wasserstoff.

Der Stickstoff kann sich mit dem Wasserstoff nur unmittelbar, aber in vier verschiedenen Verhältnissen, nemlich zu Imid = NH, Amid = NH_2, Ammoniak = NH_3 und Ammonium = NH_4 verbinden; von diesen Verbindungen ist aber nur das Ammoniak für sich darstellbar, während die übrigen nur in Verbindung mit anderen Körpern existiren können. Das Amid ist als Bestandtheil des Quecksilberpräcipitates und das Ammonium als das zusammengesetzte metallartige Radical der Ammoniaksalze von pharmaceutischem Interesse und werden später beim Quecksilber und bei dem Artikel Ammonium näher betrachtet; das Imid giebt wie das Amid mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen verbunden die S. 189 und 190 angeführten Amid- und Imidbasen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0254-2

Ammoniak.

Ammonia . $NH_3 = 17{,}0$.

Das Ammoniak findet sich in der Natur nie frei, sondern stets mit einer Säure, gewöhnlich mit Salzsäure als Chlorammonium, im Mineralreich, ferner mit Phosphorsäure, Harnsäure u. s. w. in thierischen Auswurfsstoffen, in vielen thierischen Secretionen und Pflanzensäften. Es bildet sich, wenn Wasserstoff und Stickstoff im Moment ihres Freiwerdens mit einander in Berührung kommen, z. B. in der grössten Menge bei der Fäulniss und trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, beim Erhitzen eines Gemenges von Kalihydrat, Salpeter und Eisenfeile, denn

$$3\,KO,\,HO + KO,\,NO_5 + 6\,Fe = 4\,KO + 6\,FeO + NH_3$$

u. s. w., ferner beim anhaltenden oder heftigen Elektrisiren feuchter atmosphärischer Luft, beim Rosten des Eisens in feuchter Luft und in vielen anderen Fällen. Man gewinnt es isolirt durch Erhitzen von Chlorammonium mit Kalkhydrat

$$NH_4\,Cl + Ca\,O = Ca\,Cl + HO + N\,H_3$$

und Aufsammeln des abgeschiedenen Gases über Quecksilber.

Das Ammoniakgas ist farblos, von 0,59 spec. Gewicht und durchdringend stechendem Geruch, wird durch starken Druck tropfbarflüssig, reagirt stark alkalisch und bildet mit den Wasserstoffsäuren unmittelbar und mit den Sauerstoffsäuren unter Bindung von Wasser den Amphid- und Sauerstoffsalzen entsprechende Verbindungen, von denen am Schluss dieser Unterabtheilung unter dem Artikel Ammonium gehandelt wird. Es ist für die Pflanzenwelt von der grössten Wichtigkeit, da es als die fast einzige Quelle des in Pflanzen enthaltenen Stickstoffes zu betrachten ist, denn die Mehrzahl der düngenden Stoffe, welche Stickstoff führen, enthalten diesen als Ammoniak und nur sehr wenige als Salpetersäure.

Das Ammoniakgas wird in ungemein grosser Masse vom Wasser absorbirt, denn 1 Raumtheil Wasser von 0° kann 670 Raumtheile Ammoniakgas aufnehmen, und bildet damit eine wie das Gas riechende, stark laugenartig schmeckende Flüssigkeit, die im concentrirtesten Zustand dem Gewicht nach 33½ Proc. Ammoniak enthält (also etwa NH_3, 4 HO ist) und bei 10° siedet; mit dem Entweichen des Ammoniaks steigt nach und nach der Siedpunkt auf 100° C. Eine mehr verdünnte Lösung wird in den Apotheken als *Ammonia pura liquida* oder *Liquor Ammoniaci caustici* benutzt. Auch ist das Ammoniak in Weingeist, jedoch weniger löslich und die Lösung als *Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii* officinell.

Die östreichische Pharmakopöe gestattet die Verwendung der in Fabriken dargestellten Ammoniakflüssigkeit; die Herren Verf. der Preuss. Pharmakopöe verordnen dagegen die Darstellung in den pharmaceutischen Laboratorien. Drei Pfund gebrannten Kalkes werden allmälig mit zehn Pfund Brunnenwassers vermischt, so dass eine halbflüssige milchähnliche Masse entsteht; diese giebt man in einen (nicht bis zur Hälfte davon angefüllt werdenden) Kolben und setzt drei Pfund gepulverten Salmiaks zu, worauf man in die Mündung des im Sandbad liegenden Kolbens mittels Caoutchouc eine passend gebogene Glasröhre einsetzt, deren äusserer Schenkel in den einen Hals einer dreihalsigen Flasche von ungefähr 20 Unzen Inhalt bis auf den Boden ragt. In diese Flasche giebt man vier Unzen Brunnenwassers und setzt in den zweiten Hals eine gerade offene, beinahe bis zum Boden langende Röhre von Glas und in den dritten Hals eine gebogene Glasröhre, welche nach einer passenden Vorlage, die mit sechs bis sieben Pfund destillirten Wassers versehen ist, bis auf den Boden reicht. Nachdem Alles dicht verschlossen ist, wird die Erhitzung bei sehr gelindem Feuer und unter steter Abkühlung der Vorlage eingeleitet (und so lange fortgesetzt, bis keine Gasblasen mehr durch die Flüssigkeit in der Mittelflasche steigen). Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit wird mit so viel destillirten Wassers vermischt, dass sie ein spec. Gewicht von 0,960 hat.

Diese Methode der Darstellung des Salmiakgeistes hat mancherlei Uebelstände; eines Theiles ist die Menge des Kalkes zu gering und giebt dieser beim langsamen Zusatz von Wasser bei Weitem nicht so leicht eine gleichmässige Kalkmilch, als wenn er sogleich in die ganze Menge Wasser gebracht wird; anderen Theiles findet wegen der Gegenwart von vielem Wasser die Bildung eines basischen Kalkchlorides statt, welches so lange nicht auf den Salmiak zersetzend wirkt als noch Wasser vorhanden ist; ferner hat die Anwendung des Glaskolbens und sein luftdichter Verschluss mancherlei Schwierigkeiten. Mohr hat, auf eigene Versuche basirend, das Verfahren und den Apparat dahin abgeändert, dass man eine gusseiserne, nach oben sich verengernde und mit einem durch eine Biegelschraube zu befestigenden gut schliessenden Deckel luftdicht zu verschliessende, an der Seite des Halses mit einer Tubulatur und an der Wand mit zwei Henkeln versehene Büchse anwendet, welche durch den Deckel hindurch eine Stopfbüchse und in dieser eine bis zum Boden in eine Vertiefung langende, etwas über dem Boden rechtwinklig gebogene Rührstange hat. Es werden 5—6 Thle. gebrannten Kalkes, 4 Theile Salmiaks in grossen Stücken und 4 Theile kalten Wassers in diese Büchse gegeben, worauf man den Deckel fest aufsetzt und in die Tubulatur mittels einer Ueberwurfschraube ein bleiernes Rohr einsetzt, von dem aus eine Glasröhre in eine ohngefähr 4 Theile Wassers fassende dreihalsige Flasche bis auf den Boden reicht. Diese Flasche wird mit einigen Unzen Wasser versehen und in die zweite Oeffnung eine gerade, offene, hinreichend weite Röhre, in die dritte Oeffnung aber die passende Gasleitungsröhre nach der Vorlage, in welcher 8—10 Theile Wassers enthalten sind, eingesetzt. Nachdem Alles gehörig luftdicht gemacht und die Büchse in einen passenden Windofen eingesetzt ist, wird der Inhalt derselben langsam und gelinde erhitzt und die Einwirkung durch Umdrehen des Rührstabes unterstützt und so wird fort gerührt und erhitzt, bis das Rühren wegen des Eintrocknens nicht mehr möglich ist und kein Gas mehr übergeht. Hat sich während des Ganges der Operation zu viel Flüssigkeit in der dreihalsigen Flasche angesammelt, so wird ein Theil von jener mittels eines in die weite offene Glasröhre eingesetzten Hebers herausgenommen. Diese offene Röhre dient als Sicherheitsvorrichtung, damit bei einer etwaigen Stockung der Operation oder bei Beendigung derselben keine Luftverdünnung und dadurch kein Zurücksteigen der Flüssigkeit stattfinden kann, indem dann durch diese Röhre atmosphärische Luft einsteigt, um das Gleichgewicht herzu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0256-3

stellen. — Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit wird durch Verdünnung mit destillirtem Wasser auf das verlangte spec. Gewicht gebracht und die in der dreihalsigen Flasche befindliche Flüssigkeit kann als unreiner Salmiakgeist als Reinigungsmittel, zur Fällung mancher Metalloxyde u. s. w. benutzt werden, indem sie durch übergetriebenen Kalk u. s. w. verunreinigt und wegen nicht stattgefundener Abkühlung nicht reich an Ammoniak ist.

Der *Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii* wird nach der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise gewonnen, dass man ein inniges Gemenge von fünf Pfund frisch gebrannten und gepulverten Kalkes und zwei Pfund gutgetrockneten und gepulverten Salmiaks möglichst schnell in einen zu $^2/_3$ davon angefüllten Kolben bringt, diesen wie bei der wässerigen Ammoniakflüssigkeit mittels einer durch Caoutchouc aufgesetzten Gasleitungsröhre und einer dreihalsigen Flasche, in welche vier Unzen höchst rectificirten Weingeistes gegeben werden, und diese, nachdem die zweite Oeffnung mit einer offenen Röhre versehen worden ist, aus der dritten Oeffnung durch eine passend gebogene Gasleitungsröhre mit einer Vorlage verbindet, welche vier Pfund höchst rectificirten Weingeistes von 0,828 spec. Gewicht enthält. Nachdem der Kolben ins Sandbad gesetzt und Alles luftdicht verbunden worden ist, beginnt man unter sehr langsamer, später bei stärkerer Erhitzung die Entwicklung des Gases (und erhitzt unter guter Abkühlung der Vorlage so lange, bis die Entwicklung des Gases beendigt ist und die in dem Zwischenglas befindliche Flüssigkeit nach dem Kolben zurücksteigen will, in welchem Moment sogleich die Verbindung zwischen diesem und deren Kolben aufgehoben werden muss, damit dieser durch die zurücksteigende Flüssigkeit nicht zersprengt wird). Der Inhalt der Vorlage wird in mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Erklärung über die Entwicklung des Ammoniaks aus Salmiak (Chlorammonium) durch den Kalk in der Hitze haben wir schon S. 243 angegeben. Die Zwischenflasche dient dazu, um die übergerissenen Salz- und Kalktheile in dem Wasser oder Weingeist zurückzuhalten und die Abkühlung der Vorlage ist nothwendig, da das durch die in der nicht abgekühlten Zwischenflasche befindliche Flüssigkeit strömende Ammoniakgas bei der Verdichtung in Wasser oder Weingeist viel Wärme entwickelt und dadurch Gas verliert.

Die wässerige Ammoniakflüssigkeit oder der Salmiakgeist ist eine klare, stark nach Ammoniak riechende und schmeckende und alkalisch reagirende Flüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht oder 10% Ammoniakgehalt. Die weingeistige Ammoniakflüssigkeit oder der Dzondii'sche ätzende Ammoniakspiritus ist eine gleiche Flüssigkeit von demselben Ammoniakgehalt, aber von 0,808 bis 0,810 spec. Gewicht und zugleich weingeistigem Geruch und Geschmack.

Die Prüfung beider Präparate geschieht mittels Ermittlung des specifischen Gewichtes, wobei man jedoch bei der weingeistigen Ammoniakflüssigkeit zugleich den Ammoniakgehalt durch das Sättigungsvermögen gegen eine Säure ermitteln muss, ferner durch Verdampfen auf nicht flüchtige Stoffe, die auch durch salpetersaures Silberoxyd (das Chlorammonium) und oxalsaures Ammoniak (der Kalk) erkannt werden, durch Kalkwasser auf Kohlensäure, durch Barytsalze in den mit reiner Salpetersäure übersättigten Flüssigkeiten auf Schwefelsäure, durch Schwefelwasserstoff auf Blei und Kupfer und auf empyreumatische Stoffe durch den nach dem Sättigen mit Salzsäure beim Verdampfen sich verbreitenden empyreumatischen Geruch.

Beide Ammoniakpräparate werden innerlich, mehr aber äusserlich angewendet. Sonst dient die wässerige Ammoniakflüssigkeit auch zur Darstellung

anderer Ammoniakpräparate, als Reagens auf Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Chlorsilber, Säuren u. s. w., als Fällungsmittel verschiedener Metalloxyde und in verschiedenen Künsten und Gewerben, z. B. in der Färberei, zum Waschen der Wolle und Seide und der daraus verfertigten Zeuge, zum Vertilgen der Säureflecken in farbigen Kleidungsstücken, als Riechmittel bei Ohnmachten u. s. w. (hierfür häufig ein aus gepulvertem Kalk und Salmiak bestehendes, in verschlossenen Gefässen aufzubewahrendes Gemenge), zur Reinigung der atmosphärischen Luft von Chlor, Blausäure und anderen flüchtigen Säuren u. s. w.

Kohlenstoff.

Carbonium. C = 6,0 oder 75,0.

Der Kohlenstoff findet sich rein nur selten in der Natur, aber dann beinahe oder gänzlich farblos und krystallisirt als der so hoch geschätzte Diamant, mit etwas Eisen im Graphit und Anthracit, mit Sauerstoff in der Kohlensäure und in der mit Alaunerde verbunden sehr selten vorkommenden Mellithsäure und der mit Eisenoxydul vorkommenden Oxalsäure (als Honigstein und Humboldtit), mit Wasserstoff im Bergtalg und Steinöl, und zugleich mit erdigen Stoffen und etwas Stickstoff in den Steinkohlen und mit Wasserstoff, Sauerstoff und mehr erdigen Stoffen in den Braunkohlen und im Torf. Er ist ein Bestandtheil aller durch den Vegetationsprocess der Pflanzen und die Lebensthätigkeit der Thiere erzeugten organischen und organisirten Körper und in denselben entweder nur mit Wasserstoff oder mit Wasserstoff und Sauerstoff, oder mit Wasserstoff und Stickstoff, oder mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, oder endlich, und nur in wenigen Fällen mit diesen drei Grundstoffen und mit Schwefel und Phosphor gebunden enthalten. Man erhält ihn ziemlich rein, aber undurchsichtig und schwarz, bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Pflanzenkörper unter unvollständigem Luftzutritt (als Russ, im Besonderen als Kienruss und Lampenruss) und mehr mit den unorganischen Bestandtheilen des Pflanzenskelets vermischt bei der Erhitzung oder Verkohlung des Holzes in Meilern oder verschlossenen Räumen als Pflanzenkohle oder Holzkohle, *Carbo vegetabilis*, welche für gewisse pharmaceutische Zwecke gereinigt werden soll.

Als *Carbo ligni depuratus* der Oestreichischen oder *Carbo praeparatus* der Preussischen Pharmakopöe soll Holzkohle (nach ersterer Fichtenholzkohle) gröblich gepulvert, dann mit einer hinreichenden Quantität Wassers ausgekocht, hierauf getrocknet, in einem mit einem Deckel und einer kleinen Oeffnung versehenen Tiegel, bis keine Dämpfe mehr ausströmen, geglüht und (nach dem Erkalten in dem währenddem verschlossen bleibenden Tiegel) in ein feines Pulver verwandelt werden, welches in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist. Durch das Kochen mit Wasser werden die löslichen Aschentheile und durch das Glühen in dem Tiegel die von der Kohle an der Luft angezogenen Dämpfe und Gasarten entfernt, so wie auch die etwa noch nicht vollständig zersetzten Holzsubstanzen verkohlt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0258-5

Bei der Prüfung der präparirten Holzkohle ermittelt man lösliche Aschensubstanz durch Abkochen mit Wasser und Verdampfen des Filtrates an dem Rückstand, unvollständig verkohltes Holz und Dämpfe aber durch Erhitzen in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre an den auftretenden Rauch und Beschlag der Röhre mit Feuchtigkeit.

Die Pflanzenkohle hat meist die Form des verkohlten Pflanzenkörpers, ist schwarz, zum Theil glänzend, porös, geruch- und geschmacklos, leicht zerreiblich, unschmelzbar und feuerbeständig, verändert sich nicht an der Luft, verbrennt aber beim Erhitzen an der Luft mit Hinterlassung von Asche, die aus Verbindungen von Kalium, Natrium, Calcium, Eisen, Mangan und Kiesel mit Sauerstoff und Säuren und mit Chlor besteht, ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und hat im hohen Grade die Eigenschaft, Wasserdämpfe, Luftarten und riechende Stoffe, so wie auch aus Lösungen Farbstoffe anzuziehen und die Fäulniss fäulnissfähiger Substanzen zu verhindern oder zu unterbrechen. Der Russ bildet ein höchst feines, schwarzes, sonst dem Kohlenpulver gleich sich verhaltendes, aber fast gar keine Asche gebendes und wegen eines geringen Gehaltes an Naphthalin eigenthümlich aromatisch riechendes Pulver.

Die präparirte Holzkohle wird mitunter innerlich und äusserlich, gewöhnlich aber als Zusatz bei Zahnpulver, auch zum Entfärben mancher Flüssigkeiten pharmaceutisch benutzt. Die gewöhnliche Holzkohle hat eine sehr bedeutende Anwendung als rauchfreies, nur glühendes Heizmaterial, dient auch im gepulverten Zustand als Farbe, dann aber gewöhnlich in Form von Russ, und wird zum Entfärben und Entfuseln von Flüssigkeiten und Branntwein, zur Reinigung der Zimmerluft von übelriechenden Dämpfen und Krankenausdünstungen, zur Trinkbarmachung riechenden und schmeckenden Wassers, zur Abhaltung der Fäulniss im Wasser und bei Fleischwaaren, zum Schutz des Holzes gegen Verwesung (durch oberflächliche Verkohlung), zur Verhinderung des Keimens der Kartoffeln und des Rostens des Eisens und Stahls u. s. w. benutzt.

Der Kohlenstoff verbindet sich theils mittelbar, theils unmittelbar und dann bei hoher Temperatur mit verschiedenen nicht metallischen und metallischen Stoffen; die Verbindungen mit letzteren und einigen nicht metallischen Stoffen werden *Carbureta* genannt.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in sechs verschiedenen Verhältnissen; von diesen Verbindungen sind jedoch nur zwei von pharmaceutischem Interesse, nemlich die Kohlensäure (CO_2) und Oxalsäure ($C_2 O_3$), welche letztere der organischen Abtheilung der Chemie angehört. Endlich ist auch das Kohlenoxyd von einer besonderen Wichtigkeit; die drei übrigen Verbindungen sind die Honigsteinsäure oder Mellithsäure ($C_4 O_3$), welche mit Thonerde verbunden in den Honigsteinen vorkommt, und

die durch Zersetzung des Kohlenoxydkaliums entstehende Rhodizinsäure ($C_3 O_5$) und Krokonsäure ($C_5 O_3$), worüber bei Kaliumbereitung zu vergleichen ist.

Kohlensäure.

Acidum carbonicum. $CO_2 = 22{,}0$.

Die Kohlensäure bildet sich beim Verbrennen des Kohlenstoffes und aller Kohlenstoff-haltiger Naturkörper in der atmosphärischen Luft oder Sauerstoffgas, beim Athmen der Thiere, bei der Verwesung, Fäulniss und trocknen Destillation aller organischen Körper, bei der weinigen Gährung des Zuckers und im Innern unserer Erde da, wo vulkanische Kräfte thätig sind und sie dann aus Erdspalten hervorströmt. Sie findet sich in vielen Quell- und Mineralwässern theils frei, theils an Basen gebunden und in allen denjenigen salz-, stein- und erdartigen Mineralkörpern, welche bei der Einwirkung von Säuren aufbrausen, ohne zugleich einen fauligen oder schwefeligen Geruch zu entwickeln. Sie wird theils aus ihren natürlichen Verbindungen durch Säuren oder durch Einwirkung der Hitze abgeschieden, theils bei der weinigen Gährung des Zuckers als Nebenproduct, zuweilen auch durch Leiten von atmosphärischer Luft über glühende Kohlen erhalten.

Man gewinnt die Kohlensäure gasförmig einfach dadurch, dass man in einem für die Wasserstoffgasentwicklung gleichen oder ähnlichen Apparat irgend ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensauren Kalk (Marmor) mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, wobei unter Abscheidung von Kohlensäure Gyps entsteht,

$$Ca\,O, CO_2 + SO_3, x\,Aq = CaO, SO_3, 2\,HO + CO_2 + Aq.$$

und die auftretenden Luftblasen in mit warmem Wasser gefüllten und damit gesperrten Flaschen aufsammelt, nachdem die atmosphärische Luft des Entwicklungsgefässes verdrängt worden ist. Reiner aber kostspieliger erhält man die Kohlensäure durch Glühen von doppelt-kohlensaurem Natron in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen und mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasröhre; dieses Salz zerfällt dabei in einfach kohlensaures Natron, Wasser und Kohlensäure, denn:

$$NaO, 2\,CO_2, HO = NaO, CO_2 + HO + CO_2.$$

Sehr billig und in grossen Quantitäten erhält man die Kohlensäure bei der Einwirkung von Hefen auf in Wasser gelösten Zucker, welcher dadurch in Weingeist und Kohlensäure zerfällt, denn

$$C_6 H_6 O_6 = C_4 H_6 O_2 + 2\,CO_2.$$

Man löst zu dem Ende 2 bis 3 Pfund Zucker in 8 bis 12 Pfund lauwarmen Wassers auf, vermischt die Lösung, wenn ihre Temperatur auf + 25 oder 30° herabgesunken ist, mit $^1/_4$ Pfund guter Bierhefe, bringt das Gemische in ein zu $^2/_3$ davon erfüllt werdendes Gefäss von Glas oder Holz mit enger Oeffnung, und in diese eine zweischenklige Gasleitungsröhre, verbindet diese mit einer geräumigen, zweihalsigen und zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllten Flasche, so dass der Schenkel der Gasleitungsröhre bis zum Boden langt, und setzt in den

zweiten Hals der Flasche eine andere passend gebogene Gasleitungsröhre, um durch diese nach den in Wasser umgestürzten und mit Wasser gefüllten Flaschen die Kohlensäure leiten zu können. Nachdem Alles luftdicht gemacht und die ganze Vorrichtung in einen bis + 25° C. erwärmten Ort gestellt worden ist, beginnt alsbald durch die Gegenwart der Hefen die Zersetzung des Zuckers; der gebildete Weingeist löst sich in dem vorhandenen Wasser und die Kohlensäure steigt in dem Zwischengefäss durch das Wasser, an welches sie die fremdartigen riechenden und schmeckenden Stoffe abgiebt, nach den Aufsammlungsgefässen. Ist aller Zucker zersetzt, so hört die Gährung und damit die Gasentwicklung auf und man hat in dem Enwicklungsgefäss eine geistige, berauschend wirkende Flüssigkeit, welche als solche auf Weingeist benutzt werden kann oder, wenn sie vor der Gährung mit etwas Citronensaft und aromatischen Stoffen versetzt worden war, nach dem Absetzen und Klären einen recht schmackhaften Wein giebt. Statt der Lösung des Zuckers in Wasser kann man jede andere zuckerhältige Flüssigkeit, z. B. Obst- oder Beerensäfte, Branntweingut oder Bierwürze ohne oder mit Hefen in Gährung versetzen und auf Kohlensäure benutzen oder die bei der Branntwein- und Bierbrauerei in grossen Massen auftretende Kohlensäure aufsammeln.

Die Kohlensäure ist von 1,524 spec. Gewicht, hat einen schwach säuerlichen Geruch und Geschmack, röthet schwach und vorübergehend Lackmus, unterhält nicht das Verbrennen und Athmen und verursacht das Verlöschen brennender Körper und das Ersticken lebender Wesen. Bei einer sehr niedrigen Temperatur und einem Druck von 36 Atmosphären bildet sich eine tropfbare Flüssigkeit von 0,83 spec. Gewicht, welche an der Luft mit ungemeiner Schnelligkeit verdunstet und dabei so viel Wärme bindet, dass die Temperatur auf nahe — 100° C. sinkt und ein Theil der flüssigen Kohlensäure selbst zu einer feinnadelig krystallinischen, minder leicht verdampfbaren Masse erstarrt. Die Kohlensäure löst sich in ihrem gleichen Volumen Wassers, wesshalb bei ihrer Aufsammlung dieses erwärmt werden muss, und bei verstärktem Druck in der Hälfte oder einem Drittheil Wassers von gewöhnlicher Temperatur.

Das kohlensaure Wasser, *Aqua carbonica*, welches häufig diätetisch und medicinisch benutzt wird, erhält man am einfachsten durch Schütteln des Gases mit seinem gleichen Volumen Wassers und öfteres Oeffnen des Korkes, bis dabei keine Luft mehr eindringt. Oder man taucht eine mit Kohlensäure angefüllte und durch einen an der Seite mehrfach eingeschnittenen Kork lose verschlossene Flasche oder mehrere so vorgerichtete Flaschen mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäss mit reinem kaltem Wasser und stellt das Ganze an einen kühlen Ort, wo durch die Lösung der Kohlensäure in Wasser dieses nach und nach vollständig die Flaschen anfüllt. Will man hingegen kohlensaures Wasser mit mehr als seinem gleichen Volumen Gas geschwängert darstellen, so muss man entweder die Kohlensäure mittels einer Luftpumpe oder der jetzt gebräuchlichen Gasflaschen in das Wasser eindrängen oder eine gewisse Quantität eines kohlensauren Salzes in eine gut verschliessbare und mit Wasser fast gänzlich angefüllte starke Flasche geben und jenes dann durch den Zusatz der entsprechenden Menge Säure zersetzen und dann sogleich die Flasche verkorken und verbinden, wobei die freiwerdende Kohlensäure nicht entweichen kann und sich in dem Wasser lösen muss. Nimmt man z. B. auf einen Selterswasserkrug, welcher 60 Kubikzolle fasst,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0261-1

2 Drachmen doppelt-kohlensauren Natrons und genug reiner geruchloser Salzsäure (deren Menge zuvor durch Sättigen des Natronsalzes ermittelt und dem Maass nach bestimmt worden ist), so werden hierdurch in dem vorhandenen Wasser etwas über 120 Kubikzolle Kohlensäuregas, die aus dem Natronsalz entwickelt worden und nahe $1^1/_2$ Drachme gebildeten Kochsalzes gelöst und so das sogen. Sodawasser dargestellt. Nimmt man statt des reinen ein hartes, namentlich ein aus Dolomit- und Gypslagern entspringendes Wasser und auf einen Selterswasserkrug voll nur 68 Gran doppelt kohlensauren Natrons und auch nur so viel geruchloser Salzsäure, dass davon nicht mehr als 54 Gran doppelt kohlensauren Natrons gesättigt werden könnten, so erhält man künstliches Selterswasser. Wird statt der Salzsäure eine Pflanzensäure, z. B. Citronensäure zur Zersetzung des doppelt-kohlensauren Natrons und zwar behufs eines säuerlichen Geschmackes ein Ueberschuss der Säure und zugleich 2 bis 4 Loth Zuckers angewendet, so erhält man schäumende Limonade, die noch gewürzt werden kann. Schäumenden Wein oder künstlichen Champagner erhält man, wenn man auf eine gewöhnliche (starke) Flasche Wein 1 Quentch. doppelt-kohlensauren Natrons, $^1/_2$ Loth feinen Cognacs und $1^1/_2$ bis 2 Loth Zuckers nimmt und nach deren Lösung $^4/_5$ Quentch. zerriebener Weinsäure zusetzt und die Flasche schnell und gut verschliesst.

Das kohlensaure Wasser hat einen angenehm erfrischenden, schwach säuerlichen und prickelnden Geschmack und entlässt, wenn es mehr als sein gleiches Volumen Kohlensäure gelöst enthält, dieselbe beim Oeffnen der Gefässe zum Theil und unter mehr oder minder starkem Aufbrausen (dieselbe Eigenschaft haben alle gegohrnen, überhaupt mit Kohlensäure geschwängerten Flüssigkeiten). Es löst kohlensauren Kalk auf und entlässt denselben wieder langsam an der Luft, schnell beim Erhitzen (Bildung von Tuffstein aus kohlensäure- und kalkhaltigen Quellen an der Luft und Entstehung des sogenannten Kesselsteins in Kochgeschirren); auch löst das kohlensaure Wasser langsam metallisches Eisen, besonders als Draht, und kann desshalb zur Darstellung künstlicher Stahlwässer, zum Trinken und Baden brauchbar, benutzt werden.

Die Kohlensäure wird ausser zur Bereitung von kohlensaurem Wasser und künstlichen Mineralwässern auch zur Darstellung von einigen kohlensauren Salzen, wie von doppelt-kohlensaurem Kali und Natron, von Bleiweiss u. s. w. benutzt und man verwendet dazu meist die bei der Gährung auftretende oder aus dem Innern der Erde hervorströmende Kohlensäure. Sie wird auch zur Beförderung der Destillation schwer verdampfbarer Flüssigkeiten und zur Aufbewahrung frischer Früchte benutzt. Die flüssige Kohlensäure ist als bewegende Kraft vorgeschlagen worden und wird zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade (bei wissenschaftlichen Arbeiten zur Ermittlung des Erstarrungspunktes der unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht fest werdenden Flüssigkeiten) benutzt. Für den Haushalt der Pflanzen ist sie von der grössten Wichtigkeit, denn sie ist die einzige Quelle des Kohlenstoffs in den durch den Vegetationsprocess gebildeten organischen Körpern.

Die Kohlensäure bildet mit den basischen Oxyden die kohlensauren Salze, *Carbonates*, von denen drei Reihen bestehen können, nemlich einfach-, anderthalb- oder doppelt-saure. In den ersten verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Ba-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0262-6
DFG

sen wie 2 : 1, in den zweiten wie 3 : 1 und in den dritten wie 4 : 1, so dass sich ihre Zusammensetzung durch CO_2, Me O, ferner $3CO_2$, 2MeO und $2CO_2$, MeO ausdrücken lässt. Nur die verschiedenen Salzreihen der Alkalien sind in Wasser sämmtlich leicht, von den Erdalkali- und Metalloxyden die sauren Salze etwas in Wasser löslich; die wässerigen Lösungen geben mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der bei den Lösungen der sauren Salze in geringer Menge erzeugt beim Umschütteln sich wieder löst. Alle kohlensaure Salze entlassen beim Uebergiessen mit Säuren die Kohlensäure gasförmig und desshalb unter Aufbrausen, und mit Ausnahme der einfach kohlensauren Alkalien auch beim Erhitzen, die kohlensauren Metalloxyde aber dabei zum Theil unter höherer Oxydation und Bildung von Kohlenoxydgas.

Das Kohlenoxydgas (=CO) entsteht beim Ueberströmen von Kohlensäure über glühende Kohlen, überhaupt beim Verbrennen der Kohle unter nicht hinreichendem Luftzutritt und ist, da es giftig wirkt, die Ursache der Unglücksfälle beim Verbrennen von Kohlen bei nicht vollständigem Luftzutritt in eingeschlossenen Räumen. An der Luft erhitzt verbrennt es mit schön blauer Flamme, die sich auf glühenden Kohlen oft zeigt.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff finden sich häufig als Bestandtheile organischer Körper oder erzeugen sich aus derartigen Körpern auf die mannichfaltigste Weise und sind demnach als Gegenstände der organischen Chemie zu betrachten. Aber auch im Mineralreich giebt es reine Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das Steinöl, das Bergwachs und verschiedene andere, von denen wir aber annehmen können, dass sie Ueberbleibsel der organischen Natur von untergegangenen Pflanzenwelten sind oder aus solchen Ueberbleibseln, wie z. B. aus Steinkohlen erzeugt werden, wesshalb sie ebenfalls als rein organische Körper betrachtet werden können.

Wenn Pflanzenkörper oder Ueberbleibsel derselben, wie Steinkohlen oder Braunkohlen, der trocknen Destillation, d. h. der Erhitzung in verschlossenen Räumen unterworfen werden, so tritt ihr Kohlenstoff eines Theiles mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, anderen Theiles aber mit dem Wasserstoff zu festen, tropfbar flüssigen und luftförmigen Verbindungen zusammen, während zugleich einige Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auftreten. Alle diese Verbindungen sind brennbarer Beschaffenheit, besonders aber leicht die beiden luftförmigen, welche in ihrer Zusammensetzung genau

dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure entsprechen, nemlich Einfach-Kohlenwasserstoff ($=CH$) und Doppelt-Kohlenwasserstoff ($=CH_2$) sind. Das letztere, welches sich auch bei der Vermoderung von Pflanzentheilen in Sümpfen und Gruben bildet und desshalb Sumpfgas oder Grubengas genannt wird, entwickelt sich häufig in Steinkohlenbergwerken, und stellt mit atmosphärischer Luft vermischt den feurigen Schwaden oder das schlagende Wetter, d. h. dasjenige Gasgemische dar, welches sich bei Annäherung eines brennenden Körpers oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens mit einem Male durch und durch entzündet, wodurch die furchtbarsten Explosionen und Vernichtungen von Menschenleben und Grubenbauten veranlasst werden. Man kann es rein dadurch darstellen, dass man gleiche Theile geschmolzenen Barythydrates und essigsauren Natrons mit einander vermengt und in einer Glasröhre mit Gasleitungsröhre oder in einer Retorte erhitzt; es ist farb- und geruchlos, nicht giftig und an der atmosphärischen Luft mit schwach leuchtender Flamme brennbar. Man benutzt das Grubengas da, wo es in grösserer Menge aus der Erde hervorströmt, zum Füllen von Luftballons und als Heizmaterial für Töpfereien, Salzsiedereien u. s. w.

Das Einfach-Kohlenwasserstoffgas wird rein durch Erhitzen des Weingeistes oder Aethers mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure erhalten und ist farblos und von ekelerregendem Geruch, wirkt giftig, ist an der atmosphärischen Luft entzündbar und verbrennt unter höchst intensiver Lichtentwicklung, wesshalb es Leuchtgas oder auch, da es mit Chlor eine ölartige Verbindung bildet, ölbildendes Gas genannt wird. Man benutzt es in dem Zustand, wie es bei der trocknen Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Fetten und Harzen nach dem Reinigen durch Kalkmilch als ein Gemische mit Doppelt-Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas (auch Stickstoffgas) erhalten wird, als Leuchtmaterial und, nachdem es durch Leiten über glühendes Eisen eines Theiles des Kohlenstoffes beraubt und dadurch leichter gemacht worden ist, zur Füllung des Luftballons, ferner zur Darstellung von künstlichem Graphit und einer gewissen Art Stahl.

Diese beiden Gasarten, so wie die übrigen dampfförmigen und brennbaren Verbindungen, welche bei der trocknen Destillation organischer Körper erzeugt werden, sind die Bedingungen für die flammende Verbrennung der gewöhnlicheren Heiz- und Leuchtmaterialien. Die Mehrzahl dieser Stoffe entzündet sich nicht, bevor sie nicht auf einen gewissen Grad erhitzt worden sind; aber eben durch diese Hitze werden aus jenen die genann-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0264-8

ten Körper erzeugt, die nun als dampf- oder luftförmig sich mit der atmosphärischen Luft vermischen oder derselben eine langhingedehnte Berührung darbieten können, sich wegen der hohen Temperatur entzünden und die Erscheinung einer Flamme darbieten. Diese Erscheinung kann man am genauesten am Docht der gewöhnlichen Oellampe oder der Lichtkerze wahrnehmen; das in dem Docht befindliche Oel oder Fett wird bei der Annäherung eines brennenden Körpers erhitzt und in die genannten Verbindungen zersetzt. Diese entzünden sich alsbald und verbreiten ausser Licht zugleich so viel Hitze, dass nicht allein Fett, Stearin, Wallrath oder Wachs flüssig gemacht, sondern auch sofort wieder zersetzt wird und so eine fortwährende Bildung und Verbrennung neuer Verbindungen stattfindet. Bei denjenigen Heiz- und Leuchtmaterialien, welche selbst flüchtiger Beschaffenheit sind, wie z. B. bei Weingeist oder den Photogenölen, findet durch die Erhitzung keine oder eine nicht so tief greifende Zersetzung statt, bevor sie in Flammen ausbrechen; sie werden vielmehr nur in Dampf verwandelt und bilden beim Verbrennen, wie die ohne Zersetzung nicht flüchtigen Heiz- und Leuchtmaterialien, im Inneren der Flamme einen dunkeln, nicht brennenden Kegel.

Das Leuchten der Flamme ist bedingt durch die Gegenwart fester, gänzlich oder beinahe gänzlich feuerbeständiger Stoffe und zugleich abhängig von der Schnelligkeit der Verbrennung und der Intensität der hierbei erzeugten Hitze. Sind die Verbrennungsproducte luft- oder dampfförmiger Beschaffenheit, so hat auch die Flamme eine sehr geringe Leuchtkraft; sind jene oder irgend ein Zersetzungsproduct feuerbeständiger Natur, so ist auch die Flamme leuchtend. Wasserstoffgas giebt bei der Verbrennung Wasserdampf und desshalb eine nur wenig leuchtende Flamme; wird in dieselbe aber ein feuerbeständiger Körper, z. B. feiner Platindraht oder ein Stückchen Kalk gehalten, so wird sie mehr und mehr leuchtend. Phosphor giebt bei der Verbrennung die ziemlich feuerbeständige Phosphorsäure und bildet desshalb und wegen der rasch stattfindenden Verbrennung eine sehr leuchtende Flamme. Nun entstehen zwar bei der Verbrennung von Oel, Talg, Wachs u. s. w. am Docht nur dampf- und luftförmige Körper, welche in der Flamme zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, aber durch die hierbei erzeugte Hitze werden die in dem dunklen Kegel der Flamme befindlichen Kohlenwasserstoffe zersetzt; sie zerfallen in Wasserstoffgas, welches nach aussen und oben geht und rasch verbrennt, und in sehr fein zertheilten Kohlenstoff, welcher schwebend erhalten und in der Flamme stark erhitzt wird, daher unter langsamer Verbrennung, aber steter Erneuerung, das Leuchten verursacht. Je grösser nun die

Abscheidung des feinen Kohlenstoffes und um so stärker und rascher die Zuführung von atmosphärischer Luft und die Verbrennung ist, um so mehr leuchtet auch die Flamme, ohne zu russen. Beim Leuchtgas findet die grösste Abscheidung von Kohlenstoff, die rascheste Verbrennung und desshalb auch die stärkste Lichtentwicklung statt. Steht hingegen die Zuführung des atmosphärischen Sauerstoffgases nicht im Verhältniss zu dem sich abscheidenden Kohlenstoff, so entweicht er zum Theil unverbrannt und verursacht das Russen der Flamme.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Der Kohlenstoff vereinigt sich in mehreren Verhältnissen mit dem Stickstoff, aber nie unmittelbar. Wird eine nicht flüchtige stickstoffhaltige organische Substanz der trocknen Destillation unterworfen, so hinterbleibt stets eine stickstoffhaltige Kohle, die bei der Leimkohle $= C_6N$ zusammengesetzt ist. Wird eine derartige Kohle wiederholt mit Kali geglüht, so bildet sich unter Desoxydation des Kali's eine andere Verbindung des Kohlenstoffes mit Stickstoff ($=C_2N$), welche an das abgeschiedene Kalimetall tritt und der Ueberschuss von Kohle bleibt zurück, wie die Formel

$$C_6N + KO = KC_2N + 4C$$

ergiebt. Diese neue Verbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff heisst wegen der blauen Farbe ihrer Verbindung mit Eisen Cyan, richtiger Kyan (weil von *κύανος* abgeleitet) und verhält sich gegen die übrigen einfachen Stoffe selbst wie ein Salzzeuger und muss als ein zusammengesetztes Radical in der organischen Abtheilung erörtert werden, da sie in ihren Verbindungen einige sehr wichtige Heilmittel giebt. Unter besonderen Umständen bildet sich aus gewissen Cyanverbindungen ein anderer Kohlenstickstoff, das Mellan ($=C_6N_4$), das jedoch nur von wissenschaftlichem Interesse ist.

Als stickstoffhaltige Kohle waren früherhin mehrere Verkohlungsproducte officinell; so verkohlte Mäuse, verkohlte Kröten u. s. w. In der neueren Zeit hat die Fleischkohle, *Carbo Carnis*, noch hin und wieder Anwendung gefunden und Knochenkohle, *Carbo ossium*, ist jetzt noch, wenn auch in anderer Beziehung im starken Gebrauch.

Die Knochenkohle soll nach der Oestreich. Pharmakopöe einige Male mit kochendem Wasser ausgewaschen werden, muss rein schwarz sein und darf an Wasser nichts Färbendes oder Feuerbeständiges abgeben.

Die Knochenkohle ist gewöhnlich mehr oder weniger stark metallglänzend und enthält neben Kohlenstoff und Stickstoff bedeutende Mengen von phosphorsauren und kohlensauren Salzen, so wie auch geringe Mengen von Cyan-, Chlor- und Schwefel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0266-9

verbindungen, von denen sie durch Behandlung mit Salzsäure Waschen mit Wasser *(Carbo ossium praeparatus)* gereinigt werden kann.

Die Knochenkohle wird hauptsächlich als Entfärbungsmittel benutzt, wobei man sich für pharmaceutische Zwecke am zweckmässigsten der mit Salzsäure gereinigten bedient. Sie findet ihre Hauptanwendung zur Entfärbung des Saftes in Zuckerfabriken und wird auch häufig als schwarzes Farbmaterial, z. B. für Stiefelwichse verbraucht.

Chlor.

Chlorium . Cl = 35,5 oder 443,75.

Das Chlor findet sich in der Natur niemals frei, sondern stets mit Metallen und zwar in der grössten Menge mit Natrium verbunden als Koch- und Steinsalz. Es wird entweder aus diesem durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure oder aus seiner Wasserstoffverbindung, der Salzsäure, durch Berührung mit Braunstein abgeschieden (vergl. unten).

Das Chlor ist im isolirten Zustand gasförmig, lässt sich aber bei Abkühlung und einem Druck von 4 Atmosphären zu einer gelben, sehr beweglichen Flüssigkeit verdichten. Es ist von gelblichgrüner Farbe und 2,44 spec. Gew., hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und wirkt stark auf die Respirationsorgane, ist nicht für sich, aber mit grossen Mengen atmosphärischer Luft athembar, zersetzt im feuchten Zustand alle Pflanzenfarben und bleicht sie dauernd, zerstört alle riechenden Stoffe, Miasmen und Contagien und löst sich in bei + 10° in $^1/_3$ seines Volumens Wasser, welche Lösung als *Liquor* oder *Aqua Chlori*, Chlorwasser, officinell ist.

Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet: Drei Unzen käuflicher Chlorwasserstoffsäure mit einer Unze gemeinen Wassers vermischt auf eine Unze gepulverten Mangansuperoxydes, welches in einem geräumigen Kolben von Glas enthalten ist, zu giessen, diesen mittels einer zweischenkeligen Gasleitungsröhre mit einer, eine Unze gemeinen Wassers enthaltenden zweihalsigen Flasche und diese auf gleiche Weise mit einer anderen, zwei Pfund destillirten Wassers enthaltenden Flasche zu verbinden und (nach vollständigem luftdichtem Verschluss) bei gelindem Feuer so lange zu erhitzen, bis kein Chlor mehr übergeht. Die Preuss. Pharmakopöe hingegen verordnet auf dreizehn Unzen (reiner?) Chlorwasserstoffsäure je vier Unzen des gemeinen Wassers und gepulverten Mangansuperoxydes zu nehmen und das bei dem Erwärmen sich entwikkelnde Chlorgas unmittelbar in eine Flasche mit neun Pfund vier Unzen gemeinen (für den äusserlichen Gebrauch) oder (für den innerlichen Gebrauch) destillirten Wassers einzuleiten.

Diese Bereitungsweise des Chlors hat verschiedene Uebelstände, denn sie erfordert wegen der Säureverdünnung eine höhere Erwärmung und veranlasst wegen der Verwendung des gepulverten Braunsteins leicht ein Festwerden desselben am Boden und dadurch ein Zerspringen des Entwicklungsgefässes. Ausserdem wird das Wasser nicht stets gleichmässig mit Chlorgas gesättigt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0267-5

Mohr empfiehlt zur Vorbeugung dieser Uebelstände die Anwendung von wenig, aber concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf viel und nur erbsengross zerstückeltes Mangansuperoxyd, wo bei 2 bis 3 Th. der ersteren auf 12 Th. des letzteren schon bei gelinder Erwärmung, ohne Schäumen oder Anbacken der Masse, die Entwicklung des Chlorgases beginnt, denn

$$MnO_2 + 2ClH = MnCl + 2HO + Cl.$$

(Eine Waschung des Chlorgases, wie es die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, ist wohl in jedem Fall nöthig, da ausser mechanisch übergeführter Säure auch leicht etwas Chlormangan verflüchtigt wird). Für die Absorption des Chlorgases empfiehlt Mohr sehr zweckmässig die Schüttelmethode, indem man das Chlorgas (wegen seiner bedeutenden Schwere leicht ausführbar) in aufrecht stehende, zu $^1/_3$ oder höchstens zu $^1/_2$ mit Wasser angefüllte Flaschen leiten und jede Flasche, nachdem sie sich vollständig mit einem grünlichgelben Dampf erfüllt hat, mit der verschlossenen Oeffnung nach unten tüchtig durchschütteln und von Zeit zu Zeit durch schwaches Lüften des Stopfens atmosphärischer Luft zutreten lassen soll, bis diese nicht mehr eintritt. Die so behandelte Flasche wird nun wiederum aufrecht hingestellt, mit Chlorgas gefüllt und die Schüttelarbeit vorgenommen, was so oft wiederholt wird, bis nach dem ersten Schütteln beim Oeffnen keine atmosphärische Luft eintritt, wo dann das Wasser vollständig gesättigt ist (Es ist von selbst einleuchtend, dass man sowohl die Entwicklung des Chlorgases als das Sättigen des Wassers damit in jedem Fall an einem gut ziehenden Ort vor dem Wind unternimmt, um nicht die Respirationsorgane zu überreizen. Hat dieses bereits stattgefunden, so ist der Genuss eines fettgestrichenen Butterbrodes oder eines stärkeren Branntweins ein Linderungsmittel). Das gesättigte Chlorwasser wird in kleine, mit gut schliessenden Glasstöpseln versehenen Flaschen an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt. Will man das Chlorgas lange Zeit hindurch darstellen, so setzt man auf die beim Schwefelwasserstoff angegebene Weise eine Trichterröhre in den Kolben, der die ausreichende Menge Braunstein enthält, und lässt nur nach und nach die Salzsäure durch den Trichter nachfliessen.

Man kann auch das Chlorgas aus Braunstein (Mangansuperoxyd) und Kochsalz mittels Schwefelsäure abscheiden; die Erklärung des dabei thätigen Vorganges ist aber schwieriger. Die Hälfte Sauerstoff des Braunsteins tritt an das Natrium des Kochsalzes zu Natron und dieses mit der Hälfte Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, dagegen die andere Hälfte Schwefelsäure mit dem theilweise desoxydirten Braunstein zu schwefelsaurem Manganoxydul zusammen, während das Chlor des Kochsalzes abgeschieden wird, wie aus:

$$MnO_2 + NaCl + 2SO_3, HO = MnO, SO_3 + NaO, SO_3 + 2HO + Cl$$

hervorgeht. Bei den der Formel entsprechenden Gewichtsverhältnissen wird jedoch nicht alles Chlor entwickelt, wenn nicht das Gemische bis zur vollständigen Trockne erhitzt wird, und es ist zweckmässiger, die doppelte Menge concentrirte Schwefelsäure wirken zu lassen, wo dann unter Bildung von saurem schwefelsaurem Manganoxydul und Natron das Chlor vollständig in Freiheit gesetzt wird. Man nimmt in letzterem Fall auf 6 Loth Kochsalzes $4^1/_2$ Loth Braunsteins und 20 Loth englischer Schwefelsäure. Der Apparat hierzu ist derselbe, wie zuvor.

Das Chlorwasser ist eine gelblich-grüne, stark nach Chlor riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche Lackmuspapier augenblicklich bleicht und Goldblättchen zu lösen im Stande ist; am Licht entwickelt es Blasen von Sauerstoffgas, in-

dem das Chlor den Wasserstoff anzieht (wesshalb es an einem dunklen Ort aufbewahrt werden muss). Das bei + 10° vollständig gesättigte Chlorwasser entlässt sowohl bei höherer, als bei niedrigerer Temperatur Chlor. — Wird feuchtes Chlorgas niedriger Temperatur ausgesetzt, so entsteht ein Chlorhydrat (Cl, 10 Aq.) als eine weisslich-gelbe Krystallmasse; eine ähnliche Masse setzt sich auch mitunter beim Sättigen des Wassers mit Chlor bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur ab.

Die Prüfung des Chlorwassers auf seinen Chlorgehalt ist schwierig; sie geschieht am genauesten dadurch, dass man es mit überschüssigem Ammoniak vermischt, dann mit Salpetersäure übersättigt und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd fällt; der gebildete, aus Chlorsilber bestehende Niederschlag enthält 24,7% Chlor. Da nun 1 Kubikzoll Chlorgas 0,96 Gran wiegt und ein gutes Chlorwasser wenigstens das $2^1/_2$fache seines Volumens Chlor enthält, so müssen in 3 Unzen Chlorwasser (= 5 Kubikzolle) genau 11 Gran (= $12^1/_2$ Kub. Zoll) Chlorgas enthalten sein und diese $44^1/_2$ Gran Chlorsilbers geben. Bei dieser Prüfung muss man aber darauf sehen, dass das Chlorwasser nicht bereits durch den Einfluss des Lichtes Chlorwasserstoffsäure enthält, die dann unmittelbar durch salpetersaures Silberoxyd angezeigt wird. Sonst muss sich das Chlorwasser ganz rein verhalten und das für den innerlichen Gebrauch mit destillirtem Wasser bereitete muss sich vollständig in der Wärme verflüchtigen lassen.

Das Chlor wird theils gasförmig (mitunter auch als wässerige Lösung) zur Zerstörung von Contagien, Miasmen, fauligen und farbigen Stoffen und als Chlorwasser sowohl äusserlich wie innerlich angewendet, in welchem letzteren Fall es am zweckmässigsten rein oder nur mit Wasser verdünnt gegeben werden sollte, da das Chlor in den meisten Fällen mit Wasserstoff- und Sauerstoff-haltigen Körpern zusammengebracht ersteren anzieht und letzterer als solcher, bei organischen Körpern als Kohlensäure abgeschieden wird. Man benutzt es ferner zur Lösung und Scheidung gewisser Metalle und dann fast durchgehends im Moment seines Freiwerdens, was beim Vermischen von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure der Fall ist, indem

$$3\,ClH + NO_5 = 3\,HO + NO_2 + 3\,Cl$$

giebt. Ein derartiges Gemische heisst, weil es zur Trennung des Goldes von Silber benutzt wird, Goldscheidewasser oder Königswasser, *Aqua regia*, und ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Acidum chloro-nitrosum*, weil bei gewöhnlicher Temperatur kein Stickstoffoxydgas, sondern Salpetrigsäure erzeugt wird, was

$$2ClH + NO_5 = 2HO + NO_3 + 2Cl$$

ergiebt, aufgenommen und soll aus zwei Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure und einem Theil concentrirter Salpetersäure zusammengesetzt werden. Ausserdem wird das Chlor häufig in den Künsten und Gewerben verwendet; so dient es bei der Entfuselung des Branntweins, zum Bleichen der baumwollenen, leinenen und hanfenen Gewebe, der Lumpen für Papierfabrikation und des Papierleims selbst, zum Weissmachen des Papiers auf gedunkelten Kupferstichen und Drucksachen, zur Entfernung von Tinte aus Papier und anderen weissen Zeugen und zu vielen anderen Zwecken.

Chlor und Sauerstoff.

Das Chlor verbindet sich nur mittelbar und bei Gegenwart

starker Basen mit dem Sauerstoff in vier verschiedenen Verhältnissen und zwar

35,5 Th. Chlor mit 8 Th. Sauerstoff zu Unterchlorigsäure = ClO,
35,5 „ „ „ 24 „ „ „ Chlorigsäure = ClO_3,
35,5 „ „ „ 40 „ „ „ Chlorsäure = ClO_5 und
35,5 „ „ „ 56 „ „ „ Ueberchlorsäure = ClO_7.

Keine dieser Säuren ist für sich und nur zwei, die erste und dritte, sind in Verbindung mit basischen Oxyden als pharmaceutische Präparate im Gebrauch. Sie haben sämmtlich sehr wenig Beständigkeit, indem sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen in ihre Elemente zerfallen. Auch ihre Salze zersetzen sich zum Theil leicht in Berührung mit leicht oxydirbaren Stoffen, beim Druck oder Berühren mit Schwefelsäure u. s. w.

Unterchlorigsäure.

Acidum subchlorosum . ClO = 43,5.

Die Unterchlorigsäure bildet sich bei der Einwirkung von stark gesättigtem Chlorwasser auf Quecksilberoxyd und bei der des gasförmigen Chlors auf verdünnte kohlensaure Alkalien oder auf Kalkhydrat.

Man gewinnt diese Säure dadurch, dass man stark gesättigtes Chlorwasser mit Quecksilberoxyd schüttelt, wobei $^1/_4$ des letzteren zersetzt und dessen Sauerstoff mit der Hälfte des vorhandenen Chlors verbunden wird, dagegen die andere Hälfte Chlor mit dem Quecksilber zu Quecksilberchlorid und dieses mit dem $^3/_4$ unzersetzten Quecksilberoxyd zu basischem Quecksilberchlorid zusammentritt, denn

$$2\,Cl + 4\,HgO = ClO + HgCl, 3\,HgO;$$

die Unterchlorigsäure bleibt in dem Wasser gelöst und wird aus diesem dadurch abgeschieden, dass man fürerst $^1/_6$ bei vorsichtiger Erwärmung abdestillirt und das Destillat mit einem Ueberschuss von trocknem salpetersaurem Kalk in Berührung bringt.

Die Unterchlorigsäure bildet ein dunkelgelbes Gas, welches sich schon bei gelinder Wärme unter heftiger Explosion zersetzt und auf viele brennbare Körper bei gewöhnlicher Temperatur zündend wirkt, wobei einerseits ein Chlorid, anderseits ein Oxyd entsteht.

Die unterchlorigsauren Alkalien sind in Wasser löslich und werden durch die Einwirkung anderer Säuren, selbst der Kohlensäure zersetzt. Die wässerige Lösung der Unterchlorigsäure wirkt doppelt so bleichend und zerstörend auf farbige Stoffe, wie Chlorwasser, indem hierbei nicht nur ihr Chlor, sondern auch ihr Sauerstoff thätig ist.

Man benutzt die unterchlorigsauren Salze, das Natron-, Kali- und Kalksalz hauptsächlich zum Bleichen, wesshalb sie auch Bleichsalze genannt werden, indem man sie entweder langsam durch die Einwirkung der atmo-

sphärischen Kohlensäure oder schnell durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt (vergl. auch unter Kali-, Natron- und Kalksalzen).

Chlorsäure.

Acidum chloricum . $ClO_5 = 75{,}5$

Die Chlorsäure bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Wasser, indem dabei $^5/_6$ des Kali's zersetzt und sein Sauerstoff auf $^1/_6$, dagegen sein Metall auf $^5/_6$ Chlor geworfen wird und die gebildete Chlorsäure sich mit dem unzersetzten $^1/_6$ Kali verbindet, wie aus der Formel

$$6\,Cl + 6\,KO + x\,Aq. = 5\,KCl + KO, ClO_5 + x\,Aq$$

hervorgeht; sie bildet sich auch beim Erhitzen des unterchlorigsauren Kalks mit Wasser beim Abschluss der Luft.

Man erhält diese Säure dadurch, dass man fürerst unterchlorigsauren Kalk bei Abschluss der Luft längere Zeit mit Wasser sieden lässt; hierbei wird $^2/_3$ des Chlors der Unterchlorigsäure von dem Metall des Kalks aufgenommen und dagegen von dem $^1/_3$ Chlor der abgeschiedene Sauerstoff gebunden, so dass der ursprünglichen Sauerstoffmenge noch $^2/_3$ zutreten und, wie die Formel

$$3\,CaO, ClO = 2\,CaCl + CaO, ClO_5$$

ergiebt, chlorsaurer Kalk entsteht. Wird dessen wässerige Lösung so lange mit Schwefelsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, so wird die Chlorsäure vollständig abgeschieden, denn

$$CaO, ClO_5 + x\,Aq + SO_3 = CaO, SO_3 + ClO_5 + x\,Aq,$$

und wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes fast rein erhalten.

Durch vorsichtiges Verdampfen lässt sich die wässerige Chlorsäure ziemlich concentriren und bildet dann eine stark sauer schmeckende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei + 40° unter heftigen Explosionen zersetzt wird, Papier beim Eintauchen mitunter entzündet und Lackmuspapier Anfangs röthet, aber schnell bleicht. Die chlorsauren Salze, *Chlorates*, die auf 5 Aequiv. Sauerstoff der Säure 1 Aequiv. Sauerstoff der Basis enthalten, haben zwar die Elemente der Säure fester gebunden, sind aber doch leicht, und besonders in Berührung mit brennbaren Körpern, durch Schlag oder Einwirkung concentrirter Schwefelsäure zersetzbar.

Von den chlorsauren Salzen wird nur das chlorsaure Kali und mitunter zur Feuerwerkerei das Barytsalz benutzt.

Die Ueberchlorsäure ($=ClO_7$) ist ebenfalls nur in der Verbindung mit Kali von einigem Interesse, indem sich dieselbe bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus reinem chlorsaurem Kali

bildet und wegen ihrer schwierigeren Zersetzung eine höhere Hitze als das chlorsaure Kali beansprucht (vergl. S. 219).

Die Chlorigsäure (ClC_3) ist gasförmig, doch coërcibel, tief grüngelb, leicht explosibel und in $^1/_6$ Wasser löslich, wird durch das Sonnenlicht zersetzt und wirkt mit Ausnahme von Gold, Platin und Antimon auf die Metalle lösend.

Chlor und Wasserstoff.

Das Chlor hat eine so grosse Verwandtschaft zum Wasserstoff, dass es sich mit diesem schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und am Sonnenlicht ungemein rasch verbindet und dem Wasser und vielen organischen Körpern unter dem Einfluss des Lichtes oder der Wärme den Wasserstoff entzieht. Das Product dieser Vereinigung heisst

Chlorwasserstoffsäure.

Acidum hydrochloratum oder *hydrochloricum* . $ClH = 36{,}5$.

Diese Säure, welche im gemeinen Leben wegen ihrer Gewinnung aus dem Kochsalz auch Salzsäure, *Acidum muriaticum* genannt wird, findet sich gasförmig in der Nähe von Vulkanen und mit Wasser im Magensaft. Sie bildet sich bei der Einwirkung von wässeriger Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure auf Chlormetalle und wird durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Kochsalz (s. unten) dargestellt.

Die Chlorwasserstoffsäure ist im reinen Zustand und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, lässt sich aber in der Kälte und bei starkem Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Das Gas ist farblos und von stechend saurem Geruch, erregt heftigen Husten, raucht an der Luft wegen Anziehung und Verdichtung von Feuchtigkeit, reagirt stark sauer, ist weder brennoch athembar, giebt bei der Berührung (und Erwärmung) mit Metalloxyden Wasser und Chlormetalle und wird durch die Einwirkung der leicht oxydirbaren Metalle unter Bildung von Chlormetall und Abscheidung von Wasserstoff zersetzt. Es löst sich unter Wärmeentwicklung in $^1/_{460}$ bis $^1/_{480}$ seines Volumens Wasser und bildet in verschiedenen Graden der Verdünnung die officinelle Salzsäure.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten für gewisse Verwendungen den Verbrauch von *Acidum hydrochloricum* oder *hydrochloratum crudum*, wie das Präparat in Fabriken angefertigt wird und schreibt erstere dafür ein spec. Gewicht von 1,16, letztere hingegen von 1,18 bis 1,19 vor. Auch als *Acidum hydrochloricum concentratum purum* lässt die Oestreich. Pharmacopöe ein Fabrikpräparat von 1,12 spec. Gewicht oder 24% Säuregehalt zu; ein Theil concentrirter reiner Salzsäure mit einem Theil

destillirten Wassers vermischt giebt nach derselben Pharmakopöe *Acidum hydrochloricum purum dilutum* von 1,06 spec. Gewicht oder 12 % Säure gehalt.

Die Preuss. Pharmakopöe hingegen verordnet die Darstellung von *Acidum hydrochloratum* (*purum*) in den pharmaceutischen Laboratorien. Dreissig Unzen getrockneten Kochsalzes werden in einem hinreichend geräumigen Kolben mit einem (erkalteten) Gemische aus funfzig Unzen roher Schwefelsäure und neun Unzen gemeinen Wassers übergossen; der Kolben wird mittels einer durch einen Caoutchoucbeutel auf den Hals und mittels eines durchbohrten Korkes in den einen Hals befestigten Gasleitungsröhre mit einer dreihalsigen Flasche verbunden, welche vier Unzen gemeinen Wassers enthält und in dem zweiten Hals mit einer bis zum Boden reichenden offenen Glasröhre, in dem dritten Hals aber mit einer zweischenkeligen Gasleitungsröhre versehen ist. Der eine kürzere Schenkel dieser Gasleitungsröhre reicht in der dreihalsigen Flasche nur bis unter den zum Einsatz dienenden Kork, der andere längere Schenkel aber in eine etwa vierzig Unzen Wasser fassende, mit dreissig Unzen destillirten Wassers versehene Vorlage bis Etwas unter die Oberfläche des Wassers. Das Sandbad, in welchem der Kolben eingesetzt ist, wird nach beendigtem Verschluss aller Fugen allmälig erwärmt und das Feuer nach und nach verstärkt (bis die Gasentwicklung beendigt ist) und währenddem die Vorlage gehörig abgekühlt. Nach Beendigung des Processes wird die in der dreihalsigen Flasche enthaltene Flüssigkeit beseitigt, die in der Vorlage enthaltene Säure aber mit so viel destillirten Wassers verdünnt, dass sie ein spec. Gewicht von 1,12 zeigt, worauf sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Bei der Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure aus dem Gemische von Kochsalz und wässeriger Schwefelsäure in den von der Pharmakopöe angegebenen Verhältnissen findet die Bildung von saurem schwefelsaurem Natron statt, denn 31 Kochsalz zu 50 Schwefelsäure verhalten sich nahe wie die Zahl von 1 Misch. Gew. Chlornatrium (= 58,5) zu der von 2 Misch. Gew. Schwefelsäurehydrat (= 98,0). Der hierbei thätige Process besteht darin, dass die Schwefelsäure vermöge ihrer, besonders durch die Wärme noch gehobenen Affinität zu basischen Oxyden das im Kochsalz (= NaCl) enthaltene Natrium auf Kosten des vorhandenenen Wassers zu oxydiren bestimmt und das gebildete Oxyd anzieht, während der frei gewordene Wasserstoff sich mit dem abgeschiedenen Chlor verbindet, denn

$$NaCl + 2SO_3, HO = NaO, 2SO_3, HO + ClH.$$

Derselbe Erfolg in Beziehung auf die Bildung und Abscheidung der Chlorwasserstoffsäure würde auch eintreten, wenn nur die Hälfte Schwefelsäure verwendet würde, wie aus der Formel

$$NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + ClH$$

hervorgeht, aber die Zersetzung verlangt dann eine höhere Temperatur und das zurückbleibende neutrale schwefelsaure Natron dehnt sich beim Erkalten so aus, dass gewöhnlich eine Zersprengung des Kolbens stattfindet. Obgleich nun auch die Chlorwasserstoffsäure leicht im wasserfreien Zustand ausgetrieben wird, so hat doch die Erfahrung gelehrt, dass die ganze Operation unter Zusatz von Wasser viel leichter vor sich geht; es wird eines Theiles durch den Zusatz von Wasser zur Säure die anfängliche, mit Aufschäumen verbundene und vor dem Verschluss des Apparates die Athmungsorgane beschwerende Entwicklung des Gases und das beim Erwärmen leicht mögliche Uebersteigen der Salzmasse verhindert, anderen Theiles geht aber doch das Gas ganz oder beinahe frei von Wasserdämpfen über, indem das saure schwefelsaure Natron bis zu 3 Mischungsgewichten Wasser ziemlich fest binden kann. Das Wasser

in der Zwischenflasche dient, wie bei der Ammoniakflüssigkeit, nur dazu, übergerissene Salz- und Säuretheile zu verdichten, also das Gas zu waschen, und von diesem selbst bleibt wegen nicht stattfindender Abkühlung nur eine geringe Menge zurück und geht fast vollständig in das in der Vorlage befindliche Wasser über; übrigens kann auch diese unreine Säure zu manchen Zwecken, z. B. als Reinigungsmittel verwendet werden.

Man kann auch aus der käuflichen rohen Salzsäure, welche mit Eisen, Chlor, Schwefligsäure oder Arsensäure häufig verunreinigt ist, eine reine Säure erhalten, wenn man dieselbe bis auf ein spec. Gewicht von 1,120 mit Wasser verdünnt und diese in einer Retorte, in welche man etwa $^1/_{24}$ doppelt-schwefelsauren Kali's gegeben hat, bringt, letztere in ein Sandbad einsetzt und bei gelindem Feuer nach einer kühl gehaltenen Vorlage abdestillirt, dabei aber die ersten Antheile wegen eines möglichen Gehaltes an Chlor oder Schwefligsäure beseitigt und nur $^3/_4$ abdestillirt; hat das Destillat noch nicht das spec. Gew. von 1,12, so fährt man mit der Destillation fort, indem das Uebergehende von bedeutenderer Mächtigkeit ist und zur Erzielung des verlangten spec. Gewichtes verwendet werden kann. Die Verdünnung der rohen Säure mit Wasser ist desshalb nothwendig, weil sie im concentrirten Zustand von vornherein beinahe wasserfreie Säure geben würde.

In den chemischen Fabriken wird die Salzsäure häufig als Nebenproduct bei der Sodabereitung gewonnen, indem man das hierzu nöthige schwefelsaure Natron durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Kochsalz darstellt und dabei stets solche Verhältnisse anwendet, dass neutrales schwefelsaures Natron entsteht. Dieses geschieht in besonderen Oefen, welche mit einer Reihe von Condensationsgefässen für die Chlorwasserstoffsäure verbunden sind, die sich in dem darin befindlichen Wasser verdichtet. Auch wird häufig die noch Kochsalz- oder Chlormagniumhaltige Mutterlauge der Salinen durch Erhitzung mit Schwefelsäure auf Chlorwasserstoffsäure und nebenbei auf schwefelsaures Natron und schwefelsaure Talkerde benutzt.

Die Prüfung der Chlorwasserstoffsäure geschieht auf ihren Säuregehalt durch die Ermittlung des spec. Gewichtes, auf feuerbeständige Substanzen durch Verdampfen, auf Chlor durch die Fähigkeit Goldblättchen zu lösen, auf Schwefelsäure in der verdünnten Säure durch Barytsalze, auf Schwefligsäure durch den Geruch und durch die Eigenschaft, nach dem Zumischen von Chlorwasser mit Barytsalzen die Schwefelsäurereaction zu geben, auf Eisenchlorid nach der beinahe vollständigen Sättigung mit Ammoniak durch Blutlaugensalz und auf Arsensäure endlich nach der Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser durch mässiges und lang andauerndes Einströmen von Schwefelwasserstoffgas an dem entstehenden, in Flocken sich abscheidenden gelben Niederschlag. (Es kann auch Schwefel dadurch gefällt werden, der sich aber nicht in Flocken abscheidet, sondern die Flüssigkeit milchig erhält und, wenn er sich wirklich niederschlägt, pulverig ist. Uebrigens muss in jedem Fall der entstandene Niederschlag weiter geprüft werden, wobei nach den beim Arsen und in der dritten Abtheilung angegebenen Verfahren zu arbeiten ist).

Die wässerige Chlorwasserstoffsäure bildet im concentrirtesten Zustand eine farblose, rauchende Flüssigkeit von 1,21 spec. Gewicht oder 42% Säuregehalt ($ClH, 6HO$); sie siedet früher als Wasser und entlässt unter Steigerung der Temperatur bis auf 110° C. Chlorwasserstoffgas, bei minder starker Säure auch zugleich Wasser; die bei 110° übergehende Säure hat mit der zurückbleibenden gleiche Stärke, bleibt so bis zur Trockne und zeigt ein spec. Gewicht von 1,104. Noch schwächere Säure

entlässt hingegen in der Hitze Anfangs eine dünnere Säure, bis ihr Siedpunkt auf 110° C. gestiegen ist, wo sie wieder mit einem spec. Gewicht von 1,104 ganz übergeht. Im concentrirtesten Zustand wirkt die Chlorwasserstoffsäure auf viele Pflanzenstoffe, weniger aber auf Thierkörper zerstörend.

Die mehr verdünnte Salzsäure wird in der Arzneikunde innerlich und äusserlich zu Bädern und Waschungen und im concentrirten Zustand mitunter zu Räucherungen verwendet. Ausserdem dient eine mehr oder weniger wasserhaltige und reine Säure zum Lösen verschiedener Metalle und Metalloxyde, indem sie mit ersteren unter Wasserstoffabscheidung, mit letzteren unter Bildung von Wasser Chlormetalle giebt, ferner zum Lösen verschiedener Erd- und Steinarten und als Reagens auf reines und kohlensaures Ammoniak und auf Silbersalze. Sie wird häufig in den verschiedenen Künsten und Gewerben gebraucht, wie zum Reinigen der Metalle, zur Lösung der mineralischen Substanz der Knochen für die Leimbereitung und der Knochenkohle für deren Erhöhung als farbstoffanziehendes Mittel, zur Auffindung von Kartoffelmehl im Weizenmehl, im sehr verdünnten Zustand zur Beförderung der Vegetation u. s. w.

Chlor und andere Elemente.

Das Chlor verbindet sich mittelbar mit Stickstoff zu Chlorstickstoff (Cl_3N), einer ölartigen, dunkelgelben Flüssigkeit, die sich unter den geringfügigsten Einflüssen, durch Erschütterung, gelinde Erwärmung, Berührung mit brennbaren Körpern u. s. w. unter der furchtbarsten Explosion zersetzt und desshalb auch Höllenöl genannt wird. Für den Pharmaceuten wollen wir bemerken, dass diese Substanz sich dann bildet, wenn reines Ammoniak oder in Wasser gelöste Ammoniakverbindungen mit einem Ueberschuss von Chlor in Berührung kommen und dass derartige Einwirkungen unterlassen werden müssen und nöthigen Falles nur mit der grössten Vorsicht auszuführen sind.

Mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff kann sich das Chlor, mit beiden letzteren sogar unmittelbar verbinden. Ein Chlorkohlenstoff (Cl_3C_2) ist dadurch merkwürdig, dass er neben seiner krystallischen und flüchtigen Beschaffenheit einen auffallend starken campherartigen Geruch besitzt; die Verbindung des Chlors mit Kohlenoxyd heisst Phosgengas (OOCl), weil sie am Licht entsteht und luftförmig ist.

Brom.

Bromium . Br. 80,0 oder 1000,0.

Das Brom findet sich in der Mutterlauge des Meerwassers und mehrerer Soolen an Magnium gebunden, aber stets nur in geringer Menge, in noch geringerer Quantität in manchen Kochsalzarten und verschiedenen Seegewächsen. Es wird aus den genannten Mutterlaugen gewonnen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0275-9

Die bromhaltige Mutterlauge wird so lange mit Chlorgas behandelt, bis sie sich nicht mehr dunkler färbt; hierdurch werden die Bromverbindungen zersetzt und dagegen Chlorverbindungen gebildet. Um nun das Brom zu isoliren, wird die Flüssigkeit so oft mit Aether geschüttelt und dieser mittels eines Scheidetrichters abgelassen, bis er farblos bleibt. Die ätherische Lösung des Broms wird dann mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, wodurch Bromkalium und bromsaures Kali entstehen, denn

$$6\,Br + 6\,KO + x\,Aq = 5\,KBr + KO, BrO_5 + x\,Aq,$$

welche in der wässerigen Flüssigkeit bleiben (der farblos gewordene Aether wird durch Rectificiren über Chlorcalcium entwässert und bei neuer Bromscheidung benutzt) und durch Verdampfen und Glühen gänzlich in Bromkalium verwandelt werden. Dieses wird nun in einer Retorte mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, wobei derselbe Vorgang wie bei der Darstellung des Chlors aus Kochsalz mittels Braunstein und Schwefelsäure stattfindet und durch die Formel

$$KB + MnO_2 + 4\,SO, HO = MnO, 2\,SO_3, HO + KO, 2\,SO_3, HO + 2\,HO + Br$$

versinnlicht wird. Das in die kühl zu haltende Vorlage übergehende Brom wird durch Rectification über Chlorcalcium entwässert.

Einfacher ist die Gewinnung des Broms, wenn die möglichst von Kochsalz befreite Mutterlauge längere Zeit mit Kalkhydrat gekocht wird, wobei das Brommagnesium in Magnesiahydrat und Bromcalcium verwandelt wird, denn

$$MgBr + CaO, HO = MgO, HO + CaBr.$$

Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Filterinhalt gut ausgewaschen, das ganze Filtrat zur Trockne beinahe verdunstet und nun der Rückstand mit Salzsäure und Braunstein in einer Retorte mir Vorlage erhitzt. Hierbei wird durch den Sauerstoff des Braunsteins fürerst der Wasserstoff der Salzsäure und die Hälfte des freigewordenen Chlors von dem Mangan gebunden, während die andere Hälfte das Bromcalcium zersetzt und Chlorcalcium bildet, Brom dagegen in Freiheit gesetzt wird. Der Process wird kurz durch

$$MnO_2 + 2\,ClH + CaBr = MnCl + 2\,HO + CaCl + Br$$

versinnlicht; das Brom wird ebenfalls über Chlorcalcium entwässert.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur und selbst unter 0° flüssig und von 2,99 spec. Gewicht, erstarrt aber bei — 20° zu einer krystallinischblättrigen Masse und siedet schon bei + 59° C., wobei es sich in einen braunrothen Dampf von 5,39 spec. Gewicht verwandelt. Es hat in Masse eine braunrothe Farbe und ist in dünnen Schichten hyacinthroth und durchsichtig, hat einen chlorähnlichen, aber weit unangenehmeren Geruch, bleicht die Pflanzenfarben und färbt Stärkmehlkleister orangegelb. Es löst sich etwas in Wasser, mehr in Weingeist und Aether.

Das Brom wird als innerliches und äusserliches Heilmittel selten für sich, meist mit anderen Elementen verbunden angewendet und ist als der vorzugsweise wirkende Bestandtheil verschiedener Soolen und deren Mutterlaugen zu betrachten. Es ist mitunter ein Bestandtheil des Chlorgases, dem es dann den ganz eigenthümlichen unangenehmen Geruch ertheilt.

Brom und Wasserstoff.

Die Bromwasserstoffsäure, *Acidum hydrobromatum* (=BrH) wird durch Erhitzung von Bromkalium mit Schwefel-

säurehydrat als ein farbloses, der Chlorwasserstoffsäure ähnlich stechend riechendes, die blauen Pflanzenfarben röthendes, nicht brenn- und athembares Gas von 2,731 spec. Gewicht erhalten und in grosser Menge von Wasser absorbirt; die concentrirteste Lösung in Wasser ist gelblich und von 1,29 spec. Gewicht.

Die Bromwasserstoffsäure wird zwar nicht medicinisch angewendet, aber mitunter bei der Darstellung von Bromverbindungen benutzt.

Iod.

Iodum . I = 127,0 oder 1587,50.

Das Iod ist ein dem Chlor und Brom analoger, aber im Ganzen nur selten und nie frei vorkommender Stoff. Es findet sich mit Alkalimetallen verbunden in der Asche mehrerer Seegewächse, im Meerwasser, in einigen Soolen und Mineralwässern, im Steinsalz und einigen Mineralien, selbst, aber in äusserst geringen Mengen, in einigen Süsswasserquellen und Wasserpflanzen und wird aus der Aschenmutterlauge der Seegewächse dargestellt.

Das Iod kann nur im Grossen mit Vortheil gewonnen werden; da es nun in den Fabriken sehr rein dargestellt wird, so gestatten die Herausgeber der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe die Verwendung des aus dem Handel bezogenen Iodes für medicinische und pharmaceutische Zwecke, insofern es allen Anforderungen entspricht.

Man verfährt in den Fabriken auf folgende Weise bei der Darstellung des Iodes. Die Asche der Seetange, welche jedoch nicht bei zu starker Erhitzung gebrannt sein darf und mitunter noch unter dem Namen Kelp oder Varec in den Handel kommt (wurde früherhin auf Soda bearbeitet) wird, da sie wegen des grossen Gehaltes an Salzen stets geschmolzen ist, in kleine Stücke geschlagen und mit kaltem Wasser ausgezogen, die erhaltene Lauge in offenen Schalen eingedampft und von den dabei sich ausscheidenden, aus Kochsalz, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron bestehenden Salzen mittels einer durchlöcherten Schaufel getrennt. Ist die Abscheidung der Salze beendigt, so überlässt man die Lauge in einer flachen Pfanne der Abkühlung, wobei sich eine Kruste von Chlorkalium bildet, die beseitigt und die Lauge noch so oft eingedampft und der Abkühlung überlassen wird, als noch eine derartige Kruste entsteht. Die so vorläufig gereinigte Lauge wird nun mit so viel Schwefelsäure vermischt, dass sie stark sauer reagirt; hierbei entwickeln sich wegen vorhandener schwefligsaurer und kohlensaurer Salze, Schwefel- und Cyanalkalimetalle Schwefligsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff. Nach einigen Tagen wird die helle Flüssigkeit in eine kleinere Retorte gebracht, hier fürerst bis auf 60° C. erwärmt und dann mit dem Braunsteinpulver vermischt, worauf man schnell einen Bleihelm aufsetzt und diesen mit drei oder mehreren in einander gehenden Ballons verbindet. Die durch die Einwirkung der wasserhaltigen Schwefelsäure auf Iodmetalle abgeschiedene Iodwasserstoffsäure entlässt an den halben Sauerstoff des Braunsteins den Wasserstoff und das Iod tritt schnell in Dämpfen auf, die nach den Ballons gehen und sich hier verdichten. Ist die erste Einwirkung beendigt, so wird durch die Tubulatur des Helms wiederum Braunstein und Schwefelsäure zugesetzt, was so oft wiederholt wird, als noch Ioddämpfe bei frischem Zusatz von Säure und Braunstein entwickelt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0277-0

Die Erhitzung der Retorte ist so vorsichtig zu leiten, dass nur möglichst wenige Wasserdämpfe mit den Ioddämpfen übergehen und damit diese sich um so schöner verdichten. Ist die Erhitzung zu hoch getrieben, so wird aus den vorhandenen Chloriden auch Chlor abgeschieden, das sich mit dem Iod zu einer sehr flüchtigen Verbindung vereinigt und so Verluste herbeiführt. Sind die Cyanverbindungen zuvor nicht vollständig zersetzt worden, so bildet sich auch Iodcyan, das als sehr flüchtiger Körper sich in dem entferntesten Ballon in Form weisser biegsamer Nadeln verdichtet.

Auf einem einfacheren Weg lässt sich das Iod darstellen, wenn man die gereinigte Kelpmutterlauge so lange mit einem Gemische einer wässerigen Lösung von 1 Th. krystallisirten Kupfervitriols und $2^1/_4$ Th. krystallisirten Eisenvitriols fällt, als noch ein weisser Niederschlag von Kupferiodür entsteht. Hierbei wird, indem durch das Bestreben des Eisenoxyduls, sich höher zu oxydiren, das Kupferoxydsalz sich in Kupferoxydulsalz, wie aus der Formel

$$2\,CuO, SO_3 + 2FeO, SO_3 = Cu_2O, SO_3 + Fe_2O_3, 3SO_3$$

hervorgeht, verwandelt und dieses durch das Iodalkalimetall in Kupferiodür und schwefelsaures Alkali umgesetzt, was durch die Formel

$$Cu_2O, SO_3 + NaI = NaO, SO_3 + Cu_2I$$

versinnlicht wird. Das ausgewaschene und vollkommen getrocknete Kupferiodür wird mit Mangansuperoxyd erhitzt, wobei das Iod frei wird, indem die Hälfte Sauerstoff von jenem sich mit dem Kupfer verbindet, was durch die Formel $Cu_2I + MnO_2 = MnO + Cu_2O + I$ dargelegt wird.

Das Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schwarzgrau, metallglänzend und dem Graphit oder Eisenglimmer ähnlich, weich, zerreiblich und leicht pulverisirbar, in einzelnen Krystallen mit rother Farbe durchscheinend und in Masse undurchsichtig, hat einen eigenthümlichen chlorähnlichen, aber vorzugsweise nur in den Nasenhöhlen wahrnehmbaren Geruch und einen scharfen und herben Geschmack, schmilzt bei $+ 107^0$ C. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse, siedet bei 175 bis 180^0 und verwandelt sich dabei in einen violetten Dampf, der sich an kälteren Körpern krystallinisch verdichtet, ist jedoch bei jeder Temperatur verdampfbar und muss desshalb in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden; es löst sich in der 7000fachen Menge Wasser, sehr leicht in Weingeist, bräunt und zersetzt die organischen Stoffe und färbt Stärkmehlkleister intensiv blau. Die wässerige Lösung hat eine bräunliche Farbe und die weingeistige ist intensiv braun gefärbt. Letztere ist als *Tinctura Iodi*, Iodtinctur, officinell.

Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet: Eine Drachme Iodes in zwei Unzen rectificirten Weingeists, die Preuss. Pharmakopöe aber: Acht und vierzig Gran Iodes in einer Unze höchst rectificirten Weingeists zu lösen.

Diese Iodtinctur enthält aber mit der Länge der Zeit eine Iodätherinverbindung, wesshalb sie nicht für zu lange Zeit dargestellt werden sollte.

Die Prüfung des Iodes ist sehr einfach, denn es muss sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre gelinde erwärmt vollständig verflüchtigen und darf dabei in dem kälteren Theil der Röhre nur wenig Wasser, keine dunkelgefärbten Tropfen (von Chloriod) und keine weissen Krystalle (von Cyaniod) ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0278-6
DFG

dichten. Für die Iodtinctur ist zu bemerken, dass die Lösung vollständig und sie von stets gleicher Zusammensetzung sein muss.

Die Anwendung des Iodes ist vorzugsweise die medicinische und es wird sowohl äusserlich wie innerlich bei träger, torpider Lymphgefässthätigkeit benutzt, muss jedoch mit grosser Vorsicht angewendet werden, da es zu den heftigsten Giften gehört, wesshalb eigentlich weniger das reine Iod und seine weingeistige Lösung, sondern seine chemischen Verbindungen verordnet werden sollten. Auch verwendet man seine wässerige Lösung als Reagens auf Stärkmehl.

Als Iod-haltiges Arzneimittel, besonders gegen Kröpfe, wird mitunter noch die Kohle von *Fucus vesiculosus* als *Aethiops vegetabilis*, häufiger aber die Kohle des Meerschwammes als *Carbo Spongiae* oder *Spongia usta* benutzt. Nach der Oestreich. Pharmakopöe soll der von Steinen und anderen fremden Beimengungen gut gereinigte Meerschwamm oder sog. Kropfschwamm in einem bedeckten Tiegel so lange vorsichtig erhitzt werden, als er noch (empyreumatisch riechende) Dämpfe ausgiebt und nach dem Erkalten in dem bedeckten Tiegel in ein feines Pulver verwandelt werden.

Iod und andere nichtmetallische Elemente.

Das Iod verbindet sich mit den übrigen bereits erörterten Elementen zum Theil in verschiedenen Verhältnissen. Von gewissem pharmaceutischen Interesse sind die Chlorverbindungen, mehr aber noch die Iodwasserstoffsäure, *Acidum hydriodatum* (= IH), welche sich bei der Einwirkung von Wasser auf Iodphosphor ($PI_3 + 3HO = PO_3 + 3IH$) bildet; sie ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, an der Luft weisse Dämpfe bildendes Gas von 4,385 spec. Gewicht; die concentrirteste wässerige Lösung (erhalten durch Einwirken von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser vertheilt Iod [$I + SH + xAq = S + IH + xAq$] und Verdampfen der hellen Flüssigkeit unter der Luftpumpe) ist eine farblose Flüssigkeit von 1,70 spec. Gewicht, die an der Luft Dämpfe ausstösst, bei + 125° siedet und sich ziemlich schnell unter Abscheidung von Iod und Färbung der Flüssigkeit zersetzt.

Die Iodwasserstoffsäure ist zwar nicht als Heilmittel im Gebrauch, kommt aber bei der Darstellung einiger officinellen Iodpräparate in Anwendung.

Fluor.

Fluorium . F = 19,0 oder 237,50.

Das Fluor ist das acide Radical des Flussspathes, worin es mit Calcium gebunden ist. Es ist für sich noch gar nicht (oder nur wenig) bekannt. Von den Verbindungen des Fluors ist hier zu erwähnen: die Fluorwasserstoffsäure, *Acidum hydrofluoratum* (= FH), welche durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Flussspath ($CaF + SO_3, HO = CaO, SO_3 + FH$) in einem bleiernen Gefäss gewonnen wird und über + 15° gasförmig,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0279-5

unter dieser Temperatur tropfbarflüssig, farblos und von 1,06 spec. Gewicht ist, einen stechenden Geruch hat, auf die Haut gebracht Eiterblasen verursacht, an der Luft raucht und sich unter Wärmeentwicklung in Wasser löst; die concentrirte Lösung enthält 35,5% Säure (FH, 4HO), ist von 1,15 spec. Gew. und siedet bei + 121° C. Sie löst unter Bildung von Fluorkiesel (FSe_3) und Wasser die Kieselerde zu Kieselfluorwasserstoffsäure und tritt, mit Ausnahme von Gold, Platin und Blei, an alle Metalle unter Abscheidung von Wasserstoff das Fluor ab.

Die Fluorwasserstoffsäure wird als homöopathisches Heilmittel und, da sie wohl in ihrer wässerigen Lösung wie auch als Gas aus dem Glas die Kieselerde anzieht, zum Aetzen desselben, so wie auch bei der Analyse mehrerer Steinarten verwendet. Von den verschieden gefärbten Flussspathen waren früherhin einige als Edelsteine officinell.

Bor.

Borium . B = 11,0 oder 137,50.

Das Bor ist die brennbare Grundlage der Borsäure und noch nicht isolirt aufgefunden worden. Man scheidet es aus der Säure durch einen mächtigen galvanischen Strom oder durch Einwirkung von Kalium in der Hitze ab; es wird aber leichter aus Fluorborkalium dargestellt.

Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Fluorborkalium und Kalium in einer eisernen Röhre ($KF, BF_3 + 3K = 4KF + B$) und wäscht die erkaltete Masse fürerst mit reinem, dann mit salmiakhaltigem Wasser und zuletzt mit Weingeist ab.

Das Bor ist eine dunkel grünlichbraune, leicht zerreibliche, das Glas nicht ritzende, schwere, geruch- und geschmacklose, weder schmelzbare noch flüchtige und luftbeständige Masse, die sich im ungeglühten Zustand etwas in Wasser löst und beim Erhitzen auf + 300° C. an der Luft mit röthlicher Lichtentwicklung und unter Funkensprühen zu Borsäure verbrennt. Das Bor verbindet sich mittelbar auch mit einigen anderen Elementen.

Das Bor hat keine Anwendung und, mit Ausnahme der Borsäure auch keine Verbindung desselben; der Borschwefel wird von einigen Naturforschern als die Quelle der borsäurehaltigen Lagunen betrachtet.

Borsäure.

Acidum boricum . BO_3 = 35,0.

Die Borsäure findet sich frei im Sassolin und in Wasser gelöst in den vulkanischen Lagunen Toscana's, mit Natron verbunden als Tinkal in einigen Seen Asiens, mit Magnesia verbunden als Boracit. Man gewann sie früherhin nur aus ihrem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0280-6

Natronsalz, stellt sie aber jetzt im Grossen meist aus den Lagunendämpfen Toscana's dar.

Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung der aus Fabriken bezogenen Borsäure und diese soll, wenn sie mit Schwefelsäure oder Salzsäure verunreinigt ist, durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Borsäure wird aus dem Natronsalz, aus dem Borax, dadurch gewonnen, dass man 19 Th. desselben in 50 Th. kochenden destillirten Wassers löst und die Lösung in kleinen Portionen mit 5 Th. Schwefelsäurehydrates vermischt. $NaO, BO_2 + SO_3, HO = NaO, SO_3 + BO_3 + HO$. Nach dem Erkalten und längeren Stehen giesst man von den gebildeten Krystallen die Mutterlauge ab und dampft diese selbst noch so oft ein, als beim Erkalten und Stehen Krystalle gebildet werden. Sämmtliche Krystalle werden, um sie von einem Rückhalt von schwefelsaurem Natron zu reinigen, in siedendem Weingeist gelöst und der Abkühlung überlassen, die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und diese in einer Retorte mit etwas Wasser vermischt destillirt, wobei der Rest der Borsäure abgeschieden wird. Sämmtliche aus dem Weingeist und dessen Mutterlauge erhaltene Krystalle werden in einem Platin- oder Porzellantiegel zusammengeschmolzen, worauf man die geschmolzene Masse durch Auflösen in kochendem Wasser und langsame Abkühlung in Krystalle verwandelt und die Mutterlauge davon noch einige Male abdampft und der Abkühlung überlässt.

In Italien wird aus dem Lagunenwasser und den darin hervorbrechenden borsäurehaltigen Dampfströmen die Borsäure durch die Hitze der Dampfströme selbst bis zum Krystallisiren gebracht. Die Dampfschlöte sind durch ein sie umgebendes dichtes Mauerwerk in Bassins gefasst, welche reihenweise und terrassenförmig neben einander angebracht und durch Kanäle verbunden sind. Das oberste Bassin wird mit Lagunen- oder Bachwasser gefüllt und hier 24 Stunden lang den Dampfströmen ausgesetzt, wodurch es den Siedpunkt erreicht und borsäurehaltig wird; man lässt nun das Wasser in das zweite Bassin und jedesmal nach 24 Stunden in das dritte, vierte und fünfte ab, während in das erste wieder Lagunen- oder Bachwasser gebracht und nach 24 Stunden nach dem zweiten u. s. f. abgelassen wird, so dass alle 24 Stnnden eine neue Füllung der verschiedenen Bassins stattfindet. Aus dem letzten Bassin kommt nun die mehr mit Borsäure gesättigte Lauge in ein Reservoir zur Klärung und, wenn diese stattgefunden hat, in vier Paar bleierne Pfannen, wo sie bis zur Hälfte eingedunstet und dann in zwei Paar Bleipfannen abgelassen, hier zur Häfte eingedampft und endlich nochmals nach einem Paar Bleipfannen abgelassen und hier so weit verdunstet wird, dass die Lauge beim Erkalten reichliche Krystalle giebt. Diese wird nun in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Kasten abgelassen; nach der Abkühlung kommen die Krystalle auf Körbe zum Abtröpfeln und auf Bodenräume, um hier getrocknet und dann als Waare in den Handel gebracht zu werden. (Die Heizung wird in allen Fällen durch die Dampfströme bewerkstelligt und kommt kein Feuermaterial in Anwendung). Die so gewonnene Borsäure enthält noch gegen 25% fremde Stoffe, namentlich schwefelsaure Salze, deren Beseitigung so schwierig ist, dass man sie am zweckmässigsten auf die an betreffendem Ort anzugebende Weise mit Natron verbindet und in Borax verwandelt, aus dem dann die Säure auf die oben angegebene Weise rein abgeschieden werden kann.

Die reine Borsäure krystallisirt aus Wasser in weissen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden, etwas zähen, fettig anzufühlenden Blättchen mit 44% Wasser ($BO_3, 3HO$), das sie zur Hälfte bei 100°, zur anderen Hälfte aber erst beim Glühen ab-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0281-2

giebt, wobei sie eine farblose, durchsichtige und feuerbeständige, beim Erkalten spröde und glasartige Masse bildet. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist die Borsäure etwas flüchtig. Sie hat einen mehr bitterlich kühlenden, als säuerlichen Geschmack und ist sowohl in Wasser als in Weingeist, doch mehr in heissem als kaltem löslich; die weingeistige Lösung färbt merkwürdiger Weise das Curcumäpapier wie eine Basis braunroth und verbrennt beim Anzünden mit zeisiggrüner, besonders am Rand der Flamme auftretender Farbe.

Die Prüfung der Borsäure geschieht in der wässerigen mit Salpetersäure stark vermischten Lösung durch Barytsalze auf Schwefelsäure und deren Salze und durch salpetersaure Silberlösung auf Salzsäure oder Chlornatrium.

Die Borsäure bildet mit den basischen Oxyden die borsauren Salze, *Borates*, und hat auf trocknem Wege eine so starke Affinität zu den Basen, dass sie dabei die Salze sämmtlicher übrigen Mineralsäuren zersetzt. Sie giebt 7 Reihen von Salzen, in denen der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Basis wie $^2/_3$, $1^1/_3$, $1^1/_2$, 2, 3, 4 und 6 : 1 verhält. Auf nassem Wege hingegen werden die borsauren Salze durch die meisten Mineralsäuren zersetzt. Die borsauren Salze sind nur zum geringen Theil in Wasser, sämmtlich aber in Salpetersäure löslich und fast alle in der Hitze zu durchsichtigen, glasartigen, je nach dem vorhandenen Metalloxyd eigenthümlich gefärbten Massen schmelzbar. Sie werden leicht dadurch erkannt, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und mit Weingeist vermischt beim Anzünden und Umrühren der Flamme eine zeisiggrüne Farbe ertheilen.

Die Borsäure wurde früher als *Sal sedativum* als ein beruhigendes Mittel angewendet; jetzt benutzt man sie in der analytischen Chemie bei Löthrohrversuchen, ferner zur Blassgelbfärbung des Goldes, zur Darstellung von Borax, Flintglas und Glasflüssen, so wie auch in der Kattundruckerei.

Kiesel.

Silicium . Si = 21,0 oder 262,50.

Der Kiesel findet sich in der Natur nur oxydirt als Kieselerde rein oder mit Metalloxyden verbunden, und wird aus seiner künstlich erzeugten Verbindung mit Fluor durch Kalium abgeschieden.

Kieselfluorkalium wird mit seinem gleichen Gewicht Kaliums vermengt in einer Glasröhre durch die Flamme einer Weingeistlampe erhitzt und nach stattgefundener Reaction und Abkühlung die Masse fürerst bis zum Aufhören der alkalischen Reaction mit kaltem und dann mit heissem Wasser ausgewaschen.

Der Kiesel ist ein braunes, stark schmutzendes, schweres, nicht schmelzbares, feuerbeständiges, geruch- und geschmackloses

und nur in mit Salpetersäure gemengter Fluorwasserstoffsäure lösliches Pulver, verglimmt bei der Rothglühhitze, wenn es nicht zuvor im luftleeren Raum erhitzt war, an der Luft zu Kieselerde und verbindet sich auch mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Chlor und Fluor.

Kieselerde oder Kieselsäure.

Silicia . Acidum silicicum . $SiO_3 = 45{,}0$.

Die Kieselerde findet sich in der Natur rein und krystallisirt im Bergkrystall, Quarz und Amethyst, weniger rein im Quarzsand und Sandstein, mit Wasser, aber unlöslich, im Opal und gelöst in den heissen Quellen Islands, mit wenig fremden Oxyden im Achat, mit etwas Thonerde, Eisenoxyd und Wasser im Feuerstein, mit mehr Thonerde und mit Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Natron im Bimstein, Tripel und Polirschiefer und in festen chemischen Verbindungen mit verschiedenen basischen Oxyden in den sog. Silicaten. Auch im Pflanzen- und Thierreich findet sich Kieselerde, wenn auch nur in geringer Menge.

Die auf nassem Wege (z. B. aus kieselsaurem Natron durch eine Säure gefällt oder aus Fluorkiesel durch Wasser [$SiF_3 + 3HO = SiO_3 + 3FH$] abgeschieden) gewonnene Kieselerde ist im feuchten Zustand griesig-gallertartig und etwas in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich; nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen stellt sie ein weisses, lockeres, zwischen den Zähnen knirschendes, geruch- und geschmackloses und, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, in allen Säuren unlösliches Pulver dar.

Obgleich sich die Kieselerde als solche ganz neutral zeigt, so kann sie sich, im ungeglühten Zustand schon auf nassem Wege mit den Alkalien, im geglühten Zustand aber nur auf trocknem Wege mit den Oxyden sämmtlicher unedlen Metalle verbinden und kieselsaure Salze, *Silicates*, darstellen, welche in sehr mannichfaltigen Verhältnissen zusammengesetzt sind und zum Theil die verschiedenen Glasarten darstellen; sie sind sämmtlich feuerbeständig, zum Theil schmelzbar, durchsichtig bis undurchsichtig und mit Ausnahme der reinen kieselsauren Alkalien nicht in Wasser, zum Theil auch nur und besonders bei einem Ueberschuss von Alkali in Säuren löslich. Sie werden dadurch erkannt, dass sie, die kieselsauren Alkalien schon für sich, die übrigen aber nach dem Zusammenschmelzen mit vielem Alkali, bei der Einwirkung von Säuren, Verdampfen zur Trockne und Auflösen in Wasser reine Kieselerde hinterlassen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0283-3

Die reinsten, krystallisirten Arten der Kieselerde waren früherhin als sog. Edelsteine officinell und werden jetzt noch zur Darstellung von Schmucksachen verwendet. Reiner Quarz dient zur Darstellung von Glasflüssen für künstliche Edelsteine, in derben dichten Stücken zu Reibschalen, Farb- und Glättsteinen, ferner zur Fabrikation der feineren Sorten von Smalte, Glas und Porzellan, unreinerer hingegen zu der von Steingut und irdenen Waaren, in derben Massen als Baumaterial, Mühlstein, Strassenpflasterstein u. s. w., der Feuerstein zu Flintensteinen, Reibschalen u. s. w., zur Bereitung des englischen Steingutes und Flintglases, zum Schleifen von Glas und Metallen, der Bimstein zum Schleifen verschiedener Gegenstände, zum Glasiren von Töpferzeug und zur Fabrikation von Steinpappe, der Sand zu Kalkmörtel, zur Fabrikation der gewöhnlichen Glassorten, zum Schleifen, Putzen und Scheuern, der Tripel und Polirschiefer zum Putzen und Poliren von Glas und Metallen u. s. w.

Schwefel.

Sulphur . S = 16,0 oder 200,0.

Der Schwefel findet sich isolirt in der Nähe von Vulkanen und verbunden mit Sauerstoff als Schwefelsäure in verschiedenen Salzen, mit Wasserstoff im Schwefelwasserstoff der sog. Schwefelquellen und mit Metallen in den sog. Blenden oder Kiesen; er ist auch in einigen zugleich stickstoffhaltigen Pflanzen- und Thierstoffen enthalten. Er wird da, wo er isolirt vorkommt, durch Aussaigern, und aus seinen überschwefelten Metallverbindungen durch Erhitzen in verschlossenen Gefässen entweder in cohärenten Massen oder in pulveriger Beschaffenheit gewonnen.

Der Schwefel wird in festen Massen als Stangenschwefel, *Sulphur citrinum*, dessen Verwendung auch von der Oestreich. Pharmakopöe für gewisse Fälle gestattet ist, auf die Weise gewonnen, dass man die schwefelhaltigen Erdtheile in irdene Töpfe, welche gegen 3 Fuss hoch, nach oben und unten enger, an der oberen Verengerung mit einem Rohr und auf dem Kopf mit einem verschliessbaren Deckel zum Einfüllen versehen sind, giebt. Zwei Reihen derartiger Töpfe sind in einem gemeinschaftlichen Ofen so eingesetzt, dass Köpfe über die Ofendecke hervorragen und die Röhren noch grösstentheils im Feuerraum befindlich sind; an die an den Seiten des Ofens etwas hervorragenden Enden der Röhren werden irdene Vorlagen von derselben Form angesetzt, nur dass ihre Röhren nicht fallend, sondern denen im Feuerraum entsprechend steigend angebracht und zum Einsetzen dieser geeignet sind; auch haben sie am Boden eine verschliessbare Oeffnung. Nach der Füllung, Verschliessung und Einsetzung der Töpfe wird der Ofen langsam steigend bis zu einer mässigen Gluth angefeuert; dadurch verwandelt sich der Schwefel in Dampf, der nach den Vorlagen übergeht und sich hier anfangs als ein Pulver verdichtet, das aber durch die späteren Dämpfe bis zum Schmelzen erhitzt wird, so dass der ganze Inhalt der Vorlagen flüssig ist und bei zu grosser Anfüllung derselben durch die untere Oeffnung in ein mit Wasser gefülltes Fass abgelassen werden kann. Der hier erstarrende Schwefel stellt den Rohschwefel dar, welcher durch Schmelzen in bedeckten eisernen Gefässen und Stehenlassen in der Wärme von den mechanisch übergerissenen fremden Körpern durch Absetzenlassen gereinigt und dann in mit Wasser benetzte hölzerne Stangenformen ausgegossen wird.

Zur Gewinnung des Schwefels aus seinen Verbindungen mit Metallen

kann nur der Schwefelkies (FeS_2) benutzt werden, da er allein in manchen Gegenden in grösseren Massen vorkommt und bei der Erhitzung $^2/_5$ seines Schwefels oder 23% vom Gewicht des Kieses giebt. Man benutzt dazu liegende Retorten von feuerfestem Thon, welche cylindrisch oder quadratisch, am Boden horizontal und nach hinten mit einer weiteren, durch einen Deckel verschliessbaren Oeffnung versehen sind, nach vorn hin aber sich in eine lange, zum Theil rechtwinkelig nach unten gebogene Röhre verengern. Eine Anzahl dieser Retorten liegen in einem gemeinschaftlichen Ofen abwechselnd so, dass die hintern Oeffnungen und die Röhren aus der Ofenmauer hervorragen und die letzteren selbst mit ihren Oeffnungen in das Wasser hölzerner, mit Blei ausgeschlagener, im Deckel mit einer Oeffnung versehener Gefässe langen. Die Retorten werden jede mit $^3/_4$ bis 1 Centner gröblich gepochten Schwefelkieses besetzt und mit dem Deckel und Lehm dicht verschlossen, worauf man den Ofen langsam anfeuert und die zum Abtreiben des Schwefels nöthige Hitze 6—8 Stunden lang unterhält. Der Schwefel verwandelt sich dabei in Dampf und geht mit einigen Gasarten, welche durch die Oeffnung im Deckel entweichen, nach den Aufsammlungsgefässen, wo er sich als sog. Tropfschwefel verdichtet. Der Rückstand in den Retorten heisst der Schwefelabbrand; er wird noch heiss herausgenommen, durch neuen Schwefelkies ersetzt und auf Eisenvitriol durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit u. s. w. verarbeitet.

Der Tropfschwefel enthält gewöhnlich noch Schwefelarsen und mechanisch übergerissene Erztheile. Um ihn hiervon zu reinigen, wird er in die sogen. Läuterkrüge, die ohngefähr einen Centner fassen, zu 8 oder 12 in einen gemeinschaftlichen Ofen stehen und mit irdenen, zweihalsigen, weiten Helmen versehen sind, gebracht, und hier vom Neuen erhitzt. Es verdampft hierbei mit dem Schwefel auch rothes und gelbes Schwefelarsen, die sich aber schon in den Helmen selbst wieder verdichten, während der Schwefeldampf nach den Vorlagen, welche denen bei der Absaigerung des natürlichen Schwefels gleich sind, übergeht, hier sich verdichtet und später wieder flüssig wird, wo man ihn von Zeit zu Zeit in Wasser ablässt.

Der im Handel vorkommende weit reinere Schwefel ist sublimirter Schwefel, *Sulphur sublimatum*, und wird gewöhnlich als Schwefelblumen, *Flores Sulphuris*, bezeichnet. Man gewinnt ihn aus Rohschwefel auf folgende Weise: Zwei eingemauerte, 10 bis 12 Centner fassende Kessel sind so übermauert, dass das Mauerwerk nach hinten hin mit einer verschliessbaren Oeffnung versehen und nach vorn hin durch Kanäle mit einer steinernen Kammer verbunden ist. Diese Kammer fasst gegen 7000 Kubikfuss und ist mit einer, eine nach Aussen sich öffnende Klappe enthaltenden Abzugsesse und am Boden mit einer Thüre oder einem Abzugskanal, wohl auch mit beiden versehen. Die Kessel füllt man mit Rohschwefel, verschliesst die Oeffnung in der hinteren Mauer und erhitzt nun den Inhalt der Kessel; ist der Schwefel bis auf 150° erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt so lange zu Schwefligsäure, bis der Sauerstoff der über den Kesseln und in der Kammer enthaltenen atmosphärischen Luft verzehrt ist. Bei weiterer Erhitzung wird der Schwefel selbst in Dampf verwandelt, der nun die Schwefligsäure und das Stickstoffgas nach der Kammer und von hier durch die Abzugsesse ins Freie treibt, während er sich selbst so lange in der Kammer in der Form von kleinen, gelben, mikroskopischen Krystallen, die in Masse als Pulver erscheinen, verdichtet, bis hier die Temperatur auf + 108° gestiegen ist, was ohngefähr nach 3 Tagen eintritt. Die Verdampfung wird nun unterbrochen, der Raum durch Oeffnen der Thüre und aller Züge zugänglich gemacht und von den Schwefelblumen entleert. Hat man nur die Darstellung dieser Form zum Zweck, so muss man den Raum vollständig abkühlen lassen, bevor wieder die

Verdampfung des Schwefels unternommen wird. Soll hingegen hierbei zugleich fester gereinigter Schwefel gewonnen werden, so wird nach der Beseitigung der Schwefelblumen die Kammer sogleich wieder geschlossen und die Verdampfung des Schwefels fortgesetzt. Die Dämpfe desselben werden aber nun nicht mehr so weit abgekühlt, dass sie sich als Pulver verdichten können; sie gehen vielmehr in die flüssige Form über. Diese Operation kann aber auch nur bis zum siebenten Tag vom Beginn der Erwärmung an fortgesetzt werden, da dann die Kammer so weit erhitzt ist, dass die Verdichtung des Schwefeldampfes nicht darin stattfinden kann. Der flüssige Schwefel wird durch den Abzugskanal in Wasser abgelassen und nach dem Umschmelzen in die Formen gegossen, der ganze Raum aber der vollständigen Abkühlung überlassen. Ist während des Ganges der Operation der Schwefel in den Kesseln vollständig verflüchtigt, so wird die Oeffnung an den Kesseln aufgemacht, der erdige Inhalt in diesen schnell herausgekrükt und frischer Rohschwefel eingesetzt, darauf aber sogleich die Oeffnung wieder verschlossen.

Der so gewonnene sublimirte Schwefel ist zwar gewöhnlich in der Substanz rein, enthält aber in Folge der bei der Sublimation stattgefundenen Verbrennung Schwefligsäure oder, da sich diese langsam höher oxydirt, Schwefelsäure anhängend und er muss desshalb, wie auch die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für die Verwendung als *Sulphur sublimatum lotum* oder *depuratum* zum innerlichen Gebrauch vorschreiben, durch Waschen mit Wasser, bis dieses nicht mehr das Lackmuspapier roth färbt, gereinigt und nach dem Trocknen durch Absieben von gröberen Schwefelstücken oder anderen Körpern getrennt werden. Das Waschen geschieht am zweckmässigsten auf die Weise, dass man die Schwefelblumen vorerst mit einer kleinen Quantität gemeinen Wassers zu einer dünnen teigigen Masse gleichmässig anreibt, die sich nun vollständig in Wasser vertheilen und desshalb auch leichter (und zwar zuletzt mit destillirtem Wasser) auswaschen lässt. Ist dieses bewerkstelligt, so giesst man den Brei auf einen Spitzbeutel, lässt ihn hier abtröpfeln und bringt ihn endlich zwischen die Presse, worauf er auf Papier ausgebreitet und gegen Staub geschützt an einem mässig warmen Ort ausgetrocknet und zuletzt durch ein Sieb gerieben wird.

Der Schwefel ist dimorpher Beschaffenheit, d. h. er kann in zwei Formen, einmal in spitzen Rhombenoktaëdern, ein andermal in schiefen rhombischen Säulen krystallisiren. Wie er im Handel als Stangenschwefel vorkommt, stellt er eine strahlig-krystallinische, gelbe, sehr spröde, in der hohlen Hand knisternde Masse von 1,98 bis 2,00 spec. Gewicht dar. Er ist negativ idioelektrisch und ein schlechter Wärmeleiter, schmilzt bei $+ 112^0$ zu einer hellgelben, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, die bei $+ 160^0$ braun, dick und zähe (bei einer noch höheren Temperatur aber wieder dünner) wird und kommt bei $+ 420^0$ in Kochen, wobei er sich in einen braunrothen Dampf verwandelt, der sich an kälteren Stellen zu einem feinen gelben Pulver verdichtet. Bis $+ 250^0$ erhitzt und in kaltes Wasser geworfen, bildet der Schwefel mehrere Tage hindurch eine braune, weiche, zähe, bildsame Masse, welche mitunter plötzlich wieder fest und gelb wird. Der Schwefel ist ohne Geruch und Geschmack und löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leicht in erhitzten fetten Oelen, in Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff, aus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0286-0

welchen beiden letzteren er beim langsamen Verdunsten in Krystallen zurückbleibt.

Der Schwefel wird auf feuerbeständige Stoffe durch Erhitzen auf einem Porzellanschälchen und auf Arsen durch Digestion mit Ammoniak (und weitere Untersuchung des Aufgelösten nach den beim Arsen und in der dritten Abtheilung zu suchenden Angaben) geprüft. Die Schwefelblumen dürfen feuchtes Lackmuspapier nicht röthen und an destillirtes Wasser nichts abgeben.

Der Schwefel löst sich in Alkalien und wird daraus, wenn er in einer gewissen Menge gelöst ist, durch Säuren als ein vollkommen amorphes Pulver niedergeschlagen, welches als *Sulphur praecipitatum* oder *Lac sulphuris*, gefällter Schwefel oder Schwefelmilch, officinell ist.

Für die Bereitung dieses Präparates haben die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe eine gleichlautende Vorschrift aufgenommen und zwar eine solche, bei deren genauer Befolgung stets ein untadelhaftes Präparat gewonnen wird. Ein Pfund frischgebrannten Kalks wird in einem geräumigen eisernen Kessel mit sechs Pfund gemeinen Wassers in eine breiförmige Masse verwandelt, zu welcher zwei Pfund sublimirten Schwefels und vierundzwanzig Pfund gemeinen Wassers gesetzt werden. Das Gemische wird unter beständigem Umrühren und Ersetzen des verdunstenden Wassers eine Stunde lang gekocht und dann durch einen leinenen Spitzbeutel (in einen später zu bedeckenden irdenen Topf) geseihet, der Rückstand hingegen nochmals mit funfzehn Pfund gemeinen Wassers eine halbe Stunde lang gekocht (das Ganze auf den leinenen Spitzbeutel gebracht), filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die gesammte Flüssigkeit wird nun in wohl verschlossenen Flaschen einige Tage der Ruhe überlassen und filtrirt (oder auf einen Ballon gegeben und nach einigen Tagen hell abgegossen oder mit dem Heber abgenommen), das helle Filtrat in einem passenden Gefäss (bei den angegebenen Verhältnissen am zweckmässigsten in einem Schwefelsäureballon) mit so viel gemeinen Wassers vermischt, dass das Gesammtgewicht vierzig Pfund beträgt, und dann nach und nach unter stetem Umrühren mit einem Gemische von drei Pfund reiner Salzsäure und sechs Pfund gemeinen Wassers oder so viel nöthig ist, dass eine Probe des abfiltrirten Gemisches noch bei Zusatz der Säure eine schwache Trübung erleidet, vermischt. Der gebildete Niederschlag (bestehend aus Schwefelmilch) wird sogleich auf einen Spitzbeutel gebracht und mit gemeinem Wasser gut ausgewaschen, dann (in einer geräumigen Schüssel oder einem Steintopf) mit einem Gemenge von vier Unzen Salzsäure und vier Pfund gemeinen Wassers angemischt und, nachdem das Gemische unter öfterem Umrühren einige Stunden gestanden hat, wiederum auf den Spitzbeutel gebracht und hier mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, worauf er an einem 25 bis 35° C. warmen Orte getrocknet und endlich zerrieben und in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt wird.

Die Erklärung des Vorganges bei der Bereitung der Schwefelmilch zerfällt in mehrere Sätze. Beim Kochen von Schwefel mit Kalk und Wasser ist eine zweifache Affinität thätig, nemlich einmal die des Schwefels zum Calcium und zum anderen die des Schwefels zum Sauerstoff; es entsteht Schwefelcalcium und Unterschwefligsäure durch Zersetzung eines Theiles des Kalkes, während der unzersetzte Kalk mit der Unterschwefligsäure zusammentritt, was durch

$$3\,CaO + 4\,S + x\,Aq = CaO,S_2O_2 + 2\,CaS + x\,Aq.$$

verdeutlicht wird. Das gebildete Schwefelcalcium kann aber beim Kochen

noch viermal mehr Schwefel aufnehmen, als es bereits enthält, und verwandelt sich in Fünffach-Schwefelcalcium (CaS_5). Ist nun beim Kochen von Wasser, Kalk und Schwefel so viel von letzterem vorhanden (und dieses ist in dem von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verfahren der Fall), so entsteht sogleich diese Verbindung und obige Formel wird in

$$3\,CaO + 12\,S + x\,Aq = CaO, S_2O_2 + 2\,CaS_5 + x\,Aq.$$

modificirt. Es sind demnach in der wässerigen Flüssigkeit Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaurer Kalk gelöst, die unter gewissen Umständen allen gelösten Schwefel wieder fallen lassen müssten, denn das Schwefelcalcium zerfällt durch Salzsäure in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Chlorcalcium, wie die Formel

$$CaS_5 + ClH + x\,Aq = CaCl + SH + 4\,S + x\,Aq.$$

ergiebt, der unterschwefligsaure Kalk durch Salzsäure in Chlorcalcium, Wasser und Unterschwefligsäure, denn

$$CaO, S_2O_2 + ClH + x\,Aq = CaCl + HO + S_2O_2,$$

die Unterschwefligsäure bei ihrem Freiwerden aber sogleich in Schwefel und Schwefligsäure, denn

$$S_2O_2 = S + SO_2,$$

die Schwefligsäure endlich in Berührung mit Schwefelwasserstoff im Schwefel und Wasser, wie die Formel

$$SO_2 + 2\,SH = 3\,S + 3\,HO$$

ergiebt. Bei dem von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verfahren kann und soll dieses Resultat aber nicht erzielt, sondern nur so viel Schwefel und selbst dieser nicht vollständig wieder gewonnen werden, als das Einfach-Schwefelcalcium aufgenommen hat, um in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt zu werden. Der Grund hierfür ist, dass durch die nicht vollständige Zersetzung des Schwefelcalciums es möglich wird, einen etwaigen Gehalt von Arsen in Auflösung zu erhalten.

Die Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes gelingt bei der Verdünnung, wie sie unter den gegebenen Verhältnissen der Fall ist, nur in der Wärme vollständig, aber dann tritt auch ein das Ausfällen des Schwefels in Frage stellender Umstand ein; es bildet sich dann aus dem Schwefelwasserstoff und abgeschiedenen Schwefel eine flüssige Verbindung allein, oder sie ist dem abgeschiedenen Schwefel beigemischt; sie entlässt zwar an der Luft den Schwefelwasserstoff, aber der hinterbleibende Schwefel ist sehr hart. Was endlich das Waschen des Schwefelniederschlages mit salzsäurehaltigem Wasser betrifft, so ist dieses meist nothwendig wegen der in dem Brunnenwasser enthaltenen Kohlensäure, die ebenfalls auf das Schwefelcalcium zersetzend wirkt, also zugleich unlöslichen kohlensauren Kalk bildet, der durch das Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus dem Schwefelniederschlag gelöst werden muss.

Wird Schwefelbaryum mit Wasser und hinreichendem Schwefel gekocht, so bildet sich Fünffach-Schwefelbaryum in der Lösung; diese filtrirt, mit hinreichend Wasser verdünnt und nach und nach mit Salzsäure bis zur Sättigung beinahe vermischt, scheidet ebenfalls Schwefelmilch ab;

$$BaS_5 + ClH + x\,Aq = BaCl + 4\,S + SH + x\,Aq.$$

Wird die von der Schwefelmilch abfiltrirte Flüssigkeit dann vollständig mit Salzsäure zersetzt, aufgekocht, filtrirt und eingedampft, so erhält man Chlorbaryum als Nebenproduct.

Früherhin bereitete man die Schwefelmilch gewöhnlich aus den schwefelreicheren Kaliumverbindungen, indem man dieselben entweder auf trocknem Wege oder durch Kochen der Kalilauge mit Schwefel darstellte und durch

Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzte. Aber die so gewonnene Schwefelmilch hat nicht die schöne Farbe, wie die aus der Kalkverbindung erhaltene, was von einer sehr geringen Quantität Schwefelkupfer herrührt, welches sich aus dem in der Pottasche enthaltenen Kupferoxyd erzeugt.

Der präcipitirte Schwefel ist völlig amorph und stellt ein sehr zartes, gelblichweisses, nur zuweilen etwas ins Graue spielendes Pulver dar, hat keinen Geruch und Geschmack und ist im trocknen Zustand luftbeständig, wird aber im feuchten Zustand an der Luft etwas sauer; beim Schmelzen entwickelt er eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, wesshalb er auch früherhin als eine Wasserstoffverbindung des Schwefels betrachtet wurde.

Die Prüfung der Schwefelmilch geschieht durch die Verflüchtigung auf feuerbeständige Stoffe, durch Ausziehen mit Ammoniak und weitere Untersuchung der Flüssigkeit auf Arsen, durch blaues Lackmuspapier auf Säuren und in dem durch verdünnte Salpetersäure bewirkten Auszug durch Barytsalze auf Schwefelsäure, durch Silbersalze auf Salzsäure, durch oxalsaures Ammoniak auf Kalk und durch Ammoniak und Schwefelammonium auf Eisen.

Der Schwefel wird in der Medicin sehr häufig innerlich und äusserlich und pharmaceutisch zur Darstellung verschiedener Präparate benutzt. Seine Hauptverwendung findet er aber bei der Fabrikation der Schwefelsäure und des Schiesspulvers. Er dient auf Hölzchen oder Faden aufgeschmolzen als Zündmaterial und beim Schwefeln der Weinfässer, der Wolle, Seide, Strohgeflechte u. s. w., ferner als Kitt und zu anderen Zwecken.

Schwefel und Sauerstoff.

Der Schwefel entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit bläulicher Flamme und unter Verbreitung eines erstickenden Geruches zu Schwefligsäure ($=SO_2$). Mittelbar geht er noch in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen mit Sauerstoff ein, welche sämmtlich saurer Natur sind, von denen aber nebst der Schwefligsäure nur drei andere, die Unterschwefligsäure (S_2O_2), die Unterschwefelsäure (S_2O_5) und Schwefelsäure (SO_3), die selbst aus der Schwefligsäure erzeugt werden, von pharmaceutischem Interesse sind.

Schwefligsäure.

Acidum sulphurosum . $SO_2 = 32{,}0$.

Die Schwefligsäure findet sich in der Nähe thätiger Vulkane theils gasförmig, theils in Wasser gelöst und geht dann durch weitere Oxydation in Schwefelsäure über. Sie bildet sich bei der Erhitzung von Schwefel oder Schwefelmetallen an der atmosphärischen Luft oder in Berührung mit sauerstoffreichen Oxyden und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf brennbare Körper, indem diese $^1/_3$ Sauerstoff anziehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0289-0

Man erhält die Schwefligsäure als Gas und rein durch Erhitzen von 2 Th. Schwefelblumen mit 3 Th. Mangansuperoxyd, indem sich ein Theil des Schwefels mit dem Mangan, ein anderer Theil mit dem ganzen Sauerstoff verbindet.

$$Mn O_2 + 2S = Mn S + S O_2.$$

Da die Schwefligsäure sich ungemein leicht in Wasser löst, so muss man das Gas über Quecksilber aufsammeln (über andere Bereitungsmethoden vergl. unten).

Die Schwefligsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, hat einen erstickenden Geruch und ekelhaften Geschmack, verbindet sich mit vielen Farbstoffen, wobei dieselben farblos, aber durch den Einfluss der Luft mehr oder minder schnell wieder farbig werden, und unterhält weder das Athmen noch das Verbrennen. Durch starken Druck oder Abkühlung auf — 20° C. lässt sich das Gas zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten, welche bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft so rasch verdunstet, dass ein Theil derselben fest wird und sich in eine weisse Masse verwandelt. Die Schwefligsäure löst sich als Gas in grosser Menge in Wasser und ertheilt demselben Geruch und Geschmack.

Die wässerige Schwefligsäure kann man dadurch darstellen, dass man das aus dem Gemenge von Schwefel und Braunstein sich entwickelnde oder das bei der Einwirkung von erhitztem Schwefelsäurehydrat auf Kupferfeile ($Cu + 2SO_3, HO = CuO, SO_3 + SO_2 + 2HO$) auftretende Gas in kaltes Wasser leitet, bis dieses Nichts mehr aufnimmt. Man kann sich dazu eines Apparates wie zur Darstellung des Chlorwassers bedienen. Auch stellt man die wässerige Schwefligsäure dadurch dar, dass man in einem grossen bedeckten Gefäss, dessen Boden einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt ist, Schwefel abbrennen lässt und nach der Lösung des Gases und stattgefundener Lüftung die Schwefelverbrennung so oft wiederholt, bis das Wasser hinreichend gesättigt ist (vergl. auch schwefelsaures Quecksilberoxyd).

Die Schwefligsäure bildet mit den basischen Oxyden die schwefligsauren Salze, *Sulphites*, in denen sich der Sauerstoff der Säuren zu dem der Basis wie 2 : 1 verhält. Die Mehrzahl dieser Salze ist in Wasser unlöslich und sämmtliche werden durch den Einfluss der stärkeren Säuren unter Entwicklung von Schwefligsäuregas zersetzt, durch dessen bekannten erstickenden Geruch sie leicht erkannt werden. Sie gehen an feuchter atmosphärischer Luft durch einfache Sauerstoffanziehung ziemlich rasch und durch Salpetersäure sehr schnell in schwefelsaure Salze über.

Man benutzt die Schwefligsäure in Gasform in der grössten Menge zur Fabrikation der Schwefelsäure, ferner zum Reinigen der Weinfässer, zur Vertilgung des Ungeziefers an Bäumen, zur Feuerlöschung in Schornsteinen (durch Abbrennen von Schwefel in allen diesen Fällen erzeugt), so wie auch als Gas oder in der wässerigen Lösung zum Bleichen der Seide, der Wollengarne und Tuche, der Casimire, Darmsaiten, Badeschwämme, Stroh- und Spangeflechte, der Knochengallerte, zur Vertilgung der Flecke in Tischzeug u. s. w. Auch medicinisch wird sie zu Bädern verwendet und die reine flüssige Schwefli-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0290-5
DFG

säure dient zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade. Das schwefligsaure Natron wird als sog. Antichlor dazu benutzt, das bei der Schnellbleiche in den Zeugen zurückbleibende Chlor zu binden und zur weiteren schädlichen Einwirkung auf die Pflanzenfaser unschädlich zu machen.

Unterschwefligsäure.

Acidum subsulphurosum . $S_2O_2 = 48{,}0$.

Diese Säure erzeugt sich bei der Einwirkung von wässeriger Schwefligsäure auf Zink ($2Zn + 3SO_2 = ZnO,SO_2 + ZnO,S_2O_2$) oder beim Lösen von Schwefel in Alkalien (vergl. Erklärung unter Schwefelmilch), auch bei der Einwirkung feuchter atmosphärischer Luft auf Schwefelalkalimetalle und ist durch letztere Bildungsweise mitunter ein Bestandtheil der rohen Soda und desshalb zu beachten. In den unterschwefligsauren Salzen, *Subsulphites*, verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basen ebenfalls wie 2 : 1, aber sie enthalten noch einmal so viel Schwefel, wie die schwefligsauren Salze. Sie werden durch die Einwirkung stärkerer Säuren zersetzt, wobei die freiwerdende Säure in Schwefel und Schwefligsäure zerfällt; die reinen Lösungen geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag.

Schwefelsäure.

Acidum sulphuricum . $SO_3 = 40{,}0$.

Die Schwefelsäure findet sich frei in der Nähe thätiger Vulkane und an basische Oxyde gebunden, besonders als schwefelsaurer Kalk, in grossen Massen und sehr verbreitet. Sie bildet sich langsam aus Schwefligsäure und deren Salzen an feuchter atmosphärischer Luft, rasch bei Gegenwart von Salpetrigsäure oder von Stickstoffoxydgas und atmosphärischer Luft, beim Ueberleiten von Schwefligsäure und atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm, bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Königswasser auf Schwefel und Schwefelmetalle. Man gewinnt die Schwefelsäure im Grossen stets mit einer gewissen Quantität Wassers oder dieses Hydrat mit wasserfreier Säure verbunden und unterscheidet, da durch den Gehalt von letzterer sie die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, erhält, rauchende und nicht rauchende Schwefelsäure, die auf verschiedene Weise gewonnen werden.

Die rauchende Schwefelsäure, *Acidum sulphuricum fumans*, wegen ihrer Gewinnung aus Eisenvitriol auch Vitriolöl, *Oleum Vitrioli*, benannt, wird auf die Weise gewonnen, dass man Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), wie er in kleineren Stücken als Abfall oder durch Eindampfen seiner Lösungen zur Trockne erhalten wird, unter Umrühren so lange in besonderen in den Vitriolölöfen befindlichen Höhlungen erhitzt, bis der grösste Theil

des Wassers entfernt und das Eisenoxydul durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes vollständig in Eisenoxyd verwandelt und ein basisches schwefelsaures Eisenoxyd gebildet worden ist:

$$2\,FeO, SO_3 + O = Fe_2O_3, 2\,SO_3.$$

Die Bildung dieses Oxydsalzes ist unbedingt nothwendig, weil nur dieses, aber nicht das Oxydulsalz in der Hitze die Schwefelsäure vollständig abgiebt. Das Oxydsalz wird nun in Quantitäten von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Pfund in feuerfeste irdene Retorten gebracht, die gewöhnlich gegen 15 Zoll Länge haben und am Boden und Hals von 3 Zoll Durchmesser und mit einem Gemische von Eisenoxyd und Lehm überzogen sind; eine Anzahl der gefüllten Retorten wird in den beiden gegenüberstehenden Seiten eines viereckigen Ofens (die beiden anderen Seiten enthalten die Höhlungen für das Calciniren des Eisenvitriols) so eingemauert, dass sie einen Fuss hoch über einem den Feuerraum umfassenden Schirm liegen, in der Mitte der Feuerung gegen einander stossen, 3 Zoll von einander entfernt liegen und 4 bis 5 Zoll aus den Mauerwänden mit ihren Oeffnungen hervorragen; einen Fuss darüber wird eine zweite Reihe Retorten eingemauert und der Ofen mit Thonplatten so bedeckt, dass an den Seiten Zuglöcher gelassen werden, die nach Bedarf zu öffnen und zu schliessen sind. Der Ofen wird dann langsam angefeuert und das Feuer verstärkt, wobei sehr wässerige Säure ausgetrieben und gewöhnlich nicht aufgesammelt wird; entwickeln sich dicke weisse Nebel, so setzt man an die Retorten Vorlagen, welche auf unterhalb der Retortenhälse eingemauerten Ziegelsteinen ruhen und je 2 Loth Wasser enthalten, verklebt die Fugen, verstärkt nun das Feuer und unterhält es 32 bis 36 Stunden, in den letzten 6 Stunden beim Weissglühen und so lange, bis die anfangs erwärmten Vorlagen sich wieder abkühlen. Die Säure ist nun ausgetrieben; die Retorten werden nach dem Abkühlen entleert (die zersprungenen beseitigt), wieder gefüllt, in den Ofen eingemauert und mit Anlegung derselben Vorlagen erhitzt, was 3 bis 4 mal mit denselben Vorlagen geschieht, wo dann ihr Inhalt die gehörige Concentration besitzt und stark raucht.

Man gewinnt auch, aber unreiner, dadurch rauchende Schwefelsäure, dass man in die durch Verbrennen von Schwefel u. s. w. erzeugte und concentrirte Säure wasserfreie Schwefelsäure, entweder aus vollkommen getrocknetem schwefelsaurem Eisenoxyd oder saurem schwefelsaurem Kali entwickelt, leitet.

Die rauchende Schwefelsäure stellt eine gewöhnlich mehr oder weniger bräunlich gefärbte, dickliche Flüssigkeit dar, die an der Luft stark raucht, bei starker Abkühlung ein krystallinisches Hydrat ($2\,SO_3, HO$) absetzt und beim Erwärmen in einer Retorte unter Rücklassung von farblosem Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) in eine vorgelegte, kühl gehaltene Vorlage wasserfreie Schwefelsäure abgiebt: diese krystallisirt in langen, weissen, sich kreuzenden Nadeln oder in sternförmig gruppirten, asbestartigen Massen, zieht an der Luft ungemein begierig Wasser an, vermischt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und heftigen Explosionen, entzündet Phosphor, löst Schwefel mit brauner, grüner oder blauer Farbe und Indig mit purpurrother Farbe, auch Alizarin, und wirkt auf alle übrigen organischen Körper zerstörend und verkohlend, indem es deren Wasserelemente bestimmt, zu Wasser zusammen zu treten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0292-7
DFG

Die nicht rauchende oder Englische, Französische Schwefelsäure, das *Acidum sulphuricum anglicanum* oder *crudum* unserer Pharmakopöen, wird jetzt in den Fabriken mit solcher Vollkommenheit dargestellt, dass man beinahe die ganze, dem verwendeten Schwefel entsprechende Quantität Säure und zwar, da die Bereitung durchgehends in einem sehr grossartigen Massstab geschieht, weit billiger als früher erhält. Man erzeugt sie durch Verbrennen des Schwefels und Einwirkung der gebildeten Schwefligsäure auf die Stickstoffsäuren und Wasser in grossen bleiernen Kammern. Der Vorgang hierbei ist folgender: so wie die Schwefligsäure mit einer der Stickstoffsäuren in Verbindung und Berührung kommt, so entzieht sie denselben 1, 2 oder 3 Antheile Sauerstoff, geht in Schwefelsäure über und scheidet Stickstoffoxydgas ab.

$$NO_3 + SO_2 = NO_2 + SO_3,$$
$$NO_4 + 2SO_2 = NO_2 + 2SO_3 \text{ und}$$
$$NO_5 + 3SO_2 = NO_2 + 3SO_3.$$

Das gebildete Stickstoffoxydgas nimmt aber aus vorhandener atmosphärischer Luft wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich in Salpetrigsäure, die wiederum an zukommende Schwefligsäure Sauerstoff abgiebt, zu Stickstoffoxyd desoxydirt, durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft oxydirt wird und so fortwährend neue Quantitäten Schwefligsäure in Schwefelsäure verwandeln kann, wenn nur stets Sauerstoff vorhanden ist. Die atmosphärische Luft wird aber mit der Länge der Zeit vollkommen entsauerstofft und muss durch neue ersetzt werden; hierbei ist aber ein Verlust von Schwefligsäure und dem Stickstoffoxyd nicht zu vermeiden, wesshalb im Grossen nicht die ganze Quantität Schwefelsäure (aus 100 Pfund Schwefel 306 Pfund Schwefelsäurehydrat) erhalten wird, als die Berechnung ergiebt, sondern nur ohngefähr 290—300 Procent, und die Stickstoffoxyde ebenfalls ersetzt werden müssen.

Die Bildung der Schwefelsäure aus der Schwefligsäure durch Salpetrigsäure ist aber nur dann vollständig, wenn eine hinreichende Quantität Wasserdampf vorhanden ist, indem bei Abwesenheit oder Mangel desselben die gebildete Schwefelsäure mit dem Stickstoffoxydgas eine Verbindung eingeht, wodurch die höhere Oxydation der Schwefligsäure verhindert wird. Auch die gebildete Schwefelsäure muss eine zur Verdichtung nothwendige Menge Wasser vorfinden, dessen Menge aber auch nicht zu gross sein darf. Mit anderen Worten, es muss in dem Raum, in welchem sich die Schwefelsäure verdichten soll, bereits eine wässerige Schwefelsäure enthalten sein, die nicht über 1,55 spec. Gew. sein oder 66% Säuregehalt haben darf, weil bei stärkerer Concentration Stickstoffoxydgas absorbirt wird, und auch nicht unter 1,35 spec. Gew. oder 46% Säuregehalt sein darf, weil sie sonst Schwefligsäure als solche absorbirt und diese nur langsam höher oxydirt wird.

Bei der Schwefelsäurefabrikation wendet man jetzt gewöhnlich das Fünfkammersystem an. Es wird nemlich die durch Zutritt von atmosphärischer Luft aus erhitzem Schwefel (auch Schwefelmetallen) gebildete Schwefligsäure in Vermischung mit hinreichender atmosphärischer Luft durch einen gusseisernen Kanal fürerst in eine Bleikammer geführt, wo sie sich mit deren atmosphärischer Luft vermischt und durch ein etwas über den Boden angebrachtes Bleirohr nach einer zweiten gleich grossen Kammer geführt, wo sie über terassenförmig in Schalen aufgestellte Salpetersäure hinstreicht und hier eine Umsetzung in Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas veranlasst. Aus dieser Kammer gelangt nun dies Gemische von Stickstoffoxydgas, Stickstoffgas und nachdrängender Schwefligsäure und atmosphärischer Luft durch ein unterhalb der Decke angebrachtes Rohr nach einer dritten, 8 bis 12 mal grösseren Bleikammer und von hier durch ein anderes am Boden angebrachtes, rechtwinkelig gebogenes Rohr nach einer vierten, halb so grossen Kammer unterhalb deren Decke und aus dieser von unten nach oben durch ein Bleirohr in eine fünfte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0293-3

gleich grosse Kammer. In die mittelste grosse und die beiden letzten halb so grossen Kammern werden aus einem Dampfkessel Wasserdämpfe eingetrieben; in der grossen Kammer findet die Condensation der Schwefelsäure statt und sie wird in den beiden letzten beendigt, so dass endlich aus einem mit dieser Kammer in Verbindung stehenden aufrechten gutziehenden Kanal nur Stickstoffgas und etwas Stickstoffoxydgas, Schwefligsäure u. s. w. entweicht.

Um dem Verlust von Säure und Stickstoffoxydgas möglichst vorzubeugen, wird auch jetzt in vielen Fabriken das ausströmende Gasgemische in einen besonderen mit Wasser versehenen Verdichtungsapparat geführt, in welchem jenes durch angebrachte Zungen bestimmt wird, zweimal hin und her über das Wasser zu streichen. Dieser Verdichtungsapparat ist zur Ableitung des unbrauchbaren Gases mit einem langen Abzugsrohr versehen, in welchem ein Zugregulator angebracht ist. Das aber hierbei möglicher Weise entweichende Stickstoffoxydgas wird endlich dadurch noch gewonnen, dass das Abzugsrohr oben mit einem bleiernen Kasten versehen ist, in welchem sich mit Schwefelsäure von 1,70 spec. Gew. befeuchtete Steinkohlencoaks befinden. Die Säure absorbirt das Stickstoffoxydgas und verwandelt es durch den Zutritt der atmosphärischen Luft in Salpetrigsäure; ist sie gesättigt, so giebt man sie in die erste Bleikammer, wo sie die zutretende Schwefligsäure in Schwefelsäure verwandelt. Das Wasser aus dem Verdichtungsapparat hingegen wird von Zeit zu Zeit in die grosse Bleikammer gegeben.

Ist die in den Kammern verdichtete Säure bis auf ein spec. Gewicht von 1,558 gebracht, so eignet sie sich nicht mehr gut zur Verdichtung von neuer Säure. Sie wird nun nach einem System von sechs neben einander liegenden, je zu 1 Zoll tiefer stehenden Pfannen von Blei in die oberste und aus dieser, da sie durch einen Abzugskanal an dem oberen Rand mit der zweiten, diese mit dem dritten u. s. w. in Verbindung steht, gefüllt, wo die theilweise Entwässerung durch Erhitzen und die Abscheidung von Schwefligsäure, Salpetrigsäure und Salpetersäure und die Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd, Eisenoxyd und Kalk stattfindet. Hat die Säure ein spec. Gew. von 1,70 erlangt, so kann sie nicht weiter in Blei concentrirt werden; die mögliche Entwässerung wird nun in Glasretorten oder zweckmässiger in Destillirblasen mit Helm von Platin ausgeführt. Im letzteren Fall wird die Säure aus der untersten Pfanne sogleich mittels eines in Bezug auf das Ausfliessen leicht zu regulirenden Hebers durch einen, in der Tubulator der Blase eingesetzten Trichter in diese abgelassen und hier erhitzt, bis sie ein spec. Gew. von 1,82 bis 1,83 hat, von welcher Stärke sie gewöhnlich in den Handel kommt. Das Uebergehende enthält aber auch bereits Schwefelsäure und wird desshalb in die Bleikammern zurückgegeben. Ist die Säure in der Platinblase hinreichend concentrirt, so wird sie mittels eines mit einem Hahn versehenen Platinhebers in die Ballons abgelassen. Damit die Concentrirung der Säure aber nicht unterbrochen, aber auch durch die heisse Säure die Ballons nicht zersprengt werden, ist der äussere Schenkel des Platinhebers mit einer weiteren kupfernen Hülse umgeben, in welcher von unten nach oben strömend durch die nöthigen Oeffnungen stets kaltes Wasser unten zu- und das erwärmte oben abfliessen kann. Ist ein Ballon gefüllt, so wird der Hahn des Hebers geschlossen und jener kann nun ohne Verlust von Säure durch einen leeren ersetzt werden.

Das so gewonnene Schwefelsäurehydrat ist jedoch noch nicht rein und muss für medicinische und viele pharmaceutische und chemische Zwecke durch Destillation gereinigt werden. Die Pharmakopöen geben hierfür nur wenig genügende Vorschriften, besonders die Preussische, welche verordnet: die rohe Schwefelsäure wird aus einer gläsernen, im Sandbad eingesetzten Retorte rectificirt und das zuerst übergehende ein Sechszehntel (als zu wasserhaltig und mit anderen flüchtigen Säuren verunreinigt) beseitigt. Nach der Oestreich. Pharmakopöe soll man zwei Pfund englischer Schwefelsäure mittels

eines langröhrigen Trichters in eine zur Hälfte davon erfüllt werdende Glasretorte mit der Vorsicht geben, dass der Retortenhals nicht verunreinigt wird, einige Platinschnitzel hineinbringen, eine Vorlage locker ansetzen und in einem Sandbad bei mässig verstärktem Feuer bis zur Destillation erhitzen. Sobald ein Sechszehntel übergegangen ist, wird dieses beseitigt, eine neue (trockne), zuvor erwärmte Vorlage angesetzt und die Destillation soweit fortgesetzt, dass vier Unzen Rückstand bleiben. Das nach der einen oder anderen Vorschrift erhaltene Destillat soll von 1,845 spec. Gewicht sein oder 81% wasserfreie Schwefelsäure enthalten und muss in gut mit Glasstöpseln versehenen Flaschen als *Acidum sulphuricum rectificatum* aufbewahrt werden.

Es ist bei Anwendung der englischen Schwefelsäure kaum möglich, eine reine Schwefelsäure durch einfache Rectification zu gewinnen, indem sie stets einen Rückhalt von Salpetersäure oder einem anderen Stickstoffoxyd und, besonders wenn die Destillation zu weit getrieben wurde und die rohe Säure Arsen enthält, einen Arsengehalt zeigen wird. Eine vollkommen chemisch reine Schwefelsäure kann durch einfache Destillation nur aus einer wirklich aus Eisenvitriol gewonnenen rauchenden Schwefelsäure dargestellt werden, indem man diese auf die sogleich anzuführende Weise erhitzt, das Uebergehende so lange beseitigt als es noch wasserfreie Schwefelsäure enthält, und nun die Destillation fortsetzt, bis nur $^1/_6$ oder $^1/_8$ der angewandten Säure in der Retorte noch befindlich ist.

Die Destillation der Schwefelsäure selbst hat viele Schwierigkeiten und verunglückt wegen der hohen Temperatur der Säuredämpfe bei kalten Luftströmungen sehr leicht, in Folge des Zerspringens der Retorte. Die Hauptschwierigkeit bei der Destillation ist das Stossen des Retorteninhalts, wodurch, wenn auch nicht immer ein Zersprengen des Glases, doch eine Verunreinigung des Destillates veranlasst wird. Die Oestr. Pharmakopöe hat dieses berücksichtigt und desshalb die Zufügung von Platinspänen (noch besser eignen sich hierzu, nach vielfältigen eigenen Erfahrungen, die im Platinerz oder auch für sich vorkommenden, etwa linsen- oder erbsengrossen Stücke von Iridosmium) verordnet, durch welche wenigstens für den grössten Theil der Destillation, also hier, weil $^1/_6$ Schwefelsäure zurückbleibt, hinreichend das Stossen verhindert wird. Immer bleibt jedoch die Destillation in einem Sandbad schwierig, wenn die Kapelle sich in ihrer Form nicht recht gut an die der Retorte anschmiegt. Am leichtesten gelingt noch die Operation, wenn man nicht zu grosse Quantitäten Schwefelsäure, höchstens zwei Pfund auf einmal rectificirt und die Hitze so leitet, dass sie weniger den Boden, als die Wände der Retorte trifft. Zu dem Ende beschlägt man den ganzen Bauch der Retorte mit einer etwa zwei Linien dicken Lage von angeteigtem Lehm, und lässt diesen Beschlag sehr vorsichtig trocknen; dann bringt man die mit der Säure versehene Retorte auf einen einige Zoll hohen Ring oder kurzen Abschnitt eines Passauer Schmelztiegels, welcher auf dem Rost des Windofens in der Mitte steht und nun auf den Rost einige glühende Kohlen und vermehrt dieselben nur nach und nach, bis die Destillation beginnt. Diese geht hierbei leicht von statten und es wird sogar nöthig, durch theilweise oder gänzliche Schliessung des Zuges das Feuer zu mässigen, damit die Destillation nicht zu stürmisch vor sich geht. Die etwa nöthig zuzulegenden Kohlen müssen bereits glühend sein, damit die Erhitzung der Retorte möglichst gleichmässig bleibt. (Sollte die Retorte während der Operation springen, so muss man sogleich die Kohlen wegziehen und, wenn der Retortenhals hinreichend abgekühlt ist, die Retorte in ein Bleigefäss bringen, bis sie vollständig abgekühlt ist). Die Destillation darf nur bis $^1/_4$, höchstens $^1/_5$ der verwendeten Säure fortgesetzt werden, damit der eigentliche Boden der Retorte nicht davon entblösst wird, die, wenn sie nicht beschlagen ist und auf einem Ring liegt, gewiss springt, wenn ihr Inhalt an Schwefelsäure zu gering wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0295-4

Die nicht rauchende Schwefelsäure ist farblos, aber gewöhnlich durch hineingekommene organische Substanzen mehr oder weniger bräunlich gefärbt (kann dann jedoch durch Erhitzen für sich farblos erhalten werden); im concentrirtesten Zustand ist sie von 1,85 spec. Gewicht und enthält dann etwas über 81% wasserfreie Säure (SO_3, HO); sie erstarrt bei — 34° C. in sechsseitigen Säulen, giebt aber, wenn sie etwas mehr Wasser enthält, schon bei + 4° C. wasserreichere, regelmässige Krystalle (SO_3, 2HO), zieht an der Luft nach und nach die 5- bis 6fache Menge Wassers an, entwickelt beim raschen Vermischen mit Wasser ungemein viel Wärme, wirkt im concentrirten Zustand ätzend, zerstört mit Ausnahme des Indigblaues und Krapprothes alle organische Substanzen und hat im verdünnten Zustand einen rein sauren Geschmack.

Beim Vermischen der concentrirten Schwefelsäure mit Wasser (oder Weingeist) hat man einige Vorsicht anzuwenden, damit man nicht durch herumspritzende Säure beschädigt werde; man darf nicht das Wasser zur Schwefelsäure, sondern muss diese zum Wasser (oder Weingeist) setzen, indem man die Säure in einem dünnen Strahl zu dem mittels eines Glasstabes in eine kreisende Bewegung versetzten Wasser giesst. Als *Acidum sulphuricum dilutum* oder verdünnte Schwefelsäure soll ein Theil rectificirter Schwefelsäure mit fünf (nach der Preuss.) oder mit sechs (nach der Oestreichischen Pharmakopöe) Theilen destillirten Wassers vermischt werden.

Die Prüfung der Schwefelsäure geschieht durch Ermittlung des spec. Gewichtes auf den Gehalt an wasserfreier Säure, mittels Verdampfen in einem Platinlöffel auf feuerbeständige Stoffe, durch Vermischen mit Weingeist auf Selen an der Bildung eines röthlichen Absatzes, mittels vorsichtigen Uebergiessens der Säure mit einer mässig concentrirten wässerigen Eisenvitriollösung auf Salpetersäure und andere Stickstoffoxyde durch die an der Berührungsfläche entstehende rothe Färbung, in der verdünnten Säure mittels Gallustinctur auf Eisen und mittels Schwefelwasserstoffs auf Arsen durch den gelben fleckigen, nicht pulverigen (jedoch näher auf Arsen zu untersuchenden) Niederschlag, so wie auf andere Metalle durch den dunklen Niederschlag.

Die Schwefelsäure ist eine der mächtigsten Säuren und zersetzt auf nassem Wege die Salze der übrigen Säuren fast durchgehends. Die schwefelsauren Salze, *Sulphates*, in denen sich im neutralen Zustand der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1, in den sauren aber wie 6 : 1 verhält, sind zum grossen Theil in Wasser löslich und dann leicht dadurch erkennbar, dass sie mit Barytsalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag geben; die nicht in Wasser löslichen Salze geben beim Glühen mit Kohle entweder Schwefel oder Schwefligsäure aus oder bilden einen Körper (Schwefelmetall), welcher beim Uebergiessen mit Salzsäure den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffes entwickelt.

Die Schwefelsäure wird im verdünnten Zustand theils innerlich, theils äusserlich, im concentrirten Zustand mitunter auch als Aetzmittel benutzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0296-0
DFG

Wegen ihrer ungemeinen Mächtigkeit wird sie nicht allein zur Darstellung fast aller übrigen Säuren aus ihren Verbindungen, sondern auch zur Bildung der schwefelsauren Salze, so wie zur Darstellung verschiedener Aetherarten verwendet. Ausserdem findet sie eine sehr verbreitete Benutzung in der technischen Chemie und in fast allen Künsten und Gewerben.

Unterschwefelsäure.

Acidum subsulphuricum . $S_2O_5 = 72{,}0$.

Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf in Wasser vertheiltes höchst feinpulveriges Mangansuperoxyd ($MnO_2 + 2SO_2 = MnO, S_2O_5$); sie wird aus dem gebildeten Manganoxydulsalz durch Baryt gebunden und aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden und stellt im concentrirtesten Zustand eine Flüssigkeit von 1,347 spec. Gewicht dar, zerfällt jedoch leicht in Schwefligsäure und Schwefelsäure und ist desshalb von pharmaceutischer Wichtigkeit, weil ihre Bildung bei der Reinigung mancher mit Schwefligsäure verunreinigter Flüssigkeiten durch Digestion mit Braunstein veranlasst wird.

Schwefel und Wasserstoff.

Der Schwefel verbindet sich nur unmittelbar und im Moment des beiderseitigen Freiwerdens mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (SH), welcher im Moment seiner Bildung überschüssig sich abscheidenden Schwefel noch chemisch zu Wasserstoffsupersulphid (S_5H) binden kann.

Schwefelwasserstoffsäure.

Acidum hydrosulphuratum . $SH = 17{,}0$.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in Wasser gelöst und an andere Schwefelverbindungen gebunden in den Schwefelwassern und bildet sich bei der Fäulniss und trocknen Destillation schwefelhaltiger organischer Körper und bei der Einwirkung wässeriger Säuren auf die Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, welche für sich oder bei Gegenwart von Säuren das Wasser zersetzen. Man gewinnt ihn durch Einwirkung wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure auf Schwefeleisen (Schwefelmangan, Schwefelantimon u. s. w.).

Man gewinnt den Schwefelwasserstoff gasförmig, wenn man in dem für Entwicklung von Wasserstoffgas auf nassem Wege dienenden oder in einem ähnlichen Apparat gröblich zerstückeltes Schwefeleisen mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure übergiesst und die Luftblasen nach Verdrängung der Luft in mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser gefüllten und damit gesperrten Flaschen aufsammelt. Durch das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit basischen Oxyden zu verbinden, wird das Eisen im Schwefeleisen auf Kosten des

Wassers in Eisenoxydul verwandelt, welches sich mit der Säure verbindet, während der aus dem Wasser abgeschiedene Wasserstoff mit dem gleichzeitig frei gewordenen Schwefel zu Schwefelwasserstoff zusammentritt:

$$FeS + SO_3, HO + xAq = FeO, SO_3 + SH + xAq.$$

Wenn man lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoff entwickeln will, z. B. zum Sättigen des Wassers für Schwefelwasserstoffwasser, *Aqua hydrosulphurata*, oder zur Fällung gewisser Metalle aus ihren Lösungen, so muss man, um das Oeffnen des Entwicklungsgefässes und das Verbreiten des unangenehm riechenden Gases zu vermeiden, zu jenem entweder eine zweihalsige oder eine mit einer hinreichend weiten Oeffnung versehene Flasche (Kolben) verwenden und im ersten Fall in die eine Oeffnung einen langröhrigen, bis zum Boden reichenden Trichter und in die andere Oeffnung die Gasleitungsröhre mittels durchbohrter Korke, im letzteren Fall aber die langröhrige Trichter- und die Gasleitungsröhre mittels eines zweimal durchborten Korkes oder eines zweihalsigen Caoutchoucübersturzes einsetzen. Man giebt dann das für die ganze Operation ausreichende Schwefeleisen und Wasser in das Entwicklungsgefäss und lässt durch die Trichterröhre die mit ihrem halben Gewicht Wassers vermischte Schwefelsäure nur in kleinen Portionen und in dem Maass zutreten, dass eine gleichmässige, nicht zu stürmische Gasentwicklung stattfindet. Beim Verdichten des Gases in Wasser ist es nothwendig, dieses zuvor durch Kochen und Abkühlen in einem verschlossenen Gefäss frei von atmosphärischer Luft zu machen, weil deren Sauerstoff den Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff anzieht und Schwefel abgeschieden, also das Wasser theilweise oder gänzlich unwirksam gemacht wird. Man kann eine solche lang andauernde Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas mit der Bereitung des salzsauren Antimonchlorürs (s. daselbst) verbinden.

Das Schwefelwasserstoffgas ist gasförmig und von 1,117 spec. Gew., verdichtet sich durch Abkühlung und starken Druck zu einer farblosen Flüssigkeit, hat einen höchst unangenehmen Geruch nach faulen Eiern und einen säuerlichen, ekelhaft süsslichen Geschmack, reagirt schwach sauer, wesshalb es Schwefelwasserstoffsäure oder Hydrothionsäure, *Acidum hydrothionicum*, benannt wird, wirkt beim Einathmen schnell tödtend, ist aber mit viel atmosphärischer Luft vermischt athembar, löst sich in der 2- bis 3fachen Raummenge Wassers, verbrennt an der Luft erhitzt mit bläulicher Flamme zu Wasser und Schwefligsäure, wird durch Chlor schnell unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure (wesshalb das Chlor zur Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Luft und der Schwefelwasserstoff dagegen zur Reinigung chlorhaltiger Luft verwendet werden kann), durch feuchten Sauerstoff unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel und durch aufgelöste Metalloxyde unter Bildung von Schwefelmetallen und Wasser zersetzt und verbindet sich mit den den basischen Metalloxyden entsprechenden Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen.

Der Schwefelwasserstoff wird in den natürlichen und künstlichen Schwefelwässern als Arzneimittel, besonders aber zu Bädern, aber auch mit atmosphärischer Luft vermischt, z. B. in Kuhställen, zum Einathmen bei gewissen Krankheitsfällen benutzt. Seine Hauptverwendung findet er aber theils als Gas, theils in der wässerigen Lösung in der analytischen Chemie zur Abscheidung und Erkennung verschiedener Metalloxyde; ein schwefelwasserstoffhal-

tiges Mittel ist die sogen. Hahnemann'sche Weinprobe, *Liquor probatorius Hahnemanni*, welche durch Lösen von Schwefelcalcium in weinsäurehaltigem Wasser und Abgiessen der hellen Flüssigkeit erhalten wird und vorzüglich zur Erkennung von Blei im Wein dient (zu welchem Zweck aber auch ein mit einigen Tropfen Salzsäure vermischtes Schwefelwasserstoffwasser verwendet werden kann, indem hier die Salzsäure, wie in der Weinprobe die überschüssige Weinsäure, die Zersetzung von etwa vorhandenem Eisensalz und dadurch eine Täuschung verhindert). Man hat auch das Schwefelwasserstoffgas zur Vertilgung der Ratten in deren Höhlungen und zum Färben der mit Kadmiumsalzen, Antimonoxydsalzen oder Arsenigsäure gebeizten Zeuge vorgeschlagen; letztere behalten aber stets einen unangenehmen Geruch und können bei Arsenigsäure auf den menschlichen Körper nachtheilig wirken.

Der geschwefelte Schwefelwasserstoff (S_5H) bildet sich bei Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel in der Wärme, z. B. bei der Zersetzung des Fünffach-Schwefelcalciums oder -Kaliums durch einen Ueberschuss von Säure, kann also bei der Schwefelmilchbereitung (vergl. S. 275) ins Spiel kommen. Er bildet eine gelbe ölige Flüssigkeit, welche nach und nach unter Rücklassung von hartem Schwefel Schwefelwasserstoffgas ausgiebt.

Schwefel und andere nicht metallische Stoffe.

Der Schwefel kann sich theils unmittelbar, theils mittelbar mit den meisten der übrigen, bis jetzt erörterten Grundstoffe, und zwar mit Stickstoff, Kohlenstoff, Chlor, Brom und Iod verbinden. Von diesen Verbindungen hat nur pharmaceutisches Interesse:

Schwefelkohlenstoff.

Carburetum Sulphuris. $CS_2 = 38{,}0$.

Diese Verbindung findet sich in der Natur nie und bildet sich bei der Erhitzung überschwefelter Metalle mit Kohle oder bei der Einwirkung von Schwefel auf stark glühende Kohle, kann also in Vulkanen sich bilden, wo Schwefeldämpfe mit hoch erhitzten Steinkohlenflötzen in Berührung kommen, wo sie aber als stark erhitzter Dampf beim Austritt in die atmosphärische Luft zu Kohlensäure und Schwefligsäure verbrennen würde.

Im Kleinen kann man sich zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs folgenden Apparates bedienen: Zwei gleich grosse Passauer Schmelztiegel werden an dem oberen Rand mittels einer Säge so abgeschnitten, dass sie vollkommen gerade und ebene, auf einander passende Schnittflächen haben; in dem einen zum Aufstürzen dienenden Tiegel werden in den Boden zwei Oeffnungen gebohrt; in die eine dieser Oeffnungen wird eine an beiden Seiten offene irdene Röhre so tief eingesetzt, dass sie bis zu den im unteren Tiegel befindlichen Kohlen langt und oben einige Zoll hervorragt, in die andere Oeffnung aber eine rechtwinkelig gebogene irdene Röhre so eingesetzt, dass sie eben nur unter die Bohröffnung langt. An den äusseren Schenkel dieser Röhre wird eine recht-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0299-0

winkelig gebogene Blechröhre übergestürzt und der nach unten gehende Schenkel in eine dreihalsige Flasche so eingesetzt, dass er in das darin befindliche, sie zu $^1/_4$ anfüllende Wasser taucht; in die zweite Oeffnung dieser Flasche wird eine gerade offene Glasröhre bis an den Boden, und in die dritte eine Röhre zum Ableiten oder Anbrennen der auftretenden übelriechenden Gasarten eingesetzt. Nachdem die Tiegel durch einen Kitt von angeteigtem Lehm und etwas Borax miteinander verbunden und alle Fugen dicht verschlossen sind, beginnt man die Erhitzung der Tiegel in einem gutziehenden Windofen bei nach und nach bis zum Weissglühen gesteigerter Hitze und lässt nun von Zeit zu Zeit durch die offene Röhre Schwefelstücke nach den im unteren Tiegel befindlichen Kohlen fallen, verschliesst aber jedesmal die Röhre wieder. Der Schwefel verbindet sich dabei mit Kohle, und die gebildete Verbindung geht mit etwas Schwefeldämpfen durch die rechtwinkelige irdene und Blechröhre in das Wasser der dreihalsigen Flasche, welche behufs einer schnellen Abkühlung in einem Gefäss mit kaltem Wasser steht, über und verdichtet sich hier, während die auftretenden Gasarten durch das Wasser gehen und durch die dritte Röhre entweichen. Wird hierbei die Vorlagenflasche zu weit angefüllt, so zieht man die untere schwerere, aus Schwefelkohlenstoff bestehende Flüssigkeit mittels eines Hebers heraus. Der erhaltene Schwefelkohlenstoff wird mittels eines Scheidetrichters von dem Wasser abgelassen und in einer Retorte mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium bei sehr gelindem Feuer nach einer stark abzukühlenden Vorlage rectificirt, wobei Wasser und gelöst gewesener Schwefel zurückbleiben, und das Destillat in ganz dicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der Schwefelkohlenstoff ist tropfbarflüssig, farblos, von 1,272 spec. Gewicht und starker Lichtbrechung, ungemein flüchtig und brennbar, erregt beim Verdunsten eine sehr starke Temperaturerniedrigung, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen und ist ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor und viele Harze (wegen seiner Flüchtigkeit und Brennbarkeit wird er auch Schwefelalkohol, *Alkohol sulphuris* genannt). Er entlässt in der Hitze an die meisten Metalle Schwefel und verhält sich gegen verschiedene Schwefelmetalle wie eine Säure und die Verbindungen derselben geben bei der Zersetzung mit Säure die Kohlenschwefelwasserstoffsäure (CS_3 H oder CS_2, SH) als eine braune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit.

Man benutzt den Schwefelkohlenstoff mitunter medicinisch und zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade, häufiger aber als Lösungsmittel für Harze zur Firnissbereitung; er ist auch als Heizmaterial für chemische Lampen vorgeschlagen worden, entwickelt aber ohngefähr $^1/_5$ weniger Heizkraft, als eine gleiche Quantität wasserfreien Weingeists und ist zugleich wegen der Bildung von Schwefligsäure für den Arbeiter beschwerend und für Metallgeräthschaften nachtheilig.

Phosphor.

Phosphorus. P = 31,0 oder 387,50.

Der Phosphor findet sich in der Natur nie frei, sondern mit Sauerstoff verbunden im Mineralreich und wird aus diesem durch Aufsaugung der Wurzeln ins Pflanzenreich und aus diesem durch die Nahrungsmittel in das Thierreich übergeführt. In einigen Bil-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0300-7

dungsstoffen des Pflanzen- und Thierreichs findet sich aber auch Phosphor in einer besonderen Verbindungsweise mit Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Er wird nur aus seiner höchsten Oxydationsstufe, aus der Phosphorsäure gewonnen.

Die Darstellung des Phosphors ist im Kleinen mit so vielen Schwierigkeiten und Kosten verbunden, dass er nicht von den Apothekern dargestellt, sondern nur aus Fabriken bezogen wird, was auch von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestattet wird. Man verfährt bei der Gewinnung des Phosphors im Allgemeinen auf folgende Weise. Der auf die unter Phosphorsäure (S. 295 ff.) angegebene Art dargestellte saure phosphorsaure Kalk oder die Knochensäure wird in Syrupsform mit $^1/_3$ Kohlenpulver vermengt bis zur Trockne verdunstet, worauf man das Gemenge rasch in eine beschlagene irdene Retorte bringt, deren Hals durch ein übergestürztes, rechtwinkelig gebogenes Kupferrohr mit einer weithalsigen Vorlage luftdicht verbunden ist; letztere ist ohngefähr zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt, in welches das Kupferrohr etwa 1 Zoll tief eintaucht, und enthält in dem das Kupferrohr dicht einsetzenden Kork zugleich eine offene Gasleitungsröhre zum Entweichen der auftretenden Gasarten. Nachdem die Retorte in einen gut ziehenden Windofen eingesetzt und Alles dicht gemacht worden ist, wird jene nach und nach durch Auflegen von glühenden Kohlen erwärmt und binnen 3 Stunden zum Rothglühen gebracht, dann aber durch stärkeres Auflegen von Kohlen und Vermehrung des Zuges bis zum Weissglühen erhitzt, wobei die Reduction der Phosphorsäure stattfindet und der Phosphor in leuchtenden Dämpfen und in Tropfen mit Gasarten übergeht. Je nach der Menge der in Arbeit genommenen Phosphorsäure und der Intensität der in dem Ofen zu ermöglichenden Hitze dauert die Reduction der Phosphorsäure 15 bis 36 Stunden und man beendigt die Arbeit, wenn bei der stärksten Hitze nichts mehr übergeht.

Die Anwendung einer kalkhaltigen Phosphorsäure ist bei der Darstellung des Phosphors unbedingt nothwendig, indem sie nur dann vollständig von Wasser befreit werden kann, dessen Gegenwart auf die Abscheidung einen wesentlichen Einfluss ausüben und die Ausbeute des Phosphors sehr vermindern würde, da es bei der hohen Temperatur durch die Kohle selbst zersetzt und Phosphorwasserstoffgas gebildet werden kann. Zugleich ist die Phosphorsäure in Verbindung mit etwas Kalk feuerbeständig, dagegen als Hydrat, wie sie nur aus Knochen gewonnen werden kann, bei hoher Temperatur flüchtig und würde sich so der Einwirkung der Kohle theilweise entziehen. Um alles Wasser zu beseitigen, wird aber das Gemenge aus Knochenphosphorsäure und Kohle nicht allein an der Luft schon möglichst, sondern auch in der Retorte durch das anfängliche Rothglühen vollständig entwässert. Bei der bis zur Weissglühhitze gesteigerten Temperatur tritt nun die Reaction zwischen der Phosphorsäure und Kohle ein und es scheidet sich unter Bildung von Kohlenoxyd der Phosphor ab:

$$PO_5 + 5C = P + 5CO.$$

Die Zersetzung der Phosphorsäure ist aber nicht vollständig und erstreckt sich in der Knochenphosphorsäure ($2CaO, 3PO_5$) nur auf $^2/_3$ der darin enthaltenen reinen Phosphorsäure, so daas ein basischer phosphorsaurer Kalk ($2CaO, PO_5$) mit überschüssiger Kohle vermengt zurückbleibt:

$$2CaO, 3PO_5 + 10C = 2CaO, PO_5 + 10CO + 2P.$$

Wegen der leichten Entzündlichkeit des Phosphors müssen seine Dämpfe und Tropfen vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt sein und werden desshalb in der Vorlage unter Wasser geleitet, wo sie sich verdichten und zu Boden sieben.

Man kann auch den Phosphor aus in verschlossenen Gefässen verkohlten und fein gepulverten Knochen darstellen, wenn man diese mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Quarzpulvers vermischt in einer beschlagenen irdenen Retorte mit dem angegebenen Verdichtungsapparat, erhitzt. Der in der Knochenkohle enthaltene basisch phosphorsaure Kalk ($8CaO, 3PO_5$) ist mit so viel Kohle innigst vermengt, dass diese zur Desoxydation der Phosphorsäure mehr als ausreichend ist; durch den Quarzsand findet aber bei hoher Temperatur die Abscheidung der Phosphorsäure unter Bildung von kieselsaurem Kalk statt und jene wird nun durch die Kohle desoxydirt:

$$8CaO, 3PO_5 + 15C + 16SiO_3 = 8(CaO, 2SiO_3) + 15CO + 3P.$$

Es findet also hier die vollständige Abscheidung des sämmtlichen in den Knochen enthaltenen Phosphors statt und diese Methode wäre demnach der ersteren nicht allein desshalb, sondern auch wegen des Freiseins des Phosphors von Arsen vorzuziehen; aber die Operation erfordert die höchsten Hitzgrade, die in einem Ofen erzeugt werden können, wobei die Retorten undicht werden, also Phosphordämpfe hindurchlassen, und die inneren Theile des Retorteninhaltes doch nicht so hoch erhitzt werden, dass auch hier eine vollständige Zersetzung stattfinden kann.

Eine leichtere, aber kostspieligere Gewinnungsart des Phosphors besteht darin, dass man phosphorsaures Bleioxyd, wie es durch Fällen von frisch gelassenem Harn mit Bleizucker erhalten wird, nach dem Auswaschen, Trocknen und schwachen Glühen mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver innigst vermengt, in einer ähnlichen Vorrichtung einer nach und nach hoch gesteigerten Temperatur aussetzt. Das phosphorsaure Bleioxyd wird hierbei durchaus zersetzt, indem die Kohle bei der hohen Temperatur nicht allein die Phosphorsäure, sondern auch das Bleioxyd vollständig desoxydirt, was durch $2PbO, PO_5 + 7C = 2Pb + 7CO + P$ anschaulich wird.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Phosphor ist aber noch mit mechanisch übergerissenen Kohlentheilen und mit rothem Phosphoroxyd verunreinigt, überhaupt nicht zur Handhabung geeignet. Um ihn zu reinigen, wird er aus der Vorlage mit dem darin befindlichen Wasser auf ein Stück unter Wasser liegender dichter Leinwand gebracht, diese zusammengeschlagen und in heisses Wasser gebracht; ist dessen Temperatur auf 50° C. gesunken, so wird der noch in der Leinwand befindliche Phosphor mittels einer Zange ausgepresst; der ausgepresste Phosphor wird, nachdem er unter Wasser erkaltet ist, zur Entfernung des noch vorhandenen Phosphoroxydes und zur Entfärbung fürerst mit sehr verdünnter Salpetersäure und dann mit erwärmtem Ammoniakwasser und Weingeist behandelt. Um endlich den Phosphor manuell zu machen, wird er in Stücke zerschnitten und auf lange, unten verkorkte und mit Wasser gefüllte Röhrentrichter gebracht, die man in siedendes Wasser oder dessen Dampf bringt, wobei der Phosphor schmilzt und vermöge seines grösseren spec. Gewichtes das Wasser verdrängend zu Boden sinkt. Man nimmt dann die Röhrentrichter aus dem heissen Wasser oder Dampf und lässt sie erkalten, worauf sich die Phosphorstangen leicht herausziehen lassen; sie werden in kleinere Stücke zerschnitten und unter Branntwein oder Wasser an einem kühlen, jedoch nicht den Gefrierpunkt erreichenden Ort, die Aufbewahrungsgläser noch in besondere Blechbüchsen gestellt, aufbewahrt. Alle Operationen, die man mit dem Phosphor vornimmt, wie das Schmelzen, Zerschneiden, Zerreiben u. s. w., müssen stets unter Wasser vorgenommen werden, damit nicht durch den Zutritt der Luft Entzündungen desselben stattfinden, wodurch der Arbeiter sehr beschädigt werden kann; die Phosphorbrandwunden sind äusserst bösartig. Bei seiner Darstellung und Manipulation muss der Arbeiter immer die nöthige Menge Wasser zur Hand haben, um entstehende Phosphorbrände durch Uebergiessen damit zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0302-8
DFG

tilgen; hat er selbst brennenden Phosphor am Leib, so muss der betreffende Theil unter Wasser gebracht und nach dem Verlöschen mit einem Liniment aus Kalkwasser und Leinöl gewaschen werden.

Derjenige Phosphor, welcher zum Lösen in Oelen oder Aether oder zur Darstellung der als Rattenvertilgungsmittel dienenden Latwerge verwendet werden soll, muss fein zertheilt sein. Dieses geschieht auf die Weise, dass man den Phosphor in einem verschliessbaren Glas unter Wasser, dem etwas Borax zugesetzt ist, durch Erhitzen des Wassers schmilzt und nach dem Verschluss so lange ununterbrochen und stark schüttelt, bis Alles erkaltet ist, wobei der Phosphor pulverig und leicht löslich oder mit anderen Körpern mischbar wird.

Der Phosphor ist im reinsten Zustand farblos und durchsichtig, gewöhnlich aber schwach gelblich und wachsähnlich durchscheinend, aus seinen Lösungen in Rhombendodekaëdern krystallisirbar, sonst ganz amorph, zähe und schneidbar, bei 0° spröde und von 1,77, nach anderen Angaben bis nahe 2,0 spec. Gew.; er wird unter Wasser weiss porzellanartig, am Licht roth und ist bei rascher Abkühlung mitunter schwarz. Er schmilzt bei +45° C. und verwandelt sich bei 250° in Dampf, leuchtet nahe beim Gefrierpunkt im lufterfüllten und luftleeren Raum, in Wasserstoffgas und Stickstoffgas, aber erst bei + 24° in reinem Sauerstoffgas, hat einen knoblauchartigen Geruch und scharfen Geschmack, wirkt giftig und löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, Oelen, Schwefelkohlenstoff, Schwefelphosphor und Chlorphosphor.

Die Lösung des Phosphors in Aether war früher als *Aether phosphoratus* officinell, ist aber jetzt wegen der Unzuverlässigkeit des Mittels nicht mehr im Gebrauch oder wird nach den vom Arzt vorgeschriebenen Verhältnissen angefertigt. Das *Oleum phosphoratum* der Preuss. Pharmakopöe wird auf die Weise bereitet, dass man sechs Gran Phosphors zwischen Löschpapier abgetrocknet und zerschnitten in eine Unze Mandelöls bringt, die verschlossene Flasche in warmes Wasser eintaucht (besser in kaltes Wasser einsetzt und dieses langsam erwärmt), bis der Phosphor schmilzt, und dann so lange schüttelt, bis dieser gelöst ist, den flüssigen Theil aber von dem etwa ungelösten Phosphor abgiesst.

Wird der Phosphor in einem verschlossenen oder einem mit Kohlensäuregas gefüllten Glas längere Zeit bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten, so erleidet er eine eigenthümliche Veränderung; er wird nemlich dunkelroth, pulverig oder stellt eine braunrothe, auf dem Bruch muschelige, in Masse eisenschwarze und unvollkommen metallglänzende Masse von 2,089 bis 2,106 spec. Gew. dar, ist bei Abwesenheit von gewöhnlichem Phosphor ohne Geruch, unveränderlich an der Luft, nicht leuchtend und unlöslich in Weingeist, Aether, Steinöl und Schwefelkohlenstoff und verwandelt sich beim Erhitzen bis zum Sieden ohne Gewichtsverlust wieder in gewöhnlichem Phosphor. Will man diesen modificirten Phosphor, welcher wegen seiner chemi-

schen Indifferenz in grösseren Gaben als der gewöhnliche Phosphor angewendet werden könnte, frei von diesem darstellen, so muss man ihn zu wiederholten Malen mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, jedoch dabei zu hohe Erwärmung vermeiden.

Der Phosphor ist vorzugsweise auf Arsen zu prüfen, welchen er in Folge der Gewinnung der Knochenphosphorsäure aus Knochenasche mittels arsenhaltiger Schwefelsäure enthalten kann; er wird zu dem Behuf mit Salpetersäure oxydirt und gelöst, die Lösung zur Verwandlung der Arsensäure in Arsenigsäure mit Schwefligsäure erwärmt und dann kalt mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das bei Gegenwart von Arsenigsäure einen gelben flockigen Niederschlag veranlasst. Eine Verfälschung mit Schwefel giebt sish an der spröden Beschaffenheit des Phosphors und in dessen durch Salpetersäure gebildeten Lösung durch den mit Barytsalzen entstehenden, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag kund.

Der Phosphor wird nur selten als innerliches oder äusserliches Heilmittel angewendet und muss dann, theils wegen seiner höchst giftigen Eigenschaften, theils wegen seiner leichten Entzündbarkeit, mit grosser Vorsicht gegeben werden. Seine Hauptanwendung findet er als Feuererreger in den alten Phosphorfeuerzeugen und jetzt in den Streichzündhölzchen oder, wie in der neuesten Zeit wegen der Gefährlichkeit derselben, in der Streichzündmasse für Schwefelhölzchen, die mit einer chlorsaures Kali enthaltenden Masse überzogen sind, in den sog. Antiphosphorzündhölzern. Ausserdem benutzt man ihn zur Darstellung von Phosphorsäure und sonst noch häufig zur Vertilgung von Ratten in der sog. Phosphorlatwerge, zur Bindung des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft bei der Gewinnung von Stickstoffgas u. s. w.

Phosphor und Sauerstoff.

Der Phosphor kann sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden. Beim Erhitzen an der Luft oder in reinem Sauerstoff verbrennt er mit starker Lichtentwicklung zu Phosphorsäure (PO_5); liegt er an feuchter atmosphärischer Luft bei niedriger Temperatur, so oxydirt er sich langsam zu Phosphorigsäure (PO_3); wird er mit einem wässerigen Alkali erhitzt, so bildet er unter Wasserzersetzung Phosphorwasserstoffgas und Unterphosphorigsäure (PO), und wird er unter Wasser erhitzt mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, so verbrennt er theils zu Phosphorsäure, theils zu rothem Phosphoroxyd (P_2O). Von diesen Oxyden hat aber nur die Phosphorsäure pharmaceutisches Interesse, welche nach einer älteren Vorschrift durch Liegenlassen des Phosphors an der Luft bei niedriger Temperatur gebildet, zugleich Phosphorigsäure enthält, wenn die Flüssigkeit nicht durch Salpetersäure vollständig oxydirt worden ist.

Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum . $PO_5 = 81{,}436$.

Die Phosphorsäure macht den aciden Bestandtheil der mineralischen Knochensubstanz aus, wesshalb sie auch Knochen-

säure, *Acidum ossium*, genannt wird. Sie findet sich auch in verschiedenen anderen festen und flüssigen Theilen des thierischen Körpers, in den Pflanzen und im Mineralreich an Kalk und Eisen gebunden. Sie wird entweder durch Oxydation des Phosphors oder durch Zersetzung der mineralischen Knochensubstanz dargestellt. Wasserfrei erhält man sie nur durch Verbrennung von Phosphor in trockner atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas.

Will man wasserfreie Phosphorsäure darstellen, so muss man vollkommen abgetrockneten Phosphor, welcher auf einem kleinen, in einer Porzellanschüssel stehenden Schälchen von Platin oder Porzellan liegt, unter einer geräumigen trocknen Glasglocke anzünden und die nach der Abkühlung auf der Schüssel liegende schneeartige Masse sogleich in ein trocknes Gefäss bringen. Grössere Mengen erhält man nur dann, wenn man den Phosphor auf einen Löffel bringt, der an einem rechtwinkelig gebogenen Eisendraht angenietet ist und mittels eines mehrmals durchbohrten Korkes in eine geräumige Flasche oder einen Ballon so eingesetzt ist, dass der Löffel in dem weitesten Theil des Gefässes hängt. In dem zweiten Bohrloch des Korkes ist eine an beiden Seiten offene Glasröhre von der Weite, dass Phosphorstückchen hindurchfallen können, so eingesetzt, dass sie einige Zoll gerade über dem Löffel mündet; in dem dritten Bohrloch endlich ist eine mit Chlorcalcium in dem weiteren Theil gefüllte Austrocknungsröhre mit dem engen Theil bis unter den Löffel langend eingesetzt und durch den, das Chlorcalcium enthaltenden, horizantal liegenden Theil mit einer Glasröhre oder Retorte verbunden, in welcher sich das zur Entwicklung von Sauerstoffgas dienende Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein (s. S. 218 ff.) befindet. Wenn Alles zusammengesetzt ist, wird der auf dem Löffel liegende Phosphor durch einen in die offene Röhre hinunter zu senkenden erhitzten Eisendraht angezündet und sogleich die Entwicklung des Sauerstoffgases aus der Röhre oder Retorte durch Untersetzen einer brennenden Weingeistlampe begonnen. Das Sauerstoffgas entlässt beim Strömen über das Chlorcalcium die etwa vorhandenen Wasserdämpfe und gelangt von hier in das Verbrennungsgefäss, wo es die Oxydation des Phosphors so beschleunigt, dass dieser mit der intensivsten Lichtentwicklung verbrennt. Ist der Phosphor verbrannt und der Raum etwas abgekühlt, so lässt man kleine trockne Phosphorstückchen durch die weitere Glasröhre auf den Löffel nachfallen und fährt so fort, bis die nöthige Menge Säure gebildet worden oder die Sauerstoffgasentwicklung beendigt ist, lässt dann beinahe erkalten, nimmt den Kork mit Löffel und Röhre ab und bringt den Inhalt des Verbrennungsgefässes sogleich in ein vollkommen trockenes und gut zu verschliessendes Glas.

Die Phosphorsäure wird in den Officinen nur im wasserhaltigen Zustand und in Wasser gelöst verbraucht. Man stellt sie nach der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise dar, dass man in einer geräumigen Retorte mit lose angelegter Vorlage vierundzwanzig Unzen (reiner) Salpetersäure und zwei Unzen Phosphors im Sandbad gelinde erwärmt, bis der Phosphor gelöst ist, und das währenddem in die Vorlage Ueberdestillirende von Zeit zu Zeit (durch die Tubulatur) in die Retorte zurückgiesst. Die Flüssigkeit wird nun in eine Porzellanschale gebracht und hier bis auf sechs bis sieben Unzen Gewichts eingedampft oder bis alle Salpetersäure verdunstet ist und in die Nähe gebrachte Ammoniakflüssigkeit keine weissen Dämpfe mehr verursacht. Dann werden zu dem (erkalteten) Rückstand vierundzwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwassers gesetzt, um das vorhandene Arsen

abzuscheiden, und die Flüssigkeit, nachdem sie an einem lauwarmen Ort einige Tage gestanden hat, filtrirt, im Wasserbad eingedampft, bis alles Schwefelwasserstoffgas verdampft ist, hierauf mit so viel destillirten Wassers verdünnt, dass sie ein spec. Gewicht von 1,130 hat oder 16 % wasserleere Säure enthält, und filtrirt.

Der Vorgang der Bildung von Phosphorsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor ist einfach der, dass dieser der Salpetersäure $^3/_5$ ihres Sauerstoffes entzieht und sie in Stickstoffoxydgas verwandelt, während er zu Phosphorsäure oxydirt wird.

$$3P + 5NO_5 + xAq = 3PO_5 + 5NO_2 + Aq.$$

In den von der Pharmakopöe angegebenen Verhältnissen zwischen Salpetersäure und Phosphor kann zwar aus ersterer so viel Sauerstoffgas ausgegeben werden, als die Rechnung erfordert, um den Phosphor in Phosphorsäure zu verwandeln, aber in der Praxis ist das nicht der Fall. Es wird nemlich beim Erwärmen etwas Salpetersäure unzersetzt mit dem Stickstoffoxydgas übergetrieben und ein geringer Theil entgeht selbst bei öfterem Zurückgiessen auf den Phosphor der chemischen Wechselwirkung, so dass letzterer durch das angegebene Verhältniss der Salpetersäure, wenn sie auch von 1,20 spec. Gewicht oder 27,6 Proc. Säuregehalt ist, nicht vollständig gelöst wird. Bei stärkerer Concentration der Flüssigkeit in der Retorte verdampft auch etwas Phosphor mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich theils in der Vorlage, theils an dem Hals der Retorte und entzündet sich im letzteren Fall bei der Wegnahme der Vorlage. Man muss also, wenn die Reaction der Salpetersäure auf den Phosphor beendigt ist, Alles kalt werden lassen und den ungelösten Phosphor entfernen, was auf die Stärke des Präparates ganz ohne Einfluss ist, wenn man nur die Flüssigkeit durch Verdampfen von der noch vorhandenen Salpetersäure befreit und nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser die gehörige Concentration erlangt. Ein etwaiger Rückhalt von Phosphorigsäure lässt sich leicht dadurch vollständig in Phosphorsäure verwandeln, dass man die in der Porzellanschale enthaltene Flüssigkeit noch mit concentrirter reiner Salpetersäure so lange in der Hitze behandelt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwickelt werden, und darf man hierbei einen Aufwand von Salpetersäure nicht scheuen, da die Phosphorigsäure entschieden giftig ist, also aus der nicht giftigen Phosphorsäure entfernt werden muss.

Die Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser und eine bestimmte Quantität desselben ist nicht praktisch, da eines Theiles dieses Wasser durch nicht vorsichtige Bereitung oder längeres Aufbewahren schwächer sein kann, anderen Theiles aber selbst bei gehöriger Concentration in solchen Fällen, wo grössere Mengen von Arsen auszufällen sind, nicht ausreichen würde. Es ist desshalb viel zweckmässiger, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit in dem angegebenen Verhältniss mit destillirtem Wasser zu verdünnen und dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch zu leiten, dass die Flüssigkeit selbst nach mehrtägigem Stehen an einem warmen Ort noch kräftig nach Schwefelwasserstoffgas riecht und dabei sich vollständig geklärt hat. Man ist dann ganz sicher, jeden Antheil von Arsen entfernt zu haben.

Um den grossen Aufwand von Salpetersäure bei der Bereitung der Phosphorsäure zu vermeiden, kann man den Phosphor auch durch Liegen an der atmosphärischen Luft an einem kühlen Ort in ein Gemenge von Phosphorsäure und Phosphorigsäure, das durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft zu einer dickflüssigen Lösung zerfliesst, verwandeln. Um einer Entzündung des Phosphors, welche beim Nebeneinanderliegen grösserer Mengen von Phosphor selbst bei niedriger Temperatur stattfinden würde, vorzubeugen, verfährt man auf folgende Weise: Man bringt die einzelnen Phosphorstangen in lange offene

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0306-1
DFG

Glasröhren, die so weit sind, dass zwischen dem Phosphor und den Glaswänden noch ein Zwischenraum zum Abfliessen vorhanden ist, legt eine Anzahl solcher Röhren auf einen Glas- oder Porzellantrichter, der auf eine Flasche gesetzt ist, bringt die ganze Vorrichtung in den Keller oder an einen anderen nicht zu warmen Ort und schützt sie gegen auffallenden Staub durch ein Stück Papier. Oder und zwar schneller wird diese freiwillige, nicht mit flammender Verbrennung verbundene Oxydation ausgeführt, wenn man auf einer flachen Porzellanschale gröblich zerstossenes Glas ausbreitet, dieses eben nur mit destillirtem Wasser tränkt und dann auf seiner Oberfläche die Phosphorstücke so auflegt, dass sie sich nicht berühren; man bedeckt nun das Ganze mit einer offenen tubulirten Glocke und lässt es an einem kühlen Ort so lange stehen, bis der Phosphor verschwunden ist. Die auf die erste Weise unmittelbar, auf letztere Weise aber nach dem Ausziehen des Glaspulvers mit destillirtem Wasser erhaltene flüssige Säure wird nöthigen Falles durch Eindampfen concentrirt und dann beim Sieden so lange mit kleinen Quantitäten Salpetersäure vermischt, als diese noch eine Reaction zeigt, von dem Ueberschuss an Salpetersäure durch Eindampfen und vom Arsen in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas, von dem gebildeten Schwefelarsen (oder Schwefelniederschlag) nach einigen Tagen durch Filtriren und von dem Schwefelwasserstoff und dem überschüssigen Wasser durch Verdunsten bis zu dem bestimmten spec. Gewicht befreit.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird das *Acidum phosphoricum glaciale* (s. unten) aus den Fabriken zur Bereitung der officinellen Phosphorsäurelösung verwendet. Man soll für *Acidum phosphoricum purum* dieser Pharmakopöe zwei Unzen eisartiger Phosphorsäure in zwölf Unzen destillirten Wassers auflösen, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigen, dann einige Tage an einem warmen Ort bis zur vollständigen Abscheidung des Schwefelarsens stehen lassen, hierauf bis zur gänzlichen Entfernung des Schwefelwasserstoffes erwärmen und das Filtrat so weit verdünnen, dass es ein spec. Gewicht von 1,13 zeigt oder 15 % wasserfreie Phosphorsäure enthält.

Die eisartige Phosphorsäure wird durchgehends aus der mineralischen Knochensubstanz durch Schwefelsäure abgeschieden. Für die Gewinnung des Phosphors (s. S. 289 ff.) wird sie mit einem gewissen Rückhalt von Kalk dargestellt, um sie dadurch feuerbeständig zu machen. 3 Theile vollkommen weiss gebrannter Knochen, am besten die dicken Röhren der Ochsenknochen, werden gepulvert und in einem steinzeugenen oder bleiernen Gefäss mit einem Gemische von 2 Th. Schwefelsäurehydrates und 24 Th. Wassers übergossen und an einem mässig warmen Ort unter öfterem Umrühren zur Digestion hingestellt. Hierbei zieht die Schwefelsäure aus der Knochensubstanz ($8CaO, 3PO_5$) den grössten Theil des Kalkes an, so dass schwefelsaurer Kalk neben saurem phosphorsaurem Kalk entsteht.

$$8CaO, 3PO_5 + 6SO_3, HO + xAq = 6CaO, SO_3, 2HO + 2CaO, 3PO_5 + xAq.$$

Die saure Flüssigkeit wird nun auf genässte Leinwand gebracht, der Bodensatz zu wiederholten Malen mit Wasser angerührt und ausgepresst, dann das ganze Filtrat in einem blanken kupfernen Kessel bis auf den sechsten oder achten Theil seines Volumens eingedampft, der Rückstand nochmals durch ein genässtes Filter geseihet und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft, wo es dann durch Vermischung mit Kohlenpulver u. s. w. zur Phosphorbereitung verwendbar ist.

Soll aus der Knochensubstanz reine Phosphorsäure gewonnen werden, so giebt man auf die gebrannten Knochen noch mehr Schwefelsäure, so dass ein übersaurer phosphorsaurer Kalk ($CaO, 3PO_5$) gebildet wird; dieses geschieht,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0307-7

wenn man auf 10 Th. gebrannter Knochen $9^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure, mit der 10 bis 16fachen Menge Wassers verdünnt, nimmt:

$8CaO, 3PO_6 + 7SO_3, HO + x\,Aq = 7\,(CaO, SO_3, 2HO) + CaO, 3PO_5 + x\,Aq.$

Nachdem die Knochen aufgeschlossen worden sind, wird fürerst das Ganze der Ruhe überlassen, und die helle Flüssigkeit klar abgegossen, dann der Bodensatz auf ein genässtes Leinenfilter gebracht, dieses, wenn nichts mehr abläuft, einige Male hin- und hergeruckt, wodurch der fest gewordene Teig wieder breiartig wird und Flüssigkeit ablaufen lässt, endlich von allen vier Seiten zusammengeschlagen und in einer Presse mit hölzernen Backen einem langsam gesteigerten Druck ausgesetzt. Die abgegossene, durchgelaufene und abgepresste, so wie auch die durch nochmaliges Anrühren des Presskuchens mit Wasser u. s. w. erhaltene Flüssigkeit wird eingedampft und der Ruhe überlassen, wobei sich noch schwefelsaurer Kalk in schönen Krystallen abscheidet.

Diese syrupsdicke Knochensäure kann nun auf verschiedene Weise gereinigt werden. Man kann sie in dieser Concentration so lange mit Schwefelsäurehydrat vermischen, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entsteht, dann mit destillirtem Wasser verdünnen, durch Leinwand seihen, das Filtrat eindampfen und den Rückstand durch Glühen in einem Platintiegel von der überschüssigen Schwefelsäure befreien. Abgesehen davon, dass in Officinen wohl nicht häufig ein hinreichend grosser Platintiegel anzutreffen ist und dass dieser, so wie bei der Glühhitze ein Stückchen Kohle in die Phosphorsäure fällt, durch die Bildung von Phosphorplatin sehr angegriffen oder selbst durchfressen wird, so enthält eine so bereitete eisartige Phosphorsäure noch phosphorsaures Talkerde-Natron (bedingt durch einen geringen Antheil dieser Basen in der Knochensubstanz), welches wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nach stattgefundenem Glühen wohl durch Lösen in Wasser und Filtriren beseitigt werden kann, aber ein wiederholtes Verdampfen und Glühen nothwendig macht.

Nach einer anderen Vorschrift soll man die syrupsdicke Knochensäure in so viel höchst rectificirten Weingeists aufnehmen, dass in einer Probe des Filtrates durch Zusatz von Weingeist keine neue Trübung veranlasst wird. Hierdurch wird sowohl der schwefelsaure Kalk wie das Doppelsalz aus Natron und Talkerde mit Phosphorsäure abgeschieden, aber es bildet sich wegen der Concentration Aetherphosphorsäure (saures phosphorsaures Aethyloxyd), welche selbst bei der Verdünnung mit vielem Wasser beim Kochen nur schwierig zersetzt wird und desshalb ein Glühen des eingedampften Rückstandes im Platintiegel nöthig macht; da aber hierbei eine schwache Zersetzung des Aethyloxydes stattfindet, wie sich durch die Bräunung der geglühten Phosphorsäure kund giebt, so wird auch hier der Platintiegel etwas angegriffen und die Säure selbst muss lange an der Luft geglüht werden, um die Farbe zu verlieren.

Eine dritte Methode für die Reinigung der Knochensäure ist noch die, dass man sie im wenig concentrirten Zustand mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak übersättigt; es scheidet sich hierbei der phosphorsaure Kalk und ein Doppelsalz der Phosphorsäure mit Talkerde und Ammoniak ab. Die helle Flüssigkeit, das Filtrat und das Waschwasser des Niederschlages, wird eingedampft und der Rückstand durch Glühen in einem Platintiegel von dem Ammoniak befreit, der Rückhalt von diesem aber durch öfteres Betröpfeln mit Salpetersäure und neues Glühen beseitigt. Hierbei ist jedoch ein Verlust von Phosphorsäure wegen der Flüchtigkeit ihres Hydrates nicht zu vermeiden.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist eine schneeähnliche, rein weisse, lockere, geruchlose Masse, welche unter starker Erhitzung

Wasser anzieht, in der Rothglühhitze schmilzt und in starker Weissglühhitze flüchtig ist. Sie bildet mit Wasser drei verschiedene Hydrate, welche jedoch gegen einige Reagentien ein verschiedenes Verhalten zeigen, wesshalb die in ihnen gebundene Phosphorsäure mit α Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure (PO_5,HO) β Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure (PO_5, 2HO) und γ Phosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure (PO, 3HO) unterschieden wird. Die letztere Säure bildet sich bei der Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure oder bei der Zersetzung der Knochenasche durch Schwefelsäure in der entstehenden Lösung, die Pyrophosphorsäure im gemeinen phosphorsauren Natron ($2NaO, HO, PO_5$) durch Glühen und kann durch Lösung des geglühten Salzes, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff isolirt werden; die Metaphosphorsäure entsteht immer, wenn irgend eine reine Phosphorsäure eingedampft und im Platintiegel geglüht wird. Die Lösungen dieser drei verschiedenen Phosphorsäuren:

geben	der Metaphosphorsäure,	Pyrophosphorsäure und	gewöhnlichen Phosphorsäure.
mit Chlorbaryum	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung;
„ Chlorcalcium	weisse Fällung	keine Fällung	keine Fällung;
„ Eiweisslösung	ein Coagulum	kein Coagulum	kein Coagulum;
„ salpetersaurem Silberoxyd	weisse und voluminöse Fällung;	weisse und erdige Fällung;	erst bei Zusatz von Ammoniak gelbe Fällung.

Durch längeres Aufbewahren, noch schneller aber durch Kochen mit Wasser, verlieren die Meta- und Pyrophosphorsäure ihre von der gewöhnlichen Phosphorsäure abweichenden Eigenschaften und gehen in diese über, was für die medicinische Anwendung gewiss nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Die Prüfung der wasserhaltigen Phosphorsäure geschieht auf ihren Säuregehalt durch das spec. Gewicht, auf Salpetersäure durch die Entfärbung der schwefelsauren Indiglösung in der Wärme, auf Phosphorigsäure durch Quecksilberoxydulsalze an dem nicht gelblichweissen, sondern schwärzlichen Niederschlag, auf Salzsäure durch die Lösung von Goldblättchen nach Zusatz von etwas Salpetersäure oder durch salpetersaures Silberoxyd an dem nicht in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak löslichen Niederschlag, auf Arsenigsäure durch Schwefelwasserstoff (auch andere Metalle nach der Sättigung mit Ammoniak), auf Kalk und Talkerde durch Uebersättigen mit Ammoniak durch den weissen, auf Eisenoxyd durch den rothen Niederschlag, auf Ammoniak durch Uebersättigen mit Kali und Erwärmen an dem Geruch oder der auf nassem rothen Lackmuspapier entstehenden Blaufärbung.

Die Phosphorsäure bildet analog ihren drei Hydraten mit den basischen Oxyden drei Reihen von phosphorsauren Salzen, *Phosphates*, von denen die metaphosphorsauren Salze

auf 5 Antheile Sauerstoff der Säure 1 Anth. Sauerstoff der Basis, die pyrophosphorsauren Salze auf 5 Anth. Sauerstoff der Säure 2 Anth. Sauerstoff der Basis oder 1 Anth. Sauerstoff der Basis und 1 Anth. Sauerstoff des Wassers, und die gewöhnlichen phosphorsauren Salze auf 5 Anth. Sauerstoff der Säure 3 Anth. Sauerstoff der Basis oder 2 Anth. Sauerstoff der Basis und 1 Anth. Sauerstoff des Wassers enthalten. Die löslichen Salze der beiden ersten Säuren geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, die pyrophosphorsauren Salze zugleich erdigen, die gewöhnlichen phosphorsauren Salze aber einen gelben Niederschlag. Im Allgemeinen sind die phosphorsauren Salze nur zum Theil in Wasser, aber sämmtlich in Salpetersäure löslich; alle geben beim Erhitzen mit Borsäure oder Kieselerde und Kohle in der Weissglühhitze Phosphor, und die in Wasser löslichen Salze mit Barytsalzen einen weissen, in Salpetersäure löslichen und mit einem Gemische von schwefelsaurer Talkerde, Salmiak und Ammoniak einen weissen, krystallinischen, mitunter erst nach längerer Zeit oder beim starken Umrühren sich zeigenden und aus dem Doppelsalz der Phosphorsäure mit Talkerde und Ammoniak bestehenden Niederschlag.

Die Phosphorsäure wird in der Medicin nur als innerliches Heilmittel angewendet; man kann sie auch diätetisch zum Ansäuern süsser Pflanzensäfte und für Limonaden benutzen, da ihr Geschmack der reinste saure ist. Sonst hat sie nur wenig Anwendung, wie zur Darstellung einiger phosphorsaurer Salze und des Phosphors und zum Wegätzen der auf Steinen befindlichen Zeichnungen.

Phosphor und andere nichtmetallische Stoffe.

Der Phosphor kann sich mit Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Iod und Schwefel verbinden; von diesen Verbindungen wollen wir nur anführen, dass die mit Schwefel oft unter den heftigsten Explosionen selbst bei sehr gelinder Wärme stattfindet und dass die mit Wasserstoff, das Phosphorwasserstoffgas (PH_3), welches bei der Einwirkung wässeriger Alkalien auf Phosphor entsteht, zwei Modificationen, nemlich eine an der Luft von selbst und eine nicht von selbst sich entzündende, bildet. Er könnte wohl mitunter durch anderweites chemisches Verhalten mit Arsenwasserstoffgas verwechselt werden. Keine dieser Verbindungen, so wie auch kein Phosphormetall ist von pharmaceutischem Interesse.

Arsen.

Arsenium. As = 75,0 oder 937,50.

Das Arsen ist die brennbare, metallartige Grundlage des weissen Arseniks und findet sich fast rein im Scherbenkobalt,

ferner oxydirt und mit Basen verbunden oder geschwefelt oder mit Metallen verbunden. Es wird aus dem Scherbenkobalt und Giftkies durch einfache Erhitzung, aus weissem Arsenik durch Erhitzen mit Kohle gewonnen.

Der Scherbenkobalt und der Giftkies werden auf den sog. Gifthütten in irdenen Retorten, von denen zwei Reihen in einem Galeerenofen unter einem Rauchmantel mit gut ziehender Esse liegen, nach und nach so weit erhitzt, bis aus den Retortenhälsen Arsendämpfe auftreten und dann an jene gut abgekühlte Vorlagen luftdicht angelegt. Findet keine weitere Erwärmung der letzteren statt, so ist das Arsen übergetrieben; in den Vorlagen ist theils reines Arsen, das als Fliegengift oder Scherbenkobalt in den Handel kommt, theils ein Gemenge von Arsen und Arsenigsäure, welcher als grauer Arsenik bei einer neuen Sublimation verwendet wird, enthalten.

Im Kleinen kann man das Arsen rein darstellen, wenn man weissen Arsenik mit einem Ueberschuss von Kohle oder schwarzem Fluss innigst vermengt und das vollkommen trockene Gemenge entweder in einem hochhalsigen Kolben oder in einem hessischen Tiegel mit einem darüber gestürzten, kühl zu haltenden Topf erhitzt, wobei sich das Arsen reducirt (denn $2As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO_2$), in Dampf verwandelt und in den kälteren Theilen verdichtet; es wird durch nochmalige Sublimation gereinigt und unter ausgekochtem Weingeist oder Wasser in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Das Arsen ist bläulichweiss, starkglänzend, sehr spröde und leicht pulverisirbar, überhaupt ganz metallartig, von 5,7 spec. Gew., nicht schmelzbar und bei + 180° C. in grauweissen, knoblauchartig riechenden Dämpfen flüchtig.

Das Arsen hat mit Recht nur wenig Anwendung; es dient als Zusatz beim Schrotblei, um dieses spröder zu machen, zur Darstellung von Weisskupfer oder Tomback und mit Wasser ausgekocht oder längere Zeit hingestellt als Fliegengift.

Arsen und Sauerstoff.

Das Arsen läuft schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft pfauenschweifartig an und bedeckt sich endlich (auch in nicht ausgekochtem Wasser) mit einem schwarzen Pulver, Arsenoxyd (AsO), das sich nach der Entfernung bald wieder erneuert und zum Theil in Wasser löslich ist. An der atmosphärischen Luft erhitzt, verbrennt das Arsen mit blassbläulicher Flamme zu Arsenigsäure (AsO_3), die durch Einfluss stark oxydirender Substanzen in Arsensäure (AsO_5) übergeht.

Arsenigsäure.

Acidum arsenicosum . $AsO_3 = 99{,}0$.

Die Arsenigsäure findet sich nur selten rein als Arsenikblüthe und mitunter mit basischen Oxyden verbunden und wird bei der Bearbeitung arsenhaltiger Erze auf den Hüttenwerken theils als Nebenproduct, theils als Hauptproduct erhalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0311-8

Die Arsenigsäure, welche gewöhnlich weisser Arsenik, *Arsenicum album*, genannt wird und als solcher in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommen ist, wird auf den Gifthütten aus Arsenerzen gewonnen. Man bedient sich hierzu eines Flammofens mit einer aus feuerfestem Thon verfertigten Muffel, welche am Boden und an der Seite durch viele Feuerzüge geheizt wird und von vorn zum Zutritt der atmosphärischen Luft geeignet ist, während sie nach hinten durch mehrere, zuletzt in einen verlaufende Kanäle mit dem Giftfang in Verbindung ist, der aus mehreren neben- und über einander liegenden, durch Thüren in den Wänden und Oeffnungen in den Decken verbundenen Kammern mit Abzugsrohr für die nicht condensirten Dämpfe besteht. Das gepochte Arsenikerz wird auf dem Boden der Muffel 2 bis 3 Zoll hoch ausgebreitet und anfangs durch unter dieser angebrachtes Feuer bis zum Rothglühen, später aber gelinder erhitzt. Hierbei findet die Oxydation der Erzbestandtheile, welche durch Umwenden des Erzes mit eisernen Kratzen beschleunigt wird, auf Kosten des Sauerstoffes der überströmenden atmosphärischen Luft statt und ist bei 9 bis 10 Centner Erz in 11 bis 12 Stunden beendigt, worauf das geröstete Erz herausgekratzt und von der Seite her durch eine während des Röstens verschlossene Oeffnung durch neues ersetzt wird. So wird die Röstung 8 bis 10 Wochen fortgesetzt, worauf man den Ofen und die Kammern erkalten lässt und diese dann von dem verdichteten weissen Arsenik entleert. Dieser wird aber gewöhnlich nochmals gereinigt, indem man ihn in beinahe davon erfüllt werdenden gusseisernen Kesseln, welche mit blechernen Trommeln oder mehreren über einander passenden Cylindern, die zuletzt durch ein eisernes Rohr in einen Giftfang münden, bedeckt und durch einen Kitt dicht verbunden sind, der Sublimation unterwirft. Der Arsenik verdichtet sich in in den Trommeln oder Cylindern anfangs pulverig oder krystallinisch; später aber, wenn diese heisser werden, findet darin eine Schmelzung und theilweise Verdampfung des Arseniks nach dem Giftfang statt. Nach beendigter Sublimation und Abkühlung findet sich in den Trommeln oder Cylindern der Arsenik als eine vollkommen glasartige und durchsichtige Masse, als Arsenikglas, welches entweder als solches oder gepulvert in den Handel kommt.

Die Arsenigsäure stellt entweder ein weisses, mehr oder weniger krystallinisches Pulver oder eine feste, glasartige, durchsichtige Masse von 3,7385 spec. Gewicht dar, welche nach und nach von aussen nach innen porzellanartig und undurchsichtig wird und dann, wie die aus Tetraëdern und Oktaëdern bestehende krystallisirte Arsenigsäure von 3,694 spec. Gew. ist. Sie hat keinen Geruch, aber einen scharfen, hintennach süsslichen Geschmack, wirkt äusserst giftig auf Thiere und Pflanzen, ist unzersetzt und in geruchlosen Dämpfen flüchtig und löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser. Sie wird in der Lösung durch Phosphorigsäure reducirt und durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt, bei Zusatz von Säure auch gelb gefällt; der gebildete Niederschlag von Schwefelarsen ist in Alkalien löslich. Beim Erhitzen mit Kohle unter Abschluss der atmosphärischen Luft giebt sie reines Arsen. In salzsäurehaltigem Wasser ist die Arsenigsäure beim Erhitzen sehr löslich, krystallisirt aber daraus beim Erkalten und zwar häufig unter Entwicklung eines blitzähnlichen Lichtes.

Die Prüfung der käuflichen Arsenigsäure auf absichtliche Beimischungen

von Schwerspath oder Gyps geschieht durch Erhitzen in einer langen Glasröhre, wobei jene Körper als nicht flüchtig zurückbleiben.

Die Arsenigsäure bildet mit den basischen Oxyden die arsenigsauren Salze, *Arseniites*, die im neutralen Zustand auf 3 Antheile Sauerstoff der Säure 1 Anth. Sauerstoff der Basis enthalten. Sie sind nur zum Theil in Wasser löslich und dann undeutlich krystallisirbar und sämmtlich in Salpetersäure löslich. Beim Glühen für sich zerfallen sie in Arsen und arsensaure Salze und geben beim Glühen mit Borsäure und Kohle alles Arsen ab. Die löslichen arsenigsauren Salze geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak löslichen, mit Baryt- und Bleisalzen einen weissen, in Salpetersäure löslichen, mit Kalkwasser einen weissen, in Salmiak löslichen und mit Schwefelwasserstoff nur im übersäuerten Zustand einen gelben, in Alkalien löslichen Niederschlag.

Die Arsenigsäure wird als innerliches Heilmittel, aber mit grosser Vorsicht angewendet. Merkwürdig ist es, dass dieses so intensive Gift doch durch Gewohnheit in grösseren Gaben genommen werden kann und ein gewisses volles Ansehen des thierischen Körpers veranlasst; in einigen Gegenden wird den Pferden, um ihnen eine schöne Rundung zu ertheilen, weisser Arsenik unter das Futter geschüttet; ja sogar Menschen sollen denselben in grösseren Quantitäten geniessen, um ein schmuckes Ansehen zu bekommen. Sonst benutzt man die Arsenigsäure zur Darstellung der Arsenpräparate, in einigen metallurgischen Processen, bei der Glas- und Smaltefabrikation, zur Bereitung schöner grüner Kupferfarben, in der Färberei und Kattundruckerei, als Gift für Ratten, Mäuse und Fliegen, zum Schutz des Holzes gegen Schwamm und Trockenfäule und ausgestopfter Thiere gegen Insekten u. s. w. Leider ist die Anwendung des weissen Arseniks in den Künsten und Gewerben, so wie für genannte Zwecke nicht immer zu umgehen, aber man muss dann immer mit der grössten Vorsicht damit verfahren und er so aufbewahrt werden, dass er weder Unwissenden als zufälliges oder bösartigen und lebensmüden Menschen als absichtliches Vergiftungsmittel dienen, noch selbst auf eine Weise mit anderen Körpern verwechselt werden kann. Er muss daher, wie übrigens in allen geregelten Staaten vorschriftsmässig ist, stets mit der Bezeichnung „Gift" abgegeben und an sicheren Orten aufbewahrt werden.

Arsensäure.

Acidum arsenicum . $AsO_5 = 115{,}0$.

Die Arsensäure findet sich im Mineralreich an Kalk so wie auch an die Oxyde von Eisen, Kobalt, Nickel, Blei und Kupfer gebunden; sie soll auch in der Knochensubstanz der Arbeiter auf Gifthütten vorkommen.

Die Arsensäure wird dadurch gewonnen, dass man in erhitztes Königswasser so lange Arsenigsäure einbringt, als noch eine Lösung und das Auftreten von Salpetrigsäure stattfindet, worauf man die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure oder Königswasser vermischt eindampft und den Rückstand in einem Platintiegel von der überschüssigen Säure befreit.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0313-0

Die Arsensäure ist frisch bereitet amorph, glasartig und von 3,74 spec. Gew., wird nach einiger Zeit porzellanartig milchig, hat einen sehr scharfen und sauren Geschmack, löst sich langsam, aber reichlich in Wasser und ist desshalb weit giftiger als die Arsenigsäure, färbt Zuckerlösung beim Erwärmen blutroth, zerfällt beim Erhitzen für sich in Arsenigsäure und Sauerstoffgas und giebt beim Glühen mit brennbaren Substanzen Arsen oder Arsenigsäure. Sie bildet mit den basischen Oxyden die arsensauren Salze, *Arseniates*, welche wie die phosphorsauren Salze in drei Reihen bestehen. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich und geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen, in Säuren und Alkalien löslichen, und die angesäuerten Lösungen mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in Alkalien und Schwefelalkalimetallen löslichen Niederschlag; die übrigen arsensauren Salze sind in Mineralsäuren und Salmiak löslich und sämmtliche geben beim Erhitzen mit Borsäure und Kohle metallartiges Arsen.

Die Arsensäure wird nur in Verbindung mit einigen Basen technisch benutzt und muss mit ihr oder ihren Verbindungen so vorsichtig umgegangen werden, wie mit Arsenigsäure.

Arsen und Wasserstoff.

Das Arsen verbindet sich nicht unmittelbar mit Wasserstoff; treten aber beide im Moment ihres Freiwerdens zu einander oder findet im Entwicklungsmoment begriffener Wasserstoff ein Arsenoxyd vor, so bildet sich eine gasförmige Verbindung, der Arsenwasserstoff (AsH_3). Dieser kann also erzeugt werden, wenn Arsenmetalle, wie Arseneisen, Arsenzink, Arsenzinn u. s. w. mit Schwefelsäure in Berührung kommen oder wenn zu Eisen oder Zink und wässeriger Schwefelsäure Arsenigsäure, Arsensäure oder eins deren Salze gesetzt wird. Das Gas hat einen widrigen, ekelerregenden Geruch, verursacht der atmosphärischen Luft beigemischt und eingeathmet Schwindel, Brustbeklemmung und sogar den Tod, lässt sich bei — 40° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichten und ist etwas in Wasser löslich. Es verbrennt an der Luft erhitzt zu Arsenigsäure und Wasser, zerfällt beim Erhitzen für sich in Wasserstoffgas und Arsen, welches sich, wenn die Erhitzung beim Strömen durch eine Glasröhre geschieht, an dem kälteren Theil als ein spiegelnder Metallring ansetzt und zu den sichersten Erkennungsmitteln der Arsenoxyde gehört, und wirkt auf mehrere Metallsalzlösungen unter Bildung von Arsenmetallen fällend.

Das Arsenwasserstoffgas ist für die gerichtliche Chemie von der grössten Wichtigkeit, da seine Bildung, Verbrennung und Zersetzung durch Hitze jetzt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0314-5

als die vorzüglichsten legalen Beweise für die Vermischung einer Substanz oder für die Vergiftungen von Menschen durch die Arsenoxyde und deren Salze dienen. Für Pharmaceuten sowohl, wie auch für Techniker, die sich mit der Lösung von Zink oder Zinn beschäftigen, ist darauf hinzuweisen, dass diese giftige Verbindung sich erzeugt, wenn diese Metalle arsenhaltig sind, was namentlich beim Zinn öfters der Fall ist.

Arsen und Schwefel.

Das Arsen bildet theils unmittelbar, theils mittelbar mit dem Schwefel mehrere Verbindungen, von denen zwei in der Natur fertig gebildet vorkommen und eine dritte, so wie eine der ersteren bei Untersuchungen auf Arsen häufig in Beachtung kommen.

Zweifach-Schwefelarsen.

Arsenium bisulphuratum . $AsS_2 = 107{,}0$.

Diese Schwefelungsstufe des Arsens findet sich natürlich als Realgar und wird künstlich durch Zusammenschmelzen des Schwefels mit überschüssigem Arsen oder durch Erhitzen von Arsenkies mit Schwefelkies erzeugt.

Irgend eins dieser Gemenge wird in beschlagenen, zu $^2/_3$ davon erfüllt werdenden, mit weithalsigen und angekitteten Vorlagen verbundenen Retorten in den Vitriolöfen ähnlichen Oefen anfangs gelinde und nach zwei Stunden bis zum Rothglühen erhitzt und hierin 8 bis 10 Stunden erhalten, in welcher Zeit die Verbindung überdestillirt ist. Der Inhalt der Vorlagen besteht zum Theil aus geschmolzenem Realgar, sog. rothem Arsenikglas, und zum Theil aus einem gelben und rothen Pulver, das bei einer neuen Darstellung zugesetzt wird. Das rothe Arsenikglas wird in gusseisernen Kesseln oder blechernen Cylindern bis zum Schmelzen erhitzt, von den sich abscheidenden Schlacken getrennt und, wenn eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten noch zu hell oder schon zu dunkel ist, entweder mit einem dunkleren Arsenikglas oder mit Schwefel vermischt, bis der verlangte Farbenton erzielt worden ist. Die Masse wird dann in blecherne Cylinder ausgegossen, mit gleichen Deckeln verschlossen und nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und gemahlen.

Das Zweifach-Schwefelarsen stellt eine rubin- oder braunrothe, beim Erhitzen vorübergehend dunkler werdende, glasige, wenig durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige Masse dar, welche beim Erhitzen an der Luft zu Arsenigsäure und Schwefligsäure verbrennt.

Man benutzte früherhin den natürlichen oder künstlich erzeugten Realgar häufig als Malerfarbe; er ist aber jetzt durch das chromsaure Kali fast gänzlich verdrängt worden. Ausserdem verwendet man ihn zur Reduction des Indigs für das Kasten- und Schilderblau und zur Darstellung brauner Farben in der Kattundruckerei, aber auch als Zusatz für die Weissfeuermassen, um deren Lichtglanz beim Abbrennen bedeutend zu erhöhen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0315-1

Dreifach-Schwefelarsen.

Arsenium trisulphuratum. $AsS_3 = 123{,}0$.

Das Dreifach-Schwefelarsen findet sich natürlich als Rauschgelb oder Operment, *Auripigmentum*, und erzeugt sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Arsenigsäure.

Man stellt das Rauschgelb im Grossen entweder durch Zusammenschmelzen des Realgars mit Schwefel, gewöhnlich aber durch Erhitzen von gepulverter Arsenigsäure mit Schwefel dar, wobei sich zugleich Schwefligsäure erzeugt;

$$2\,AsO_3 + 9\,S = 2\,AsS_3 + 3\,SO_2.$$

Das Gemenge wird in gusseisernen Kesseln mit aufgesetzten Blechcylindern einer allmälig zu steigernden Temperatur ausgesetzt, bis Alles verflüchtigt ist. Hat das Sublimat in den Cylindern keine gleichmässige Farbe, so wird es gepulvert und mit etwas Schwefel vermischt einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Das sublimirte Rauschgelb stellt eine durchscheinende, undeutlich krystallinische, leicht zerreibliche, citronen- bis orangegelbe Masse dar und giebt ein pomeranzengelbes Pulver.

Das Dreifach-Schwefelarsen wurde früherhin in der Malerei benutzt und wird jetzt meist nur noch in Kalilauge gelöst zur Reduction und Lösung von Indig verwendet. Die Türken bedienen sich desselben mit Kalk und Fett vermischt, als sog. Rhusma, zur Vertilgung des Haarwuchses an gewissen Theilen des weiblichen Körpers.

Das Fünffach-Schwefelarsen (AsS_5) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure;

$$AsO_5 + 5\,SH + x\,Aq = AsS_5 + 5\,HO + x\,Aq,$$

und stellt nach dem Trocknen ein gelbes Pulver dar, das durch Schmelzen etwas röthlich und durch Sublimation rothgelb wird.

Das Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen sind für die gerichtliche, wie überhaupt für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit, indem sie stets entstehen, wenn arsenig- oder arsensäurehaltige angesäuerte Lösungen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden. Beide Verbindungen haben die gemeinschaftlichen Eigenschaften, beim Erhitzen an der Luft zu Arsenigsäure und Schwefligsäure zu verbrennen, in reinen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien löslich zu sein und beim Erhitzen mit Kalk oder Soda und Kohle in verschlossenen Gefässen reines Arsen zu geben.

Ueber die Ermittlung von Arsen und seinen Verbindungen vergl. man in der analytischen Abtheilung.

Arsen und andere nichtmetallische Stoffe.

Das Arsen kann sich mit Ausnahme des Stickstoffes und Kohlenstoffes auch mit den übrigen nichtmetallischen Stoffen, z. B. mit Chlor unter Feuerentwicklung vereinigen, aber keine die-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0316-7
DFG

ser Verbindungen ist von pharmaceutischem oder allgemeinerem Interesse.

Antimon.

Stibium . Sb = 122,0 oder 1525,0.

Dieses mehr metallische Element, welches auch Spiessglanz genannt wird, findet sich theils mit Sauerstoff, theils mit Schwefel, theils mit verschiedenen Metallen verbunden und wird aus seiner natürlichen Schwefelverbindung, aus dem Grauspiessglanzerz, entweder einfach durch Zusammenschmelzen mit Eisen oder, nach stattgefundenem Rösten, durch Schmelzen mit Kohle und Pottasche gewonnen.

Das Antimon wird im Grossen auf die Weise gewonnen, dass man in einem Tiegel rostfreie Nägel oder klein geschrötenes Stabeisen bis zum Rothglühen erhitzt, dann die 2 bis $2^1/_2$fache Menge Grauspiessglanzerzes zusetzt und das Ganze bei der nöthigen Temperatur bis zum Fluss erhitzt. Hierbei zieht das Eisen den Schwefel an und Antimon scheidet sich etwas eisenhaltig ab. Die ruhig fliessende Masse wird in einem eisernen Tiegel ausgegossen und der Abkühlung überlassen, dann aber die oberhalb befindliche Schlacke beseitigt und das untenliegende Antimon als *Regulus antimonii martialis* in den Handel gebracht.

Die Preuss. Pharmakopöe verlangt von dem Antimon, zu dessen Abscheidung sie keine Vorschrift giebt, also zulässt, es aus dem Handel zu beziehen, dass es frei von Arsen, Kupfer und Blei sei, hat also wohl ein eisenhaltiges Antimon im Auge. Dieses kann aber auf die angegebene Weise nicht frei von Arsen dargestellt werden, was auch um so weniger nöthig ist, da das Antimon selbst nirgends zur Darstellung eines Antimonpräparates vorgeschrieben ist und es in den Apotheken daher nur als Schaustück figurirt.

Will man ein reines Antimon darstellen, so schmilzt man 100 Th. Schwefelantimons mit 42 Th. Eisenspänen, 10 Th. wasserfreien Glaubersalzes und $3^1/_3$ Th. Kohle in einem zugedeckten, zu $^3/_4$ davon angefüllten hessischen Tiegel bei nur allmälig zu steigernder Temperatur zusammen und erhält den geschmolzenen Inhalt eine halbe Stunde im Fluss. Hierbei entsteht aus dem Schwefel des Schwefelantimons und dem Eisen Schwefeleisen als eine schwer schmelzbare, mit dem reinen Antimon ziemlich gleich dichte und desshalb sich schwierig trennende Schlacke; zugleich bildet sich aber aus dem Glaubersalz (schwefelsauren Natron) durch die Einwirkung der Kohle Kohlensäure und Schwefelnatrium,

$$NaO, SO_3 + 2C = 2CO_2 + NaS,$$

welches das Schwefeleisen nicht allein leichter schmelzbar, sondern auch minder dicht macht, so dass sich die Schlacke leicht aus dem Antimon heben kann. Dieses Antimon nun wird, nachdem es mit der Schlacke in einen eisernen Tiegel ausgegossen, erkaltet und von jener getrennt worden ist, gepulvert und auf 10 Th. mit 1 Th. Schwefelantimons und 2 Th. wasserfreien kohlensauren Natrons vermischt in einem Tiegel eingeschmolzen und eine Stunde lang im Fluss erhalten, wobei jedoch keine Kohle in den Tiegel fallen darf. Das ausgegossene und von der Schlacke befreite Antimon wird dann nochmals mit $1^1/_2$ und hierauf so oft mit 1 Th. kohlensauren Natrons eine Stunde lang jedesmal in einem neuen Tiegel geschmolzen, bis eine Probe des Antimons mit

Soda und Salpeter verpufft, dann die Masse mit Wasser ausgezogen, die Lösung einige Stunden mit Salzsäure gekocht und endlich mit schwefligsaurem Natron digerirt durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas nicht die Spur von Schwefelarsen giebt.

Das reine Antimon ist silberweiss, stark glänzend, strahlig-krystallinisch, in Rhomboëdern krystallisirbar, sehr spröde, leicht pulverisirbar und von 6,7 bis 6,8 spec. Gewicht. Es schmilzt bei + 425°, im unreinen Zustand aber schwieriger, und verdampft im luftleeren Raum bei starker Weissglühhitze. Es hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich ohne Veränderung in keiner Flüssigkeit.

Die Prüfung des Antimons geschieht mittels des Löthrohrs auf Schwefel durch die entstehende Schwefligsäure, auf Arsen durch den eigenthümlichen Geruch (genauer aber auf die oben bei der Darstellung angegebene Weise) und auf Eisen durch die entstehende schwarze Haut und das Nichtfortbrennen des Antimons, und in der durch Behandlung des Antimons mit Salpetersäure erhaltenen Flüssigkeit auf Blei durch Schwefelsäure an dem entstehenden weissen Niederschlag und auf Kupfer durch Ammoniak an der Blaufärbung der Flüssigkeit oder durch Blutlaugensalz an dem braunrothen Niederschlag.

Man benutzt das Antimon für sich in den Officinen nicht; früher verfertigte man daraus nicht allein verschiedene Antimonialpräparate, sondern auch die sog. Brechbecher, in welchen säuerlicher Wein einige Tage hingestellt wurde und durch Lösung von etwas Antimonoxyd brechenerregende Eigenschaften erhielt (derartige Becher müssten, wenn man sie noch benutzen wollte aus reinem Antimon angefertigt werden). Ausserdem wird es zur Darstellung verschiedener Metallcompositionen, wie mit Blei zum Schriftgiessermetall, mit Zinn zum Plate Pewter, Britannia metal, Queens metal u. s. w. benutzt.

Antimon und Sauerstoff.

Das Antimon überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter atmosphärischer Luft mit einer schwarzgrauen Decke, die als Antimonsuboxyd (Sb_3O_4) betrachtet wird; beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen verbrennt es aber an der Luft mit weissem Licht zu Antimonoxyd (SbO_3) und durch Behandlung mit sauerstoffreichen Säuren wird es in Antimonsäure (SbO_5) verwandelt. Nur die beiden letzteren Oxyde haben pharmaceutisches Interesse.

Antimonoxyd.

Stibium oxydatum . $SbO_3 = 146{,}0$.

Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreich als Weissspiessglanzerz und bildet sich nicht allein bei der Verbrennung des Antimons an der Luft, sondern auch bei der Zersetzung des Antimonchlorürs mit Wasser, auf welche Weise es für den pharmaceutischen Gebrauch erzeugt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0318-8

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben gleichlautende Vorschriften für die Darstellung des Antimonoxydes. Man soll ein Pfund gepulverten Schwefelantimons in einem hinreichend grossen Glaskolben mit vier Pfund roher concentrirter Salzsäure übergiessen und im Freien (wegen Beseitigung des Schwefelwasserstoffgases) so lange erwärmen, als noch Gasentwicklung stattfindet. Die abgekühlte Lösung wird filtrirt und im Freien (zur Beseitigung der überschüssigen Salzsäure) bis auf anderthalb Pfund Gewichts eingedampft. Sie wird hierauf unter beständigem Umrühren in ein Gefäss, welches dreissig Pfund gemeinen Wassers enthält, gegossen und der gebildete Niederschlag, wenn die über ihm stehende Flüssigkeit bei Verdünnung mit Wasser nicht weiter getrübt wird, auf einen leinenen Spitzbeutel gebracht und mit gemeinem Wasser vollständig ausgewaschen; er wird dann mit destillirtem Wasser zu einer breiförmigen Masse angerührt und mit einer filtrirten Lösung von zwei Unzen gereinigten kohlensauren Natrons in sechs Unzen destillirten Wassers oder soviel von dieser Lösung nöthig ist, um eine schwach alkalische Reaction hervorzubringen und keine Kohlensäure mehr entwickelt wird, vermischt und einige Stunden damit schwach erwärmt, worauf man endlich das Ganze auf ein leinenes Filter bringt und das hier zurückbleibende Antimonoxyd mit destillirtem Wasser vollständig auswäscht (dann das Filter zusammengeschlagen in einer Presse zwischen Holzbacken einem steigenden Druck aussetzt) und trocknet.

Die Erklärung für die verschiedenen Operationen bei der Darstellung des Antimonoxydes zerfällt in mehrere Sätze. Wenn Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelantimon wirkt, so findet, beide mögen trocken oder unter Gegenwart von Wasser mit einander in Berührung kommen, ein Austausch der Bestandtheile statt und es bildet sich eines Theiles Antimonchlorür, anderen Theiles Schwefelwasserstoff;

$$SbS_3 + 3ClH = SbCl_3 + 3SH.$$

Man kann desshalb diese Operation füglich dann vornehmen, wenn man zugleich Schwefelwasserstoff in grösseren Quantitäten bedarf. Das gebildete Antimonchlorür ist in der Lösung auch mit Salzsäure verbunden, welche nur vollständig entweicht, wenn die Flüssigkeit beinahe trocken ist; in dem Fall, wie ihn die Pharmakopöe zur Concentration vorschreibt, wird nur die Salzsäure verjagt, die mehr vorhanden als zur Bildung der Verbindung erforderlich ist. Das reine Antimonchlorür, so wie auch seine Verbindung mit Salzsäure, zerfällt aber bei der Vermischung mit sehr vielem Wasser unter Zersetzung eines Theiles desselben in Chlorwasserstoffsäure und eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonchlorür,

$$6SbCl_3, ClH + 15HO + xAq = 21ClH + SbCl_3, 5SbO_3 + xAq,$$

welche letztere unauflöslich ist. Diese Verbindung selbst nun wird endlich durch die Behandlung mit kohlensaurem Natron unter Abscheidung von Kohlensäure so zersetzt, dass das in ihr enthaltene Antimonchlorür das Chlor an das Natrium abgiebt, dagegen das Antimon den Sauerstoff des Natrons aufnimmt und so auf der einen Seite Chlornatrium, auf der anderen Seite Antimonoxyd entsteht;

$$SbCl_3, 5SbO_3 + 3NaO, CO_2 + xAq = 6SbO_3 + 3NaCl + 3CO_2 + xAq.$$

Ist das in Arbeit genommene Schwefelantimon bleihaltig, so erhält man auf diese Weise auch ein bleioxydenthaltendes Antimonoxyd. Das bei der Lösung entstehende Chlorblei ist nemlich und besonders in Verbindung mit basischem Antimonchlorür sehr schwer auflöslich und bleibt selbst nach lange fortgesetztem Auswaschen noch damit verbunden, so dass es bei der nachfolgenden Behandlung mit kohlensaurem Natron in Folge seiner Zersetzung als

kohlensaures Bleioxyd beigemischt bleibt. Will man ein bleifreies Antimonoxyd darstellen, so muss man die eingedampfte Lösung des Schwefelantimons in Salzsäure in eine Retorte geben, welche etwas grobkörnigen Sand enthält, durch welchen das durch das sich abscheidende Chlorblei bedingte Stossen und Uebers pritzen vermieden wird, und dann die Retorte bei lebhaftem Feuer erhitzen. Das anfangs Uebergehende, die Salzsäure Enthaltende wird so lange beseitigt, bis es zu erstarren beginnt, worauf man das Nachfolgende in einem trocknen Glas für sich aufsammelt, bis Nichts mehr übergeht. Das nun übergegangene Destillat besteht aus reinem Antimonchlorür; es wird bei gelinder Wärme geschmolzen und nun in die 50- bis 60fache Menge warmen Wassers unter stetem Umrühren gegossen, worauf man weiter wie oben verfährt.

Das Antimonoxyd ist weiss und pulverig, auch in weissen diamantglänzenden Nadeln krystallisirbar, wird beim Erhitzen gelb, schmilzt schon bei gelinder Glühhitze zu einer gelblichen oder graulichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, seidenglänzenden, asbestartigen Masse erstarrt, ist bei erhöhter Temperatur in weissen geruchlosen Dämpfen flüchtig und wird durch Erhitzen mit Kohle desoxydirt.

Die Prüfung des Antimonoxydes geschieht durch Lackmuspapier auf Säure, durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen auf salzige feuerbeständige Stoffe, und durch Lösen in Weinsäure auf Bleioxyd, das damit eine unlösliche, das Antimonoxyd aber eine lösliche Verbindung giebt.

Das Antimonoxyd löst sich in verschiedenen Säuren und bildet mit ihnen die Antimonoxydsalze, *Salia stibica;* diese werden gewöhnlich durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zerlegt, sind bei farbloser Säure weiss oder gelblich, geben in ihren Lösungen oder in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag oder erleiden eine solche Färbung und werden beim Glühen in Berührung mit Soda und Kohle unter Abscheidung von Antimon zersetzt.

Das Antimonoxyd wird jetzt nur noch pharmaceutisch zur Darstellung des Brechweinsteins benutzt; es macht einen Bestandtheil des früher officinellen *Crocus antimonii*, der *Hepar antimonii*, des *Vitrum antimonii* (vergl. unter Antimonsulphür) und des *Pulvis Algarothi* aus.

Antimonsäure.

Acidum stibicum . $SbO_5 = 162{,}0$.

Die Antimonsäure bildet sich bei der Erhitzung des Antimons mit Salpetersäure oder beim Verpuffen des reinen oder geschwefelten Antimons mit viel Salpeter.

Man erhält die Antimonsäure am reinsten, wenn man in erwärmtes Königswasser so viel gepulverten Antimons bringt, als jenes lösen kann, dann die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure verdampft und den syrupsdicken Rückstand unter beständigem Umrühren in sehr viel Wasser giesst, den gebildeten Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit trennt und ihn in einer Porzellanschale so lange unter Zusatz von geringen Mengen Salpeter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0320-8

säure erhitzt, als noch Salpetrigsäure auftritt, worauf man ihn mit Wasser vollständig auswäscht, bei grösseren Quantitäten auch auspresst und trocknet.

Bei der Einwirkung von Königswasser auf Antimon entsteht durch das in ersterem enthaltene Chlor Antimonchlorid ($SbCl_5$), das durch die Berührung mit Wasser in Salzsäure und Antimonsäure zerfällt;

$$SbCl + 5HO + xAq = SbO_5 + 5ClH + xAq.$$

Da sich aber hierbei leicht etwas Antimonchlorür bildet, das bei der Zersetzung auch Antimonoxyd giebt, so wird durch die nachfolgende Behandlung des Niederschlages jenes vollständig zu Antimonsäure oxydirt.

Auf trocknem Wege wird Antimonsäure erzeugt und dargestellt, wenn man gepulvertes Antimon mit der vierfachen Menge Salpeters vermischt in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel einträgt, wobei jedoch darauf gesehen werden muss, dass keine Kohle hineinfällt, die das Antimon wieder reduciren würde. Der Tiegel wird während des Eintragens immer glühend erhalten und das durch das Aufschäumen am Rand sich Festsetzende durch einen Spatel abgestossen, so dass Alles flüssig werden kann. Die verpuffte und bis zum ruhigen Fluss erhitzt gewesene Masse wird nach dem Erkalten gestossen und in heisses Wasser eingetragen, wo man sie mit so viel Schwefelsäure vermischt, dass die Flüssigkeit sauer wird. Man erwärmt sie nun einige Zeit und wäscht dann den Bodensatz gehörig mit Wasser aus.

Bei der Verpuffung des Antimons mit Salpeter wird durch dessen Salpetersäure das Antimon vollständig oxydirt, Stickstoffgas in Freiheit gesetzt und die gebildete Antimonsäure mit Kali verbunden;

$$Sb + KO, NO_5 = KO, SbO_5 + N.$$

Bei der Behandlung der verpufften Masse mit Schwefelsäure wird das antimonsaure Kali wiederum zersetzt und die Antimonsäure unter Bildung von schwefelsaurem Kali abgeschieden,

$$KO, SbO_5 + SO_3 + xAq = KO, SO_3 + SbO_5 + xAq.,$$

durch das Waschen mit Wasser aber das schwefelsaure Kali entfernt.

Die Antimonsäure wird auf die angegebene Weise als ein weisses, glänzendes, schwach sauer reagirendes, etwas in Wasser, leicht in Salzsäure lösliches Hydrat erhalten, das durch Erhitzen das Wasser verliert. Die wasserfreie Säure ist strohgelb, in der Hitze vorübergehend dunkler, nicht schmelzbar und in Wasser unlöslich. Sie zersetzt auf trocknem Wege die kohlensauren Alkalien und bildet überhaupt mit den basischen Oxyden die antimonsauren Salze, *Stibiates*, welche in ihren Lösungen oder mit Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag oder eine derartige Färbung geben; die antimonsauren Metalloxyde verglimmen, wenn sie bis auf einen gewissen Punkt erhitzt werden, und sind dann in Säuren unlöslich.

Als eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonsäure ist die sog. Antimonigsäure ($2SbO_4 = SbO_3 + SbO_5$) zu betrachten; sie entsteht beim starken Erhitzen der Antimonsäure oder beim Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter und ist desshalb mit Kali verbunden.

Die Antimonsäure war früherhin als *Materia perlata* oder *Magisterium Antimonii diaphoretici* officinell; jetzt benutzt man nur ihr Kalisalz medici-

nisch und als einziges fällendes Reagens für Natronsalze; das antimonsaure Bleioxyd ist ein Bestandtheil des Neapelgelbes und die sog. Antimonigsäure, wie sie aus der durch Verpuffen von Schwefelantimon und Salpeter und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhalten wird, dient in der Glasmalerei zum Gelbfärben; vergl. ein Weiteres unter antimonsaurem Kali bei den Kalisalzen.

Antimon und Wasserstoff.

Das Antimon bildet unter denselben Umständen wie das Arsen mit dem Wasserstoff Antimonwasserstoff (SbH_3), der gasförmig, ganz geruchlos und nicht giftig (?) ist, durch Erhitzen in Wasserstoff und Antimon zerfällt und beim Entzünden an der Luft zu Wasser und Antimonoxyd verbrennt Die Existenz dieses Gases ist bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu berücksichtigen, damit nicht falsche Schlüsse auf Arsen gemacht werden (worüber in der dritten Abth. zu vergleichen).

Antimon und Chlor.

Das Antimon hat eine so grosse Affinität zum Chlor, dass es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Funkensprühen und röthlichweisser Lichtentwicklung damit verbindet, wenn es im gepulverten Zustand in Chlorgas fällt; je nach der Menge des letzteren erzeugt sich Antimonchlorür ($SbCl_3$) oder Antimonchlorid ($SbCl_5$).

Antimonchlorür.

Chloruretum Stibii . $SbCl_3 = 157{,}5$.

Diese Verbindung erzeugt sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelantimon oder auf trocknem Wege bei der Zersetzung von Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid. Das auf letztere Weise dargestellte Antimonchlorür war früherhin unter dem Namen Spiessglanzbutter, *Butyrum antimonii*, als Aetzmittel im Gebrauch, während jetzt seine salzsaure Lösung verwendet wird.

Man erhält das Antimonchlorür rein, wenn man 17 Th. Schwefelantimons und $40\frac{1}{2}$ Th. Quecksilberchlorids, beide im fein zertheilten Zustand vermengt, in einer langhalsigen Retorte mit trockner Vorlage bei nach und nach verstärktem Feuer im Sandbad erhitzt, bis sich in dem Retortenhals Nichts mehr verdichtet. Es entsteht hierbei einerseits Schwefelquecksilber, das zwar auch flüchtig ist, sich aber schon in dem oberen kälteren Theil der Retorte wieder verdichtet, anderseits Antimonchlorür;

$$Sb_2S_3 + 3HgCl = SbCl_3 + 3HgS.$$

Dieses verdichtet sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil in dem Retortenhals und lässt sich durch gelinde Erwärmung schmelzen und dann in ein trocknes, gut zu verschliessendes Glas bringen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0322-9
DFG

Die Chlorspiessglanzflüssigkeit wird als *Stibium chloratum solutum* nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise erhalten, dass man ein Pfund gepulverten Schwefelantimons in vier Pfund roher concentrirter Salzsäure in einem Glaskolben auflöst und die Flüssigkeit zu einem spec. Gewicht von 1,34 bis 1,35 verdampft. Der *Liquor Stibii chlorati* der Preuss. Pharmakopöe wird ebenfalls durch Lösen von einem Pfund gepulverten Schwefelantimons in vier Pfund concentrirter Salzsäure dargestellt, die Lösung aber nach dem Filtriren bis zu ein und einhalb Pfund Rückstand verdampft und dieser nach der Abkühlung mit neun Unzen (reiner?) Salzsäure und einem und einem halben Pfund destillirten Wassers vermischt, so dass die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,34 bis 1,35 zeigt. Es erzeugt sich hier neben in Lösung übergehendem Antimonchlorür auch Schwefelwasserstoff (vergl. Erklärung bei Antimonoxyd S. 306), wesshalb die Lösung im Freien oder mit gleichzeitiger Benutzung des Gases vorgenommen werden muss.

Das Antimonchlorür ist von der Consistenz der Butter, farblos durchscheinend und krystallinisch, bei + 70° ölig dickflüssig und siedet bei etwa 200° C. Es stösst an der Luft weisse Nebel aus, wird dabei durch Anziehung von Wasserdämpfen milchig trübe und löst sich in Salzsäure zu einer hellen farblosen Flüssigkeit; die officinelle Lösung ist meist wegen eines Eisengehaltes gelblich und enthält die übrigen Beimischungen des Schwefelantimons. Durch vieles Wasser zerfällt sowohl das reine, wie das salzsaure Antimonchlorür in Salzsäure und basisches Antimonchlorür oder Antimonoxydchlorür ($SbCl_3, 5SbO_3$), welches früher unter dem Namen Algarothpulver, *Pulvis Algarothi*, officinell war.

Das salzsaure Antimonchlorür wird als Aetzmittel, besonders in der Veterinärpraxis, und zur Darstellung des Antimonoxydes, sonst auch noch zum Bruniren des Eisens und zum Reinigen und Dunklerfärben des gelben Glanzleders benutzt.

Das Antimonchlorid ($SbCl_5$) bildet sich bei der Einwirkung von viel Chlorgas auf Antimon oder beim Lösen desselben in Königswasser; es ist tropfbarflüssig, flüchtig, von widrigem Geruch und sehr ätzend, und zerfällt durch viel Wasser in Salzsäure und Antimonsäure.

Antimon und Schwefel.

Das Antimon verbindet sich in der Hitze unmittelbar mit Schwefel zu Antimonsulphür (SbS_3), welches auch auf nassem Wege erzeugt werden kann, aber dann abweichende Eigenschaften besitzt; mittelbar verbindet sich auch das Antimon mit Schwefel zu Antimonsulphid (SbS_5); dieses und die beiden Modificationen des Antimonsulphürs sind sehr gebräuchliche Heilmittel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0323-5

Antimonsulphür.

Sulphuretum Stibii . $SbS_3 = 170{,}0$.

a. Schwarzes Schwefelantimon.

Stibium sulphuratum nigrum.

Diese Modification des Antimonsulphürs findet sich in der Natur als Grauspiessglanzerz, aus welchem sie durch Aussaigern gewonnen wird, und entsteht beim Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel.

In der vorletzten Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe war die Verordnung aufgenommen, das schwarze Schwefelantimon durch Zusammenschmelzen von 13 Th. gereinigten Antimons und 5 Th. Schwefelblumen künstlich zu erzeugen. In der neuern Ausgabe dieser Pharmakopöe ist aber wiederum das Schwefelantimon des Handels und dasselbe auch von der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommen und es soll nach letzterer nur frei von Arsen, nach ersterer auch frei von Blei und Kupfer sein.

Man gewinnt im Grossen das schwarze Schwefelantimon aus dem mit Gestein und anderen Erzen vermischten Grauspiessglanzerz durch Aussaigern. In Ungarn verwendet man hierzu durchlöcherte Töpfe, die in einem grösseren ganzen Topf sitzen, gräbt diesen in die Erde und erhitzt nun jene, in welchen sich das Erz befindet, durch Umlegen glühender Kohlen soweit, dass dasselbe schmelzen und in den unteren Topf abfliessen kann. In Frankreich bedient man sich jetzt irdener Saigerröhren, von denen eine etwa 500 Pfund Erz fasst, und setzt eine Anzahl derselben in einen gemeinschaftlichen Ofen so, dass sie von aussen gefüllt und von den Schlacken befreit werden können, während das binnen drei Stunden absaigernde Erz nach eisernen, durch Kitt angesetzten Töpfen abfliesst. Man saigert auch die Spiessglanzerze in Flammöfen auf einer nach der Mitte geneigten und mit einem Abfluss versehenen Heerdsohle und leitet das geschmolzene Erz nach einem Stichheerd ab; obgleich hierbei viel Antimon durch Oxydation verloren geht, so ist dieses Verfahren doch billiger, da alles Spiessglanzerz ausgesaigert und kein weiterer Aufwand für Saigerungsgefässe veranlasst wird.

Zum arzneilichen Gebrauch wird das Schwefelantimon höchst fein zertheilt als *Stibium sulphuratum nigrum laevigatum* benutzt. Man stösst es zu dieser Form fürerst in einem Mörser zu einem möglichst feinen Pulver, welches man in einer Reibschale oder auf einem Farbstein mittels der Pistille oder des Läufers unter Zusatz von Wasser so lange reibt, bis sich nichts Glänzendes mehr wahrnehmen lässt, worauf man in einem Schlemmgefäss mehr Wasser zusetzt, das Ganze aufrührt und die trübe Flüssigkeit abgiesst, was so oft wiederholt wird, als sich frisches Wasser beim Anmischen noch stark trübt; der schwerere Theil wird dann vom Neuen gerieben, mit Wasser abgeschlemmt und so fort, bis er fast gänzlich verschwunden ist. Das im Wasser sich in der Ruhe absetzende Schwefelantimon wird nach dem Abgiessen einige Male mit destillirtem Wasser abgewaschen, dann getrocknet und zerrieben.

Der gewissenhafte Pharmaceut befindet sich bei der Verwendung des Schwefelantimons in einem Widerspruch, denn während die Pharmakopöen ein arsen- (blei- und kupfer-) freies Schwefelantimon anordnen, gestatten sie den Bezug desselben aus dem Handel, wo es nie rein von diesen Stoffen zu erhalten ist, oder wollen ein Schwefelantimon aus reinem Antimon und Schwefel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0324-1
DFG

bereitet verwendet haben, wozu sie aber, wie für die Gewinnung des reinen Antimons, keine Vorschrift geben. Der Apotheker muss also trotz des Verbotes ein unreines Material verwenden oder dasselbe auf eine sehr kostspielige, bei dem Verkaufspreise nicht berücksichtigte Weise reinigen (was auch nur in Bezug auf Arsen möglich ist, indem man das lävigirte Schwefelantimon mit Ammoniakflüssigkeit längere Zeit digerirt und dann mit destillirtem Wasser auswäscht) oder es aus reinen Materialien zusammensetzen.

Was die Prüfung des schwarzen Schwefelantimons selbst betrifft, so ist diese also auf Arsen (Blei und Kupfer) auszuführen. Das Arsen kann zwar mittels des Löthrohrs erkannt werden, erfordert aber wegen der zugleich auftretenden Schwefligsäure einen erfahrenen Experimentator; zweckmässiger, aber zeitraubender ist das Verfahren, nach welchem man das Schwefelantimon mit einem Gemische aus salpetersaurem und kohlensaurem Natron verpufft, die wässerige Salzlösung mit Salzsäure kocht, dann zur Reduction der etwa vorhandenen Arsensäure in Arsenigsäure mit Schwefligsäure behandelt und nun Schwefelwasserstoffgas einströmen lässt, den hierbei sich bildenden Niederschlag aber mit Kalk und Kohle vermischt in einer Röhre unter überströmendem Wasserstoffgas glüht, wodurch sich, wenn Arsen überhaupt vorhanden war, dieses in dem kälteren Theil der Röhre als ein spiegelnder Metallring absetzt. Blei und Kupfer lassen sich in der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelantimon gebildeten Flüssigkeit leicht, ersteres durch Schwefelsäure, letzteres durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz oder Ammoniak nachweisen. Geringe Quantitäten dieser Beimengungen können aber unter den gegebenen Verhältnissen das Präparat nicht verwerflich machen.

Das schwarze Schwefelantimon findet sich in hell bleigrauen Krystallen und strahlig krystallinischen, schwarzen, glänzenden Massen, in welcher Form es auch beim Aussaigern erhalten wird; es ist von 4,62 spec. Gewicht, sehr spröde, leicht zerreiblich und giebt ein schwarzgraues Pulver; es ist schmelzbar, zieht sich beim Erkalten stark zusammen und erhält Risse, kocht bei starker Glühhitze und ist in verschlossenen Gefässen flüchtig. Es löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür und verbrennt an der Luft erhitzt zu Antimonoxyd und Schwefligsäure.

Das schwarze Schwefelantimon wird besonders als innerliches Heilmittel und zur Darstellung anderer Antimonialpräparate, ausserdem aber noch in der Feuerwerkerei zu weissen Lichtern, Raketen u. s. w., als Zusatz bei der Zündhölzchenmasse, zur Vermischung des Graphites bei der Bleistiftfabrikation u. s. w. verwendet.

b. Braunrothes Schwefelantimon.

Stibium sulphuratum rubeum.

Diese Modification des Antimonsulphürs entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonoxydsalze oder Antimonchlorür, welches mit Weinsäure vermischt ist, oder beim Lösen von schwarzem Schwefelantimon in einer siedenden Lösung von Schwefelnatrium, aus welcher sich beim Erkalten die braunrothe Modification absetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0325-6

Das braunrothe Schwefelantimon ist pulverig und mehr oder weniger tief orangefarben gefärbt und geht durch Schmelzen in schwarzes Schwefelantimon über; es kann sich in veränderlichen Mengen mit Antimonoxyd verbinden und ist in einer dieser Verbindungen officinell als:

Antimonoxydhaltiges Antimonsulphür.

Stibium oxysulphuratum.

Diese Verbindung ist das *Stibium sulphuratum rubeum* der Preuss. oder *Stibium sulphuratum rubrum* der Oestreich. und mehrerer anderer Pharmakopöen, während einige andere ein reines rothes Antimonsulphür aufgenommen haben. Es ist mehr unter dem Namen *Kermes minerale*, Mineralkermes, im Gebrauch.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben für die Darstellung dieses Präparates die älteste Vorschrift, die des Paters la Ligerie wieder aufgenommen und ihre Angaben unterscheiden sich nur darin, dass nach der ersteren Pharmakopöe für alle Fälle destillirtes, nach der letzteren aber gemeines und nur für das Auswaschen destillirtes Wasser genommen werden soll. Zwei Unzen krystallisirten kohlensauren Natrons werden in einem (blanken) eisernen Kessel mit zwanzig Pfund Wassers bis zum Sieden erhitzt und dann die Lösung mit einer Unze lävigirten Schwefelantimons vermischt. Mit Ersatz des verdunstenden Wassers wird die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren 1 bis 2 Stunden lang gekocht und dann noch siedend heiss in ein Gefäss filtrirt, in welchem siedendes Wasser enthalten ist. Nach dem Erkalten des Filtrates wird der darin gebildete Niederschlag mit (nach der Oestreich. Pharmakopöe ausgekochtem und wieder erkaltetem) destillirtem Wasser ausgewaschen (nach der Preuss. Pharmakopöe bis das Waschwasser farbig abzufliessen beginnt und nicht mehr rothes Lackmuspapier verändert), dann zwischen Fliesspapier ausgepresst, an einem dunkeln Ort bei + 25° C. getrocknet, rasch zerrieben und in wohl verschlossenen, gegen das Licht geschützten Gläsern aufbewahrt.

Beim Kochen von kohlensaurem Natron mit Schwefelantimon wird ein kleiner Theil desselben zersetzt; es bildet sich einerseits Antimonoxyd, das etwas Natron bindet, anderseits aber Schwefelnatrium, das in der Siedhitze auf das unzersetzte Schwefelantimon lösend wirkt und in der Kälte gleichzeitig mit dem Antimonoxyd-Natron (das kleine, sechsseitige, oft schon durch das blosse Auge in dem übrigen Pulver erkennbare Nadeln bildet) wieder fallen lässt, wesshalb das Präparat auch nicht als ein wirkliches Oxysulphuret, sondern als ein Gemenge von rothem Schwefelantimon und Antimonoxyd-Natron zu betrachten ist.

Wenn das in Arbeit genommene schwarze Schwefelantimon rein war, so ist bei gehöriger Ausführung der Arbeit auch nur ein reines vorschriftsmässiges Präparat zu erhalten. Man prüft es auf unvollständiges Auswaschen durch Ausziehen mit Wasser und Verdunsten. Arsen ist, wenn das Rohproduct nicht zu reich daran war, nicht beigemischt, weil es in dem gebildeten Schwefelnatrium gelöst bleibt.

Der Mineralkermes ist ein höchst feines, leichtes, schön braunrothes Pulver mit untermischten weissen Krystallen, schmilzt

in der Wärme und verhält sich sonst wie das reine rothe Schwefelantimon, nur dass es an Weinsäure Antimonoxyd abgiebt.

Der Mineralkermes wird, wenn auch jetzt seltener, nur als innerliches Heil-Heilmittel benutzt, bei dessen Verordnung Metallsalze und saure Substanzen vermieden werden müssen; auch die zuckerhaltige Mischung ist wegen bald eintretender Gährung und Säuerung nur für höchstens 24 Stunden zu verordnen, da sie dann leicht brechenerregend wirkt. Er (oder vielmehr die rothe Modification des eigentlichen Schwefelantimons) ist auch zur Kattundruckerei vorgeschlagen worden, wozu er aber sich wegen seiner Unbeständigkeit am Licht und des fortwährenden Aushauchens von Schwefelwasserstoffgas nicht eignet.

Als ein wirkliches Antimonoxysulphuret ($Sb O_3$, $2 Sb S_3$) ist das Rothspiessglanzerz zu betrachten. Verbindungen dieser Art in veränderlichen Verhältnissen finden sich in einigen veralteten Antimonialpräparaten; so in dem Spiessglanzglas, *Vitrum antimonii*, welches man durch Rösten von Schwefelantimon an der Luft und Schmelzen des gebildeten mit unzersetztem Schwefelantimon vermischten antimonsauren Antimonoxydes, das dabei gänzlich in Antimonoxyd verwandelt und mit jenem verbunden wird, als eine beim Erkalten braunrothe, durchsichtige glasartige Masse erhält, die früherhin zur Darstellung anderer Antimonialpräparate benutzt wurde und jetzt noch zur Darstellung von künstlichem Topas und Granat verwendet wird; ferner in dem Metallsafran oder *Crocus metallorum*, erzeugt durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Schwefelantimons und kohlensauren Kalis und Auswaschen mit Wasser als ein braunes Pulver, und in der Spiessglanzleber, *Hepar antimonii*, erzeugt durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali und mit oder ohne Schwefel, also zum Theil Schwefelalkalimetalle enthaltend.

Antimonsulphid.

Sulphidum Stibii . $SbS_5 = 202{,}0$.

Diese Schwefelungsstufe des Antimons erzeugt sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure und, mit Schwefelalkalimetallen verbunden, beim Kochen von Schwefelalkalimetallen mit schwarzem Schwefelantimon und Schwefel, auf welche Weise sie jetzt gewöhnlich dargestellt wird.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben für die Darstellung dieses Präparates gleiche Vorschriften, aber mit Abweichung der Gewichtsverhältnisse, aufgenommen, wesshalb wir beide Vorschriften neben einander geben.

Oestreich. Pharmakopöe.	Preuss. Pharmakopöe.
Vier und ein halb Pfund	Drei Pfund
krystallisirten kohlensauren Natrons	
und	
zwanzig Pfund	funfzehn Pfund
gemeinen Wassers	

werden in einem (blanken) eisernen Kessel bis zum Kochen erhitzt und mit einem Brei aus

einem Pfund	einem Pfund
gebrannten Kalks, und	
sechs Pfund	drei Pfund
gemeinen Wassers	

Oestreich. Pharmakopöe. Preuss. Pharmakopöe.

eine halbe Stunde lang gekocht, worauf man dem Gemische

ein halb Pfund — vier Unzen

Schwefelblumen und

ein und ein halb Pfund — zwei Pfund

fein geschlemmten schwarzen Schwefelantimons

zusetzt und damit unter Umrühren und Ersatz des verdunstenden Wassers 1 bis $1^1/_2$ Stunde (oder nach der Preuss. Pharmakopöe so lange, bis die graue Farbe gänzlich verschwunden ist) kochen lässt. Die in der Ruhe klar gewordene Flüssigkeit (so wie nach der Preuss. Pharmakopöe das durch Kochen des ungelösten Theiles mit sechs Pfund Wassers erhaltene helle Waschwasser) wird hell abgegossen und zur Krystallisation befördert (nach der Preuss. Pharmakopöe sollen die gebildeten Krystalle mit destillirtem Wasser, dem ein Zwanzigstel Aetznatronflüssigkeit zugesetzt ist, abgewaschen werden).

Zehn Unzen — ein Pfund

der erhaltenen Krystalle

werden in

fünf Pfund — dreissig Pfund

Wassers

gelöst (nach der Preuss. Pharmakopöe geschieht die Lösung nur in 5 Pfund Wassers und nach dem Filtriren setzt man die übrigen 25 Pfund Wassers zu) und die erhaltene Lösung nach und nach unter Umrühren mit einem erkalteten Gemische von

drei Unzen concentrirter reiner Schwefelsäure — vier und einer halben Unze roher concentrirter Schwefelsäure

und

zehn Pfund — acht Pfund

Wassers

gemischt. Der hierbei entstehende Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, an einem dunklen Ort bei + 25° C. getrocknet, zerrieben und in wohl verschlossenen, gegen den Zutritt des Lichtes geschützten Gläsern aufbewahrt.

Die Erklärung des Vorganges bei der Bereitung des Antimonsulphides zerfällt in mehrere Sätze. Bei der Einwirkung von Kalk auf kohlensaures Natron unter Gegenwart von hinreichendem Wasser wird die einfache Affinität des Kalks zur Kohlensäure thätig und diese dem Natronsalz entzogen;

$$Na\,O, CO_2 + Ca\,O + x\,Aq = Ca\,O, CO_2 + Na\,O + x\,Aq.$$

Kommt nun die so gebildete Natronlösung in der Siedhitze mit Schwefel und Antimonsulphür in Berührung, so wird ein Theil des Natrons zersetzt, indem dessen Sauerstoff mit einem Theil Schwefel zu Unterschwefligsäure und diese mit dem unzersetzten Natron zu unterschwefligsaurem Natron, das entsauerstoffte Natron hingegen mit einem anderen Theil Schwefel zu Schwefelnatrium zusammentritt;

$$3\,Na\,O + 4\,S + x\,Aq = Na\,O, S_2\,O_2 + 2\,Na\,S + x\,Aq.$$

Die Bildung des Schwefelnatriums veranlasst aber auch das Antimonsulphür, endlich einen dritten Theil Schwefel zu Antimonsulphid aufzunehmen und damit ein Schwefelsalz zu bilden, das auf 3 Anth. Schwefelnatrium 1 Anth. Antimonsulphid enthält:

$$3\,Na\,S + Sb\,S_3 + 2\,S + x\,Aq = 3\,Na\,S, Sb\,S_5 + x\,Aq.$$

Da in dem Antimonschwefelsalz, das den Namen Schlippe'sches Goldschwefelsalz führt, 3 Anth. Schwefelnatrium enthalten sind, so kann der

Vorgang der Bildung von Schwefelnatrium und Antimonsulphid durch die Formel

$$9\,NaO + 16\,S + 2\,SbS_3 + x\,Aq = 3\,(NaO, S_2O_2) + 2\,(SbS_5, 3\,NaS) + x\,Aq.$$

versinnlicht werden. Beim Verdampfen zur Krystallisation scheidet sich zuerst das Antimonsulphid-Schwefelnatrium ab, während das unterschwefligsaure Natron gelöst bleibt; das Waschen der gebildeten Krystalle mit einer schwachen Natronlösung beseitigt das etwa vorhandene überschwefelte Schwefelnatrium. Endlich wird bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure das Antimonsulphid-Schwefelnatrium und Wasser so zersetzt, dass der Sauerstoff desselben das Natrium in Natron verwandelt, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, während der Wasserstoff an den Schwefel des Schwefelnatriums zu Schwefelwasserstoff tritt und Antimonsulphid abgeschieden wird:

$$SbS_5, 3\,NaS + 3\,SO_3, HO = 3\,NaO, SO_3 + 3\,SH + SbS_5.$$

Die Prüfung des Präparates geschieht durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen auf unvollständiges Auswaschen, durch Digestion mit Ammoniak auf freien Schwefel, der darin unlöslich ist, und durch Digestion mit Weinsäure auf Antimonoxyd, welches veranlasst, dass die Flüssigkeit dann mit Schwefelwasserstoff einen braunrothen Niederschlag giebt.

Das Antimonsulphid, welches von den Pharmakopöen als *Stibium sulphuratum aurantiacum*, goldfarbenes Schwefelantimon, aufgenommen ist und gewöhnlich den Namen *Sulphur auratum antimonii* oder Goldschwefel führt, ist ein leichtes, gelbrothes Pulver, hat einen schwachen Schwefelgeruch und einen süsslichen Schwefelgeschmack, wirkt schwach brechenerregend und ist in Wasser und den übrigen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich. Es bläht sich im Feuer auf und verwandelt sich bei Abschluss der Luft erhitzt unter Abscheidung von Schwefel in schwarzes Schwefelantimon; es löst sich in erwärmter Ammoniakflüssigkeit und in kalter Natronlauge und giebt beim Erhitzen mit letzterer einen Absatz von antimonsaurem Natron.

Der Goldschwefel wird nur innerlich angewendet, wobei man dieselben Stoffe wie beim Kermes meiden muss; er dient auch zur Darstellung mehrerer anderer pharmaceutischer Präparate, wie von *Calcaria sulphurato-stibiata*, *Sapo stibiatus* u. s. w., worüber an betreffenden Orten zu vergl. ist.

Antimon und andere nichtmetallische Stoffe.

Das Antimon kann sich, in den Sauerstoff-, Chlor- oder Schwefelverbindungen meist entsprechenden Verhältnissen, mit Brom, Iod und Fluor, ferner mit Phosphor und Arsen verbinden, aber keine dieser Verbindungen ist von pharmaceutischem oder allgemeinerem Interesse. Das Arsenantimon findet sich, aber sehr selten, im Mineralreich und ist (künstlich dargestellt) hart, spröde und leicht pulverisirbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0329-2

II. Die metallischen Grundstoffe und ihre officinellen Verbindungen.

Chrom.

Chromium . Cr = 26,5 oder 331,25.

Das Chrom findet sich nur mit Sauerstoff verbunden und zwar als Oxyd für sich und mit Eisenoxyd im Chromeisenstein und als Säure mit Bleioxyd verbunden; es findet sich auch als die Farbe bedingender Körper mancher Mineralien und in Meteorsteinen in geringer Menge. Durch Reduction des Oxydes mit Kohle oder durch Behandlung des Chlorides mit Kalium wird es isolirt und ist dann fest, vollkommen metallisch, zinnweiss bis weissgrau, sehr spröde und leicht zerspringend, von 6,0 spec. Gewicht, schwach magnetisch und schwierig schmelzbar.

Chrom und Sauerstoff.

Das Chrom bedeckt sich beim Erhitzen an der Luft mit Chromoxyd (Cr_2O_3), ist aber für sich unveränderlich; wird es oder das Chromoxyd mit Salpeter geglüht, so entsteht eine höhere Oxydationsstufe, die Chromsäure (CrO_3), die mit Kali verbunden bleibt.

Chromoxyd.

Chromium sesquioxydatum . $Cr_2O_3 = 77{,}0$.

Das Chromoxyd findet sich natürlich als Chromocker und mit oxydirtem Eisen im Chromeisenstein und wird meist durch Desoxydation der chromsauren Salze gewonnen.

Die einfachste Gewinnungsweise des Chromoxydes ist die aus chromsaurem Quecksilberoxydul durch Glühen desselben in einem Tiegel;

$$2\,Hg_2O, CrO_3 = Cr_2O_3 + 4\,Hg + 5\,O.$$

Man erhält also hierbei auch Quecksilber und Sauerstoffgas. Für technische Zwecke erhält man ein sehr schönes Chromoxyd dadurch, dass man zweifach-chromsaures Kali mit gleichviel Salmiaks und etwas kohlensauren Natrons vermengt in einem hessischen Tiegel so lange glüht, bis keine Salmiakdämpfe mehr aufsteigen. Hierbei verbindet sich der Wasserstoff des Salmiaks mit der Hälfte Sauerstoff der Chromsäure und dem ganzen Sauerstoff des Kalis zu Wasser, dagegen das Chlor mit dem Kalium, während der Stickstoff des Salmiaks abgeschieden wird;

$$KO, 2\,CrO_3 + NH_4Cl = KCl + 4\,HO + N + Cr_2O_3.$$

Ein Ueberschuss von Salmiak ist wegen dessen leichter Verflüchtigung nothwendig und das kohlensaure Natron dient zur Beförderung des Schmel-

zens. Die geglühte Masse wird durch Wasser von Chlorkalium und kohlensaurem Natron befreit.

Das Chromoxydhydrat wird durch Fällung eines in Wasser gelösten Chromoxydsalzes mit einem kohlensauren Alkali erhalten, wobei die Kohlensäure entweicht; z. B.

$$Cr_2O_3, 3SO_3 + 3NaO, CO_2 + xAq = 3NaO, SO_3 + Cr_2O_3, 3HO + 3CO_2 + xAq.$$

Gewöhnlich verwendet man hierzu die Mutterlauge von der Bereitung des chromsauren Kalis (s. daselbst), die man im concentrirten und filtrirten Zustand in einem eisernen Kessel unter Zusatz von Schwefel so lange im Kochen erhält, bis der sich bildende grüne Niederschlag nicht mehr zunimmt. Hierbei wird aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Kali unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium gebildet, welches letztere die noch vorhandene Chromsäure zu Chromoxyd reducirt und durch den der Chromsäure entzogenen Sauerstoff in schwefelsaures Kali verwandelt wird;

$$KO, 2CrO_3 + KS = KO, SO_3 + KO + Cr_2O_3.$$

Ausser freigewordenem Kali scheidet sich hierbei auch Kieselerde ab, wesshalb der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das Filtrat zur Abscheidung des Chromoxydhydrates mit kohlensaurem Natron gefällt wird.

Das Chromoxyd findet sich natürlich in durchscheinenden oder undurchsichtigen, grasgrünen, weichen Massen und ist künstlich abgeschieden ein grasgrünes Pulver, lässt sich aber auch in intensiv grünen, äusserst harten, spitzen Rhomboëdern von 5,21 spec. Gew. darstellen, ist unschmelzbar, nicht flüchtig und nur schwierig durch Kohle reducirbar. Sein Hydrat ist bläulich graugrün, lässt bei dünnen Lagen im feuchten Zustand das Licht roth durchfallen und wird beim Erwärmen grasgrün, entlässt aber erst bei der Rothglühhitze das Wasser, wobei eine Verglimmung eintritt und das Oxyd in verschiedenen Säuren unlöslich wird.

Das Chromoxyd hat nur technische Anwendung und zwar bei der Porzellanmalerei theils auf, theils unter der Glasur und als Chromgrün oder grüner Zinnober in der Oelmalerei.

In den meisten Säuren ist das ungeglühte Chromoxyd löslich und bildet mit ihnen die Chromoxydsalze, *Salia chromica*. Diese sind sämmtlich in Salzsäure löslich, färben wie das reine Chromoxyd die Glasflüsse in der Hitze smaragdgrün und entlassen in der Hitze die Säuren. Ihre wässerigen Lösungen röthen das Lackmus und werden nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch die Schwefelalkalimetalle grünlich und durch reine und kohlensaure Alkalien grün gefällt; der Niederschlag besteht aus Chromoxydhydrat, das sich etwas in Alkalien auflöst.

Die Chromoxydsalze haben nur technisches Interesse. Kieselsaures Chromoxyd findet sich in mehreren Mineralien.

Chromsäure.

Acidum chromicum . $CrO_3 = 50{,}5$.

Die Chromsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetersauren oder chlorsauren Salzen auf Chromoxyd in der Glühhitze

und durch Einwirkung von Wasser auf Chromfluorid ($CrF_3 + 3HO = CrO_3 + 3FH$) und findet sich natürlich und mit Bleioxyd verbunden im Rothbleierz und Melanochroit.

Durch Wasserdämpfe aus Chromfluorid erhalten stellt die Chromsäure eine wollige, asbestartige, sehr lockere und scharlachrothe, aus chromsaurem Kali durch Fluorwasserstoffsäure abgeschieden und verdampft eine feste und dunkelrothe Masse oder auch zinnoberrothe Nadeln dar; sie ist leicht schmelzbar, ohne Geruch, von sehr saurem, dann herbem, aber nicht metallischem Geschmack und in Wasser, Weingeist und Aether löslich, wird durch leicht desoxydirbare Substanzen zu Chromoxyd reducirt und bildet mit den basischen Oxyden die chromsauren Salze, *Chromates*, welche im neutralen Zustand auf 3 Antheile Sauerstoff der Säure 1 Anth. Sauerstoff der Basis enthalten, gelb oder roth und, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser unlöslich sind; diese selbst fällen Bleioxydsalze mehr oder weniger intensiv gelb und Quecksilberoxydsalze prächtig purpurroth.

Mehrere der chromsauren Salze werden als prächtige Farbmaterialien und sonst auch als kräftige Oxydationsmittel und Reagentien benutzt.

Zinn.

Stannum . Sn = 59,0 oder 737,50.

Das Zinn findet sich in der Natur nie gediegen, d. h. als Metall, sondern mit anderen Elementen verbunden und zwar am meisten mit Sauerstoff im Zinnstein, sehr selten geschwefelt.

Man gewinnt das Zinn nur im Grossen. In Sachsen verfährt man dabei im Allgemeinen auf folgende Weise: Das Zinnerz wird, nachdem es durch mechanische Operationen möglichst von fremden Stoffen befreit worden ist, bei einem Gehalt von Arsen und Schwefelkies fürerst geröstet und dann, wie sogleich das von jenen Stoffen freie Erz, unter einem Zuschlag von Rohschlacken aus früheren Zinnschmelzen mit Kohle eingeschmolzen und das abgeschmolzene Zinn so oft über glühenden Kohlen abgesaigert, bis es den gehörigen Grad von Reinheit besitzt. In England wird das sog. Seifenzinn, das reinste Zinnerz, einem einfachen Reductionsprocess unterworfen, das unreinere Bergzinn aber erst gepocht, dann geröstet, auch einige Zeit der Luft ausgesetzt und ausgewaschen und das so erhaltene Schwarzzinn mit Steinkohlenkleie und etwas Kalk oder Flussspath im Flammofen eingeschmolzen und endlich durch Absaigern und Schmelzen unter Umrühren mit einem Holzstab gereinigt.

Chemisch reines Zinn erhält man nur dadurch, dass man Zinn durch Salpetersäure in der Wärme oxydirt, das gebildete Oxyd zur Entfernung von Antimonoxyd mil Salzsäure digerirt und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen in einen Kohlentiegel mit Kohlenpulver vermengt in einem gut ziehenden Windofen bei einer möglichst hohen Temperatur einschmilzt.

Die Prüfung des Zinns geschieht auf Arsen und Antimon durch Uebergiessen mit reiner Salzsäure im Marsh'schen Apparat, Erhitzen des Gases in der Röhre und weitere Untersuchung des etwa gebildeten Metallspiegels,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0332-5

auf Eisen, Blei, Kupfer und Wismuth durch Behandlung mit Salpetersäure und zwar beim Vermischen der salpetersauren Lösung mit Wasser auf Wismuth durch den entstehenden weissen Niederschlag, mit Schwefelsäure auf Blei und in der von Blei getrennten Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak auf Eisen an dem braunen Niederschlag und auf Kupfer an der blauen Färbung der Flüssigkeit bei Ueberschuss von Ammoniak.

Das Zinn ist fast silberweiss, sehr glänzend, von 7,3 spec. Gewicht und hackigem Bruch, im pyramidalen und tesseralen System krystallisirbar, lässt sich schaben, schneiden, strecken und hämmern, knirscht beim Biegen und entwickelt dabei oder beim Reiben mit der Hand einen eigenthümlichen widrigen Geruch und verursacht auf die Zunge gebracht einen unangenehmen Geschmack, schmilzt schon bei + 228° C., ist aber erst bei der strengsten Weissglühhitze flüchtig.

Das Zinn wird mitunter im geraspelten oder gefeilten Zustand, als *Stannum limatum* oder *raspatum*, innerlich gegen Würmer gegeben, wobei man die Wirkung nur seiner Rauheit zuschreibt (vielleicht ist sie aber auch Folge der Bildung von etwas Arsenwasserstoff durch den Magensaft). In den pharmaceutischen Laboratorien dient es zu den verschiedenartigsten Geräthschaften, welche aber aus dem reinsten Zinn angefertigt sein müssen, und zum Verzinnen von kupfernen und eisernen Gefässen. Bei der Verwendung des Zinns für Speisegeräthschaften muss ebenfalls reines Zinn verbraucht werden, damit durch die säuerlichen, auf die fremden Metalle, wie Blei, lösend wirkende Flüssigkeiten keine Vergiftungen veranlasst werden. Das Zinn findet noch ausserdem vielfache Anwendung, wie zur Darstellung der verschiedenen Zinnpräparate und mehrerer Metalllegirungen, des Nürnberger Silberpapiers u. s. w., im dünngewalzten Zustand als sog. Zinnfolie oder Stanniol zum Verpacken.

Zinn und Sauerstoff.

Das Zinn verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bedeckt sich jedoch beim längeren Schmelzen in gelinder Wärme mit einem grauen, aus metallischem Zinn und Zinnoxydul (SnO) bestehenden Pulver, das früherhin in den Apotheken als Zinnasche, *Cinis Jovis*, vorräthig gehalten wurde; durch lang fortgesetztes Schmelzen bei höherer Temperatur findet eine höhere Oxydation des Zinnoxyduls statt und es verwandelt sich nach und nach in ein gelblichweisses Pulver, das aus Zinnoxyd (SnO_2) besteht.

Zinnoxydul.

Stannum oxydulatum . SnO = 67,0.

Das Zinnoxydul findet sich nicht in der Natur fertig gebildet. Durch Zersetzung des Zinnchlorürs mit kohlensaurem Natron dargestellt, bildet es ein weisses Hydrat, das in ätzenden

Alkalien löslich ist und beim Erhitzen in Wasser das Hydratwasser verliert und schwarzgrau oder olivenfarbig wird. Das reine Oxydul ist luftbeständig, verglimmt beim Erhitzen und verwandelt sich in Oxyd.

Das Zinnoxydulhydrat wird nur technisch, wie zur Reduction des Indigs beim topischen Blau, für die Darstellung von ächtem Chromgrün in der Färberei, und in seiner alkalischen Lösung zum Schilder- und Kastenblau und zur Darstellung einiger Pflanzenlacke benutzt.

Die meisten Säuren lösen das Zinnoxydul, damit die Zinnoxydulsalze, *Salia stannosa*, gebend. Sie reagiren stets sauer, zerfallen durch viel Wasser in lösliche saure und unlösliche basische Salze, zersetzen sich bei der Erhitzung an der Luft und geben vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer mit Soda zusammengeschmolzen ein Zinnkorn. Ihre Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzgrauen, mit Goldchlorid einen unter günstigen Umständen schön purpurrothen und mit Alkalien einen weissen, im Ueberschuss derselben löslichen Niederschlag und mit anderen elektropositiven Metallen in Berührung metallisches Zinn.

Auch die Zinnoxydulsalze sind nur von technischem Interesse; so wird das durch Lösen von Zinn in kalter Salpetersäure erhaltene salpetersaure Zinnoxydul als Beizmittel beim Scharlachfärben mit Cochenille und das durch Lösen von Zinn in wenig verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme erhaltene schwefelsaure Zinnoxydul mit Zinnchlorür vermischt in der Färberei und Kattundruckerei benutzt.

Zinnoxyd oder Zinnsäure.

Stannum oxydatum s. Acidum stannicum . $SnO_2 = 75{,}0$.

Das Zinnoxyd findet sich natürlich in zum Theil schönen Krystallen als Zinngraupen oder Zinnstein und bildet sich nicht allein bei der stärkeren Erhitzung des Zinns und Zinnoxyduls an der Luft, sondern auch bei der Einwirkung erhitzter Salpetersäure auf Zinn und bei der Zersetzung des Zinnchlorides durch kohlensaure Alkalien, in beiden Fällen als Hydrat. Das durch Salpetersäure erhaltene Hydrat (SnO_2, HO) ist weiss und pulverig, röthet nicht Lackmus und löst sich nicht in Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, nimmt aber von diesen Säuren etwas auf. Das aus Zinnchlorid gewonnene Hydrat (SnO_2, 2 HO) ist frisch weiss und gallertartig, nach dem Trocknen seidenglänzend, röthet Lackmus und löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, auch in kalter Salpetersäure, woraus es sich aber beim Erwärmen wieder abscheidet. Das wasserfreie Oxyd findet sich in bräunlichen, durchscheinenden Oktaëdern krystallisirt, auch in derben Massen; das künstliche ist pulverig,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0334-6

gelblich- oder grünlichweiss, beim Erhitzen gelb, von 6,9 spec. Gewicht und unschmelzbar.

Die Zinnoxydsalze, *Salia stannica*, sind farblos oder gelblich, zum Theil in Wasser löslich und dann von saurem, metallischem und styptischem Geschmack und saurer Reaction; sie geben in ihren Lösungen mit Zink in Berührung gesetzt metallisches Zinn und bei der Vermischung mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in reinen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien löslichen und mit Alkalien einen weissen, etwas darin löslichen Niederschlag. Die zinnsauren Salze, *Stannates*, enthalten auf 2 oder 6 Anth. Sauerstoff der Säure 1 Anth. Sauerstoff der Basis, geben mit Säuren Zinnsäurehydrat und zerfallen beim Glühen in indifferentes Oxyd und freie Basis.

Das Zinnoxyd ist nur von technischem Interesse; es dient im wasserfreien Zustand, als stark geröstete Zinnasche, zum Poliren von Glas, Krystall und harten Steinen, zur Darstellung von Email und Glasur, so wie in der Glasmalerei. Sein Hydrat ist bei der Färberei und Druckerei eine fast unentbehrliche Basis zur Fixirung der Farben auf Zeuge. Zinnsaures Kali verzinnt sehr schön Kupfer.

Zinn und Chlor.

Zinn verbindet sich im feinzertheilten Zustand, z. B. als Nürnberger Silber, schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit Chlor unter Feuerentwicklung, wobei je nach der Menge des letzteren Zinnchlorür (SnCl) oder Zinnchlorid ($SnCl_2$) entsteht.

Zinnchlorür.

Chloruretum Stanni . $SnCl = 84{,}5$.

Das Zinnchlorür bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure oder von Quecksilberchlorid auf Zinn, im ersteren Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas, im letzteren Fall mit gleichzeitiger Bildung von Quecksilberchlorür.

Man gewinnt das Zinnchlorür gewöhnlich durch Lösen von Zinn in erwärmter Salzsäure, was selbst in kupfernen Gefässen geschehen kann, wenn stets ein Ueberschuss von Zinn vorhanden ist. Durch Verdunsten der Lösung erhält man es in wasserhaltigen Krystallen, welche beim Erhitzen in einer Retorte anfangs Wasser, dann wasserfreies Zinnchlorür geben. Dieses erhält man auch dadurch, dass man gleiche Theile Quecksilberchlorid und Zinn in einer Retorte mit einander erhitzt, wobei das Zinn die Hälfte Chlor anzieht;

$$2\,HgCl + Sn = Hg_2Cl + SnCl.$$

Das Zinnchlorür destillirt früher, das Quecksilberchlorür später und verdichtet sich schon in dem kälteren Theil der Retorte; jedoch muss stets ein Ueberschuss von Zinn vorhanden sein, damit kein Zinnchlorid entstehen kann.

Das reine Zinnchlorür ist fest, grau, glänzend, durchscheinend, von glasigem Bruch, vor dem Rothglühen schmelzbar und dabei flüchtig; als Hydrat ($SnCl, HO$) krystallisirt es in weissen, rhombischen Säulen, welche an der Luft zerfliessen und sich leicht in Wasser lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer, absorbirt aus der Luft unter Bildung von Zinnoxyd Sauerstoffgas und wird trübe, zerfällt durch viel Wasser in Zinnoxychlorür und Salzsäure, was durch Zusatz von Salmiak, Weinstein oder etwas Salzsäure verhindert werden kann, wirkt auf verschiedene Metallsalze reducirend, giebt mit Goldchlorid einen unter günstigen Umständen schön purpurrothen Niederschlag und mit anderen Metallen metallisches Zinn und wird durch Eisenchloridlösung in Zinnsesquichlorürlösung (Sn_2Cl_3) verwandelt, die durch Zersetzung mit Alkalien Zinnsesquioxydul (Sn_2O_3) giebt.

Die Lösung des Zinnchlorürs (mit Salmiak, Weinstein oder etwas Salzsäure vermischt) wird in der Färberei als Beizmittel, in der Seidenfärberei zur Bildung des schönen Ponceau aus Cochenille und in der Kattundruckerei, so wie zur Bereitung des Oxyduls verwendet. Auch eine schwefelsäurehaltige Zinnchlorürlösung, wie sie durch Lösen von 1 Th. Zinnfeile in 3 Th. Salzsäure, Zusetzen von 2 Th. Schwefelsäurehydrates und sofortiges Verdünnen der Lösung mit Wasser erhalten wird, dient in der Färberei und Kattundruckerei. Sonst verwendet man das Zinnchlorür zur Auffindung des Goldes in seinen Lösungen, zur Darstellung des Goldpurpurs und als Reductionsmittel für Metallsalze.

Zinnchlorid.

Chloretum Stanni . $SnCl_2 = 130{,}0$.

Das Zinnchlorid bildet sich bei der Einwirkung von viel Chlor auf Zinn und beim Lösen desselben in Königswasser oder bei der Einwirkung von Chlorgas auf Zinnchlorür.

Man erhält die Lösung des Zinnchlorides dadurch, dass man in Königswasser geraspeltes oder gedrehtes Zinn in kleinen Portionen einträgt und nicht eher davon mehr zusetzt, bis die vorhergehende Quantität vollständig aufgelöst ist. Oder man leitet gewaschenes Chlorgas in eine wässerige Zinnchlorürlösung, bis diese dauernd nach Chlor riecht, worauf man die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Wasserfrei erhält man das Zinnchlorid durch Erhitzung eines Gemenges von 1 Th. Zinnfeile mit $9^1/_4$ Th. Quecksilberchlorid ($Sn + 4HgCl = SnCl_2 + 2Hg_2Cl$), also nebst Quecksilberchlorür.

Das wasserfreie Zinnchlorid ist tropfbarflüssig, farblos und von 2,25 spec. Gewicht; obgleich sehr flüchtig, kocht es doch erst bei + 120° C. Es bildet an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit weisse Nebel, wirkt im hohen Grad ätzend, bildet mit wenig Wasser ein farbloses, nadelförmig-krystallinisches, an der Luft zerfliessendes, das Lackmus röthendes Hydrat und zerfällt durch viel Wasser in Zinnoxychlorid und Salzsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0336-8
DFG

Das Zinnchlorid ist ein Bestandtheil der zum Scharlachfärben dienenden Zinncompositionen und wird auch bei der Kattundruckerei benutzt.

Zinn und Schwefel.

Das Zinn und der Schwefel haben für sich nur wenig Affinität zu einander und ersteres muss zu wiederholten Malen mit letzterem geschmolzen werden, ehe es sich vollständig in Zinnsulphür (SnS) verwandelt; dieses hat keine Anwendung. Wird hingegen Zinnoxyd mit Schwefel erhitzt, so bildet sich neben Schwefligsäure auch Zinnsulphid (SnS_2), das entweder gelbe, voluminöse, glasige Massen oder goldglänzende Blättchen darstellt, von 4,415 spec. Gewicht, ohne Geruch und Geschmack ist, in der Hitze Schwefel entlässt und sich nur in Königswasser, reinen und geschwefelten Alkalien löst.

Aus krystallinisch-blättrigem Zinnsulphid besteht das zum Bronciren von Gypsfiguren u. s. w. und zur falschen Vergoldung von Kupfer, Messing, Papier, Pappe, Holz u. s. w. dienende Musivgold oder Malergold, *Aurum musivum*, dessen Darstellung von ausgezeichneter Qualität nur nach vielfacher Uebung und besonders dann gelingt, wenn zugleich Quecksilber ins Spiel kommt. Gemenge von Zinn, Quecksilber, Schwefel und Salmiak, in sehr veränderlichen Verhältnissen, werden in Kolben oder Retorten bei nach und nach verstärktem Feuer im Sandbad erwärmt, so lange nach Schwefelwasserstoff riechende Dämpfe noch entweichen, dann aber bis zum Rothglühen erhitzt, wobei Zinnchlorür und Zinnober sublimiren. Findet keine weitere Sublimation statt, so lässt man abkühlen und zerlegt das Zinnsulphid durch Schlemmen mit Wasser in mehrere Sorten.

Zinn und Arsen oder Antimon.

Verbindungen des Zinns mit Arsen oder Antimon sind in bestimmten chemischen Antheilen darstellbar, haben aber als solche weder ein pharmaceutisches, noch sonst ein allgemeines Interesse. Man kann jedoch solche, gleichsam in Lösung von Zinn, in verschiedenen Metallcompositionen annehmen, wie z. B. Arsenzinn im käuflichen Zinn, Antimonzinn, im Pewter, Britanniametal und Queensmetal und muss berücksichtigen, dass sie Veranlassung zur Bildung von Arsenwasserstoff oder Antimonwasserstoff geben, wenn diese Metallmischungen mit Säuren in Berührung kommen.

Gold.

Aurum . Au = 196,5 oder 2456,25.

Das Gold findet sich nur gediegen, gewöhnlich mit Silber oder Kupfer, seltner mit anderen metallischen Körpern verbunden

und wird theils durch Schlemmen, theils durch Amalgamation von der Gebirgsart gewonnen und auf verschiedene Weise gereinigt.

Das Gold, wie es durch Schlemmen oder bei der Amalgamirarbeit oder beim Verschmelzen und Zugutemachen anderer Erze gewonnen wird, enthält stets noch Silber und andere Metalle, von welchen es entweder auf trocknem oder auf nassem Wege geschieden wird. Rein lässt es sich jedoch nur auf nassem Wege darstellen und auf diese Weise muss das zum medicinischen Gebrauch bestimmte Gold, wozu aber die Preuss. Pharmakopöe die Verwendung von holländischen Dukaten gestattet, gewonnen werden. Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt hierzu das gebräuchlichste Verfahren vor, dem zu Folge man Gold(legirung) in beliebiger Menge in der hinreichenden Quantität Königswassers auflösen und die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunsten, den Rückstand aber in der hinreichenden Menge destillirten Wassers auflösen und die Lösung filtriren, das Filtrat aber durch die gehörige Menge frisch und kalt bereiteter schwefelsaurer Eisenoxydullösung niederschlagen soll; der gebildete Niederschlag wird erst mit verdünnter Salzsäure digerirt und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Durch das Chlor des Königswassers wird das Gold in Goldchlorid verwandelt, welches sich in dem vorhandenen Wasser löst; ist Silber vorhanden, so bildet sich zugleich unlösliches Chlorsilber, bei Gegenwart von Kupfer auch Kupferchlorid, das aber neben dem Goldchlorid gelöst wird. Kommt nun bei einer solchen gemischten Lösung ein Eisenoxydulsalz hinzu, so wird in Folge der Eigenschaft dieser Salze, sich höher zu oxydiren, und des Bestrebens des Goldes, im isolirten Zustand zu bestehen, ein Theil des Eisenoxyduls bestimmt, Eisen an das Chlor abzugeben und Eisenchlorid zu bilden, während der übrige Theil des Eisens sich höher oxydirt und hinreichend ist, die vorhandene Säure vollständig zu sättigen.

$$Au\,Cl_3 + 6\,FeO,SO_3 + x\,Aq = 2\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + Fe_2Cl_3 + Au + x\,Aq.$$

Die Digestion mit Salzsäure bezweckt nichts Anderes, als etwa mit dem Gold abgeschiedenes basisches schwefelsaures Eisenoxyd aufzulösen, das im Wasser unlöslich ist.

Die gemischte Lösung von Gold- und Kupferchlorid kann auch durch Erhitzen mit Oxalsäure zerlegt werden, indem hierbei durch das Bestreben des Goldes, im isolirten Zustand überzugehen, vorhandenes Wasser bestimmt wird, zu zerfallen und dessen Wasserstoff mit dem Chlor des Goldchlorides zu Salzsäure und der Sauerstoff nebst dem in der Oxalsäure selbst enthaltenen mit deren Kohlenstoff zu Kohlensäure zusammen zu treten;

$$Au\,Cl_3 + 3\,C_2O_3 + 3\,HO = Au + 3\,ClH + 6\,CO_2.$$

Auch hier bleibt das Kupferchlorid in Lösung und das Gold scheidet sich dabei theils braun und pulverig, theils an den Wänden des Gefässes in zusammenhängenden goldglänzenden Blättern ab.

Die Prüfung des Goldes ergiebt sich aus seiner Darstellung; Silber wird in der Goldlösung durch den Bodensatz von Chlorsilber und Kupfer und Eisen in der mittels Oxalsäure vom Gold befreiten Flüssigkeit durch Blutlaugensalz oder überschüssiges Ammoniak erkannt.

Das Gold ist im reinen Zustand hochgelb und sehr glänzend, wenn es zusammengeschmolzen oder mit einem Stein stark gerieben wird; durch Präcipitation mit Eisenvitriol erhalten, stellt es ein dunkelbraunes, mit Oxalsäure abgeschieden ein braunrothes Pulver dar; es ist von 19,4 bis 19,6 spec. Gewicht, weicher als

Silber und von solcher Geschmeidigkeit, dass sich ein Gran desselben zu einem 500 Fuss langen Draht ausziehen und zu einem 57 Quadratzoll umfassenden Blatt (sog. Blattgold, *Aurum foliatum*) ausschlagen lässt, in welcher Form es zwischen zwei Glasplatten gelegt mit meergrüner Farbe durchsichtig ist. Es schmilzt bei der Weissglühhitze, wobei es ebenfalls meergrün erscheint, und verflüchtigt sich nur wenig im Knallgasgebläse oder zwischen den Polen einer mächtigen galvanischen Batterie.

Das Gold dient in Form von Blattgold mitunter zum Ueberziehen übelschmeckender Pillen, die aber dadurch fast gänzlich unwirksam werden und im Alter als Ganzes durch die Fäces wieder mit abgehen, zur Darstellung der Goldpräparate und wurde früherhin auch als Blattgold einigen gemischten Heilmitteln zugesetzt, denen mit Unrecht ganz absonderliche Wirkungen zugeschrieben wurden. Der Chemiker verwendet es auch zur Darstellung von Gefässen für besondere Zwecke; bekannt ist seine Anwendung zur Verfertigung von Gegenständen des Luxus und der Zierde und als Austauschmittel für den Verkehr, wozu es aber wegen seiner ungemeinen Weichheit und dadurch bedingten Abnutzung mit Kupfer oder Silber oder mit beiden zugleich vermischt wird (s. unten bei den Legirungen S. 329).

Gold und Sauerstoff.

Das Gold lässt sich nur mittelbar mit Sauerstoff verbinden. Wird Goldchlorid mit Magnesia und Wasser zusammengerieben, so zieht das Magnesium das Chlor, und das Gold den Sauerstoff der Magnesia zu Goldoxyd oder Goldsäure (AuO_3) an ($AuCl_3 + 3MgO = AuO_3 + 3MgCl$); es entsteht dabei ein röthlichgelbes Hydrat, welches nach Abgabe des Wassers dunkel braunschwarz erscheint. Dieses Oxyd zersetzt sich schon langsam am Tageslicht, rascher in den unmittelbaren Sonnenstrahlen, schnell bei Erwärmung in Gold und Sauerstoff, löst sich zwar in Salpetersäure und Schwefelsäure, wird aber daraus durch Wasser wieder gefällt, kann jedoch mit den Alkalien goldsaure Salze, *Aurates*, bilden, welche fast farblos sind; beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilösung scheidet das Goldoxydhydrat fein zertheiltes Gold ab.

Eine eigenthümliche Verbindung bildet das Goldoxyd mit Ammoniak; sie erzeugt sich bei der Digestion des Goldchlorides mit Kali und Ammoniak und heisst Knallgold ($AuO_3, 2NH_3, HO$), weil sie sehr heftig beim Reiben, Stossen oder Erwärmen verpufft; sie dient zur Vergoldung des Porzellans.

Wird Goldchlorür mit Kali digerirt, so erzeugt sich das Goldoxydul (AuO), welches pulverig, grün und sehr leicht zersetzbar ist; es hat keine Anwendung (über den vielleicht aus Goldoxydul und Zinnsesquioxydul bestehenden Goldpurpur vergl. man S. 329).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0339-8

Gold und Chlor.

Das Gold löst sich im feinzertheilten Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasser, noch leichter in Königswasser zu Goldchlorid ($AuCl_3$), das beim Erhitzen in einer gewissen Temperatur $^2/_3$ seines Chlors abgiebt und sich in Goldchlorür (AuCl) verwandelt; dieses letztere ist gelblichweiss und zerfällt durch Wasser in Goldchlorid und Gold und bei stärkerem Erhitzen für sich in Gold und Chlor.

Goldchlorid.

Chloretum Auri . $AuCl_3 = 303{,}0$.

Das Goldchlorid stellt nach der Verdampfung der Lösung des Goldes in Königswasser eine dunkel rubinrothe, krystallinische Masse, in Verbindung mit Salzsäure aber hellgelbe vierseitige Säulen oder abgestumpfte Oktaëder dar; beide Körper zerfliessen an der Luft, haben einen scharfen, widrigen und zusammenziehenden Geschmack, wirken giftig und sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösungen röthen Lackmus und färben die Haut, Haare und dergl. dauernd purpurroth; die weingeistige und ätherische Lösung lassen am Sonnenlicht bald metallisches Gold fallen. Mit den Chloralkalimetallen bildet das Goldchlorid krystallisirbare Verbindungen, deren Lösungen wie die des reinen Chlorides mit Eisenvitriollösung metallisches Gold, mit Zinnchlorür einen unter gewissen Verhältnissen schön purpurrothen und mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag geben.

Das Goldchlorid wird zur Gewinnung des reinen Goldes und anderer Goldpräparate, seine Verbindung mit Chlornatrium als innerliches Heilmittel, für sich auch als Reagens auf Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze und organische Stoffe benutzt. Sonst verwendet man es noch zur Darstellung des Goldpurpurs und Rubinglases und zur Vergoldung anderer Metalle.

Gold und die übrigen nichtmetallischen Stoffe.

Das Gold kann sich auch mit Brom, Iod, Fluor, Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon verbinden, aber bietet in diesen Verbindungen, welche meist den Sauerstoff- und Chlorverbindungen entsprechen, nichts für die Pharmacie Interessantes.

Gold und andere Metalle.

Das Gold kann sich mit den meisten Metallen verbinden und wird zu seinem Verbrauch für Münzen und Schmucksachen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0340-9
DFG

stets mit Silber oder Kupfer oder beiden zugleich verarbeitet, um ihm eine grössere Härte, zum Theil auch eine besondere Farbe zu ertheilen. Die Legirung des Goldes mit Kupfer oder Silber, oder mit beiden heisst die Karatirung*) des Goldes, wobei man 24 als die Zahl der Karate in der Mark für reines Gold setzt; so viele $^1/_{24}$ zugesetztes Kupfer oder Silber vom reinen Gold fehlen, um so weniger wird dieses karätig, so dass z. B. Gold mit $^1/_3$ Kupfer oder Silber 16-, mit $^1/_2$ von diesen aber 12-karätiges Gold heisst. Die Legirung mit Silber heisst die weisse, die mit Kupfer die rothe und die mit beiden die gemischte Karatirung.

Durch Zinn wird das Gold für die Verarbeitung mehr oder weniger untauglich; $^1/_{12}$ Zinn dem Gold beigemischt, ertheilt diesem eine blassgelbe Farbe, einen feinkörnigen Bruch und vermindert die Streckbarkeit.

Eine eigenthümliche Verbindung von Gold, Zinn und Sauerstoff ist der Goldpurpur ($AuSn_2O_4$, vielleicht AuO, Sn_2O_3), der als ein purpurrother Niederschlag entsteht, wenn man zu einer verdünnten Goldchloridlösung eine verdünnte Zinnchlorürlösung setzt. Am schönsten entsteht er aber, wenn man die Zinnchlorürlösung durch Zusatz von etwas Eisenchloridlösung in Zinnsesquichlorürlösung verwandelt und von dieser zu der verdünnten, gänzlich säurefreien Goldlösung bis zur vollständigen Fällung setzt. Der Goldpurpur ist in verdünnten Säuren und Alkalien nicht, in Ammoniak aber mit Purpurfarbe löslich und wird zum Rothfärben des Glases und in der Porzellanmalerei benutzt.

Platin.

Platinum . Pt = 98,5 oder 1231,25.

Das Platin findet sich nur gediegen mit fünf besonderen Metallen (Osmium, Ruthenium, Iridium, Rhodium und Palladium, die, da sie entweder nur oder fast nur mit Platin vorkommen, die Platinmetalle genannt werden), Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Blei in dem Platinerz, aus welchem es nur auf nassem Wege geschieden werden kann.

Bei der Gewinnung des Platins verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise: Das Platinerz wird durch kalte Digestion mit Salzsäure und mit Königswasser möglichst vom Eisen und Gold befreit und dann bei einer das schwache Sieden nicht übersteigenden Temperatur in Retorten mit Vorlage, auch in Porzellanschalen unter einem Schornstein, so lange mit Königswasser behandelt, bis

*) Von Karat, einem Gewicht für Gold (und Edelsteine), von denen 24 = 1 Mark sind; ein Karat selbst enthält 12 Grän und die Mark Gold ist $233^1/_3$ Gramm schwer, also etwa 8 Unzen Preuss. oder etwas über 9 Unzen Oestreich. Medicinalgewichts gleich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0341-5

eine frische Quantität desselben nicht weiter löst. Durch diese Behandlung werden mit Ausnahme der Legirung von Iridium und Osmium und der Bergart das Platin, sowie vollständig oder nur zum kleinen Theil die übrigen Metalle in lösliche Chloride verwandelt und nur Chlorsilber und vielleicht etwas Chlorblei abgeschieden. Die hell abgegossene oder filtrirte Lösung wird (nöthigen Falles durch etwas Salzsäure angesäuert) mit so viel Salmiaklösung vermischt, als in einer hellgewordenen Probe dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Hierbei entsteht eine schwerlösliche Verbindung von Platinchlorid mit Chlorammonium, der geringe Quantitäten gleicher Verbindungen des Iridiumchlorides, Rhodiumchlorides u. s. w. beigemischt, diese aber zum grossen Theil durch die Salzsäure gelöst sind. Der gebildete gelbe, mehr oder weniger rothe Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und in einem Tiegel bei vorsichtig gesteigerter Temperatur ausgeglüht, wobei Platin, denn

$$PtCl_2, NH_4Cl = Pt + 2Cl + NH_4Cl,$$

mit Spuren von Iridium u. s. w. zurückbleibt. Um es zu reinigen, wird es nochmals, aber in mehr verdünntem Königswasser aufgelöst, wobei Iridium und Rhodium hinterbleiben, und die Lösung mit Salmiak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wohei reiner Platinschwamm zurückbleibt.

Kürzer verfährt man, wenn die Lösung des Platinerzes in Königswasser mit so viel Kalkmilch unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und unter Abschluss des Tageslichtes vermischt wird, dass die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt; hierdurch werden, mit Ausnahme des Platinchlorides, alle übrigen Chloride in Oxyde verwandelt und abgeschieden (die nach der Lösung des Niederschlages in Salzsäure durch die geeigneten Mittel und Wege geschieden werden können). Das Gemische wird auf ein Filter gebracht und im Dunkeln mit Kalkwasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit Salzsäure schwach übersäuert und so weit eingedampft, dass es dem Gewicht nach die 4- bis 6fache Menge des in Arbeit genommenen Erzes beträgt, und nach dem Abkühlen mit Salmiak vermischt. Der erzeugte Niederschlag giebt nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen reinen Platinschwamm.

Da der Platinschwamm bei dem stärksten Ofenfeuer nicht schmelzbar ist, so muss er durch Schweissen in cohärentes Platin verwandelt werden. Dieses geschieht dadurch, dass man ihn mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei vertheilt, diesen in starke Metallbüchsen bringt und nach dem Abgiessen des Wassers durch starken Druck zu einem Cylinder vereinigt, welcher nach dem vollständigen Austrocknen in einen Porzellanofen gebracht und beim stärksten Weissglühen einige starke Hammerschläge erhält, worauf er wieder bis zum Weissglühen erhitzt, geschlagen und dieses so oft wiederholt wird, bis eine vollständige homogene Metallmasse entstanden ist.

Das schwammige Platin stellt eine locker zusammenhängende, mattgraue, unter dem Polirstahl aber metallglänzend werdende Masse dar, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft zu entzünden und bei gelinder Erwärmung ein feuchtes Gemenge von Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Schwefelsäure zu verwandeln. Im cohärenten Zustand ist das Platin von stahlgrauer bis silberweisser Farbe, weicher als Silber und von 21,4 bis 21,7 spec. Gew., lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und in äusserst feine Drähte ausziehen und ist nicht im gewöhnlichen Ofenfeuer, wohl aber vor

dem Knallgasgebläse oder der durch Sauerstoffgas gespeisten Weingeistflamme schmelzbar, lässt sich jedoch in der Weissglühhitze schweissen. Es ist mit Ausnahme von Königwasser in keiner Säure löslich und wird nur durch hoch erhitzte Alkalien oder Phosphor angegriffen.

Das Platin hat bis jetzt medicinisch nur in der Homöopathie Anwendung gefunden, ist aber für den Chemiker (und Pharmaceuten) von unschätzbarem Werth, indem es wegen seiner Schmiedbarkeit und Geschmeidigkeit und wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten Säuren zu den verschiedenartigsten chemischen Geräthschaften verwendet werden kann. In Russland wurde es auch eine Zeitlang zu Münzen ausgeschlagen. Sonst verwendet man das Platinblech häufig als elektronegatives Glied für galvanische Ketten, zu Zündlöchern für Gewehre, zu Schmucksachen z. B. bei den Tuladosen, zum Ueberziehen des Glases und Porzellans und in manchen Legirungen mit anderen Metallen. Der Platinschwamm wird zur Entzündung des Wasserstoffgases in den Döbereiner'schen Feuerzeugen und zur Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft benutzt.

Bei der Benutzung der Platingeräthschaften hat man, um sie nicht anzugreifen oder zu zerstören, das Einbringen von Königswasser und Chlor entwickelnden Substanzen, das hohe Erhitzen mit reinen und geschwefelten Alkalien, die Berührung mit Kohle und Kieselerde in hoher Temperatur und das Schmelzen von kohlehaltiger Phosphorsäure zu vermeiden (vergl. auch desshalb am Schluss des Artikels). Die Platinzündmaschinen dürfen nicht da stehen, wo sich Ammoniak entwickelt, da dieses die Zündkraft des Platinschwammes zeitweilig vernichtet.

Platin und Sauerstoff.

Das Platin wird bei keinem Hitzgrad durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, so wie überhaupt durch keine desoxydirbare Säure verändert; sind jedoch freie Alkalien vorhanden, so findet die Bildung von Platinoxyd oder Platinsäure (PtO_2) statt, welche Verbindung rein durch Zersetzung von salpetersaurem Platinoxyd mit Kali erhalten wird und als Hydrat ein hell rostfarbenes, wasserfrei ein schwarzbraunes Pulver darstellt; das Platinoxyd zerfällt beim Glühen in Platin und Sauerstoff, giebt mit den Säuren gelbe oder rothe Platinoxydsalze, *Salia platinica*, und mit reinen und erdigen Alkalien die platinsauren Salze, *Platinates*. Aus Platinchlorür wird durch Zersetzung mit Kali das Platinoxydul (PtO) als ein schwarzes Hydrat erhalten; es verpufft leicht mit den brennbaren Körpern und bildet mit den Säuren die Platinoxydulsalze, *Salia platinosa*, die bräunlichgrün sind und sich von den Platinoxydsalzen dadurch unterscheiden, dass sie mit Chlorkalium oder Chlorammonium keine Niederschläge von schwerlöslichen Doppelverbindungen mit Chlor geben.

Unter gewissen Umständen kann das Platin auch Sauerstoff-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0343-6

gas mechanisch in seinen Zwischenräumen binden und ein Präparat darstellen, welches wegen seiner Farbe Platinschwarz, Platinmohr oder Platinkohle genannt wird.

Man gewinnt den Platinmohr auf die verschiedenste Weise. Das einfachste Verfahren ist, dass man gleiche Theile Zink und Platin zusammenschmilzt und auf die gepulverte Legirung so oft verdünnte Schwefelsäure giesst, bis keine Entwicklung von Wasserstoffgas mehr stattfindet, wobei das Platin zinkfrei als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, welches gehörig mit Wasser ausgewaschen wird. Oder man vermischt eine sehr verdünnte, ohngefähr weingelb gefärbte Platinchloridlösung mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ Weingeist und etwas Salzsäure und bringt sie so lange mit Zink unter öfterer Ansäuerung in Berührung, bis sie vollkommen farblos geworden ist; das Platin schlägt sich dabei durch Anziehung des Chlors vom Zink an diesem als ein schwarzes Pulver nieder, welches leicht durch verdünnte Salzsäure abzulösen ist und dann ausgewaschen wird. Ein weit sauerstoffreicherer Platinmohr wird aber aus Platinlösungen durch organische Substanzen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur niedergeschlagen. Wird z. B. die Flüssigkeit, welche man aus dem mittels Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium aus neutralem Platinchlorid niedergeschlagenen Schwefelplatin durch Erhitzen mit Salpetersäure bis zur Lösung, Verdunsten der überschüssigen Säure und Lösen des Rückstandes (schwefelsauren Platinoxydes) in der 8- bis 12fachen Menge Wasser erhält, mit ihrem gleichen Volumen wässerigen Weingeists vermischt und gelinde erwärmt oder der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so findet eine Abscheidung von schwarzem Pulver und Entwicklung von Kohlensäure statt, während die Flüssigkeit stark sauer wird. Hierbei oxydirt nemlich der Sauerstoff des Platinoxydes die brennbaren Elemente des Weingeistes vollständig, was aus

$$6\,(PtO_2, SO_3) + C_4H_6O_2\,[\text{Weingeist}] = 6\,Pt + 4\,CO_2 + 6\,HO + 6\,SO_3$$

hervorgeht. Werden 17 Th. neutralen Platinchlorides und $14^1/_2$ Th. krystallisirten kohlensauren Natrons in 80 bis 100 Th. Wassers gelöst entweder mit 6,8 Th. wasserfreien ameisensauren Natrons oder, aber dann mit Verdoppelung des kohlensauren Natrons, mit 2 bis 3 Th. Zuckers in einem Glasgefäss unter beständigem Umschwenken erwärmt und so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, so findet ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure die Abscheidung von schwarzem Platin statt, was für das ameisensaure Natron durch

$$PtCl_2 + NaO, CO_2 + NaO, C_2HO_3 = 2\,NaCl + 3\,CO_2 + HO + Pt$$

und für den Zucker durch

$$12\,PtCl_2 + 24\,(NaO, CO_2) + \underset{12\,Pt}{C_{12}H_{12}O_{12}} = 24\,NaCl + 36\,CO_2 + 12\,HO +$$

erklärt wird.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Platinmohr absorbirt schon während des Auswaschens und Trocknens aus der atmosphärischen Luft verschiedene Quantitäten Sauerstoffgas, nemlich (im trocknen Zustand des Platinmohrs berechnet)

10 Gran des mittels Zink erhaltenen $^{210}/_{1000}$ Kub. Zoll. Sauerstoffgas
10 „ „ „ Zucker „ $^{375}/_{1000}$ „ „ „
10 „ „ aus schwefels. Plat. „ $^{550}/_{1000}$ „ „ „

Dieser Sauerstoff ist aber nicht chemisch gebunden, sondern nur mechanisch verdichtet, und im Stand, verschiedene brennbare Körper höher zu oxydiren, wie z. B. Weingeist in Essig-

säure, Holzgeist in Ameisensäure, Fuselöl in Baldriansäure u. s. w. unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, Oxalsäure in Kohlensäure zu verwandeln, Wasserstoffgas zu Wasser zu verdichten, aus Salzsäure den Wasserstoff anzuziehen u. s. w. Beim Erhitzen für sich verwandelt sich der Platinmohr unter Entwicklung von Sauerstoffgas oder Kohlensäure (gebildet durch den stets darin enthaltenen Kohlenstoff) in Platinschwamm, wobei nicht selten eine Verpuffung eintritt.

Man benutzt den Platinmohr zur Gewinnung von concentrirtem Essig aus wasserhaltigem Weingeist und kann auf gleiche Weise durch ihn aus Holzgeist oder Fuselöl wasserhaltige Ameisensäure oder Baldriansäure darstellen. Er bleibt für diese Umwandlung ununterbrochen thätig, wenn er mit atmosphärischer Luft in Berührung ist, indem aus dieser sogleich der zur Oxydation aus ihm verwendete Sauerstoff wieder ersetzt wird.

Platin und Chlor.

Wird Platin in Königswasser erhitzt, so verbindet es sich mit dessen Chlor zu Platinchlorid ($PtCl_2$), welches beim Eindampfen als eine Verbindung mit Salzsäure eine rothe, nach Verdampfung dieser eine braunrothe Salzmasse darstellt, einen widrigen, scharfen, metallischen Geschmack und giftige Eigenschaften besitzt, Haut und Nägel braunroth färbt und in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist. Die Lösungen geben mit Chlorkalium und Chlorammonium (Salmiak) gelbe, in vielem Wasser lösliche und beim Verdampfen krystallisirbare Niederschläge und mit Chlornatrium ein sehr lösliches und schön krystallisirbares Doppelsalz.

Wird das Platinchlorid beinahe bis zum Glühen erhitzt, so entlässt es die Hälfte Chlor und verwandelt sich in Platinchlorür (PtCl), das in Wasser unlöslich ist und beim Glühen alles Chlor entlässt.

Man benutzt das Platinchlorid zur Darstellung des reinen Platins und anderer Platinpräparate und als Reagens und Fällungsmittel für Kali- und Ammoniaksalze. Ausserdem dient es zum Verplatinen auf galvanischem Wege und (nachdem es so oft mit reinem Weingeist eingedampft worden, bis die Lösung nicht mehr durch Salmiak gefällt wird und in eine Verbindung von Platinchlorür mit Chloräthyl verwandelt worden ist, in Weingeist aufgelöst) zum Ueberziehen von Glas oder Porzellan mit spiegelglänzender Oberfläche, indem man die Gegenstände in die Lösung taucht, diese abtröpfeln und trocknen lässt und zuletzt glüht.

Platin und andere nichtmetallische Stoffe.

Das Platin verbindet sich theils mittelbar, theils unmittelbar mit den übrigen nichtmetallischen Stoffen, was für den experi-

mentirenden und technischen Chemiker zu berücksichtigen ist; so bildet sich Kohlenstoffplatin beim Glühen des Platins im Essenfeuer und selbst der aus der Flamme der Weingeistlampe bei nicht hinreichendem Luftzutritt an den Platingefässen sich abscheidende Russ enthält Platin. Borplatin bildet sich oberflächlich in Platingefässen, wenn in diesen Borax mit Kohle geglüht wird. Kieselplatin entsteht beim Weissglühen von Platingefässen zwischen Kohle durch Reduction der darin enthaltenen Kieselerde. Schwefelplatin bildet sich, wenn Schwefelalkalimetalle oder Gemenge von schwefelsauren Salzen und Kohle mit Platin geglüht werden. Brom- und Iodplatin entstehen, wenn Brom- oder Iod- ausgebende Gemische in der Wärme mit Platin in Berührung sind. Phosphorplatin bildet sich, wenn Phosphorsäure mit Kohle und Platin geglüht wird und durchlöchert oft bei der Schmelzung der Phosphorsäure die Platingefässe, wenn in jene etwas Kohle fällt. Arsenplatin bildet sich schon beim Erhitzen von Platinschwamm mit Arsen und ist leicht schmelzbar; es wurde früher zur Verfertigung von Platingefässen benutzt und das Arsen durch Erhitzen an der Luft ausgetrieben. Antimonplatin entsteht auf gleiche Weise oder beim Glühen mit Antimonoxyd.

Platin und andere Metalle.

Das Platin verbindet sich mit den meisten übrigen Metallen und diese dürfen daher nicht in Platingefässen geglüht werden.

Die Oxyde des Bleis, Wismuths, Kupfers, Kobalts und Nickels dürfen nicht für sich bis zum Weissglühen, die übrigen Oxyde aber nicht mit Kohle in Platingefässen erhitzt werden, da dann Legirungen entstehen und jene nicht mehr allen Säuren widerstehen.

Silber.

Argentum . Ag = 108,0 oder 1350,0.

Das Silber ist zwar sehr verbreitet, findet sich aber nicht häufig in grösseren Quantitäten und zwar, aber selten, gediegen oder mit Chlor verbunden, am häufigsten geschwefelt und dann mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Es wird aus seinen Erzen theils durch Amalgamation mit Quecksilber, theils durch Abtreiben mit Blei, theils durch Umänderung in Chlorsilber und Zersetzen desselben auf trocknem oder nassem Wege abgeschieden.

Wie eben angedeutet, wird bei der Gewinnung des Silbers aus den silber-

haltigen Erzen auf verschiedene Weise verfahren. Bei der jetzt beinahe gänzlich aufgegebenen Amalgamirarbeit verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise: Die feingepochten Erze werden entweder, wie in Amerika, mit Kochsalz vermischt auf Haufen gebracht, befeuchtet und öfters mit Pferden oder Mauleseln durchtreten und nach längerer Zeit in verschiedenen Zwischenräumen mit Quecksilber vermengt oder, wie in Sachsen, mit Kochsalz vermengt geröstet und dann in um ihre Axe beweglichen Fässern mit Wasser und Quecksilber in Berührung gebracht und in Bewegung gesetzt. In beiden Fällen findet eine Oxydation des vorhandenen geschwefelten Silbers langsam oder schnell statt und wird durch die Gegenwart von Kochsalz die Bildung von Chlorsilber veranlasst, das wiederum durch das Quecksilber angezogen und in Amalgam verwandelt wird. Das Amalgam wird bei dem amerikanischen Verfahren durch Schlämmen abgesondert und dann in kupfernen Töpfen erhitzt, wobei das Silber zurückbleibt, welches mit Kohle vor dem Gebläse eingeschmolzen wird; bei dem sächsischen Verfahren wird das Amalgam zuletzt durch langsamere Drehung der vollständig mit Wasser angefüllten Fässer abgesondert, dann von dem überschüssigen Quecksilber abgelassen und endlich in eisernen Retorten der Erhitzung unterworfen, wobei das Tellersilber zurückbleibt, das endlich durch Einschmelzen in eisernen Tiegeln und wiederholtes Umschmelzen unter Kohlenstaub, bis das Silber ruhig fliesst und keine Dämpfe mehr ausgiebt, gereinigt wird.

Bei der Bleiarbeit wird das aus silberhaltigen Bleierzen gewonnene Werkblei auf Treibheerden durch die darüber streichende Flamme geschmolzen, wobei sich fürerst eine sehr silberarme Legirung oben ansammelt und durch eine Kratze weggezogen wird, worauf man die zurückbleibende reichere Legirung weiter erhitzt; hierbei oxydiren sich Blei und die übrigen Metalle grösstentheils und werden ebenfalls weggenommen, bis endlich das Blei vollständig oxydirt ist; das Bleioxyd schmilzt und fliesst ab, bis zuletzt bei verstärktem Feuer das Silber einen eigenthümlichen Schein, den Silberblick zeigt und als Blicksilber zurückbleibt.

Silberhaltige Kupfererze und Kupferschiefer werden fürerst der Concentrationsarbeit unterworfen und das dabei erhaltene Schwarzkupfer, welches nun reicher als Silber ist, entweder nach dem Rösten der Amalgamation unterworfen, oder mit Kochsalz geröstet, das gebildete Chlorsilber durch Kochsalzlösung ausgezogen und durch Kupfer zersetzt, oder auch mit Blei zusammengeschmolzen, das silberhaltige Blei abgesaigert und endlich abgetrieben.

Das durch die Amalgamations- oder Bleiarbeit gewonnene Silber ist noch nicht rein und wird durch Einschmelzen mit viel Blei und Abtreiben auf Kapellen oder durch Schmelzen mit wenig Blei und Erhitzen vor dem Gebläse in Brandsilber oder Feinsilber verwandelt, welches auf die Mark höchstens $^4/_{18}$ Loth fremde Metalle und Gold enthält, aber so Gegenstand des Handels und Verkehrs ist.

Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man das Feinsilber oder auch 12löthiges Silber, Münzen und andere silberne Gegenstände in Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure, wodurch unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas oder Schwefligsäuregas salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd erzeugt wird, vermischt die Lösung mit Wasser und hierauf so lange mit Salzsäure oder einer Kochsalzlösung, als in derselben Flüssigkeit noch ein weisser Niederschlag von Chlorsilber entsteht, das entweder auf die unten angegebene Weise durch Eisen zersetzt oder mit kohlensaurem Kali vermengt eingeschmolzen wird, wobei das Chlor an das Kalium tritt und Kohlensäure, Sauerstoff und Silber abgeschieden wird:

$$AgCl + KO, CO_2 = KCl + CO_2 + O + Ag.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0347-9

Hierbei finden aber gewöhnlich Verluste statt, indem durch die Entwicklung der Gasarten ein heftiges Spritzen veranlasst wird, die Masse aufschäumt und die in ihr enthaltenen Silberkügelchen nicht leicht zusammenschmelzen und zu Boden fliessen. Besser ist es, das trockne Chlorsilber mit dem halben Gewicht Colophons vermischt allmälig in einem hessischen Tiegel zu erhitzen, wobei durch den Wasserstoff des Harzes dem Chlorsilber das Chlor entzogen wird, dann allmälig die Hitze bis zum Schmelzen zu steigern und endlich durch Einwerfen von etwas Salpeter und Borax die Vereinigung der einzelnen Silberkörner zu veranlassen.

Die Preuss. Pharmakopöe giebt für die Gewinnung eines reinen Silbers keine Vorschrift und verlangt nur, dass das für pharmaceutische Zwecke Dienende frei von Wismuth und Blei (wohl auch frei von Kupfer) sei.

Die Oestreich. Pharmakopöe hingegen giebt die Vorschrift zur Darstellung von reinem Silber in folgender Weise: Eine beliebige Quantität Silbers wird in der hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit gemeinem Wasser verdünnt und hierauf so lange mit roher Salzsäure vermischt, als eine Probe der (filtrirten oder hellgewordenen) Flüssigkeit davon noch getrübt wird, worauf man den Niederschlag erst mit warmem destillirtem Wasser abwäscht, dann mit reinem Eisenblech und so viel mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser, dass er davon bedeckt wird, in Berührung setzt und damit so lange stehen lässt, bis er durch und durch vollständig grau geworden ist; man nimmt endlich das Eisenblech heraus und wäscht das reducirte Silber mit verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser aus.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Silber wird dieses auf Kosten jener oxydirt und als Oxyd in dem unzersetzten Theil der Salpetersäure gelöst;

$$3\,Ag + 4\,NO_5 + x\,Aq = 3\,(AgO,\,NO_5) + NO_2 + x\,Aq.$$

Sind andere Metalle vorhanden, so werden diese ebenfalls oxydirt und gelöst Bei der Vermischung der Lösung mit Salzsäure aber scheidet sich in Folge des Austausches der Bestandtheile des Silberoxydes und der Salzsäure nur Chlorsilber ab,

$$AgO,\,NO_5 + ClH + x\,Aq = AgCl + HO + NO_5 + x\,Aq,$$

welches durch Waschen mit Wasser von den anderen Metallsalzen vollständig getrennt wird. Durch die Einwirkung von Eisen wird dem Chlorsilber das Chlor entzogen und reines Silber abgeschieden; der Zusatz von Salzsäure dient nur dazu, um das aus dem erzeugten Eisenchlorür bei der Einwirkung von atmosphärischer Luft sich bildende Eisenoxyd in Auflösung zu erhalten.

Die Prüfung des Silbers ergiebt sich aus seiner Reindarstellung; Wismuth würde durch den weissen Absatz bei der Verdünnung der Lösung des Silbers in Salpetersäure mit Wasser und andere Metalle in der durch Salzsäure vollständig gefällten und wieder hell gewordenen Lösung durch Schwefelwasserstoff, Zinn und Antimon aber durch das beim Lösen in erwärmter Salpetersäure sich abscheidende Antimonoxyd oder Zinnoxyd zu erkennen sein. Kupferhaltiges Silber giebt mit Salpetersäure eine bläuliche Lösung (vergl. auch bei salpetersaurem Silberoxyd).

Das reine Silber hat eine eigenthümliche weisse Farbe und einen starken Glanz, ist härter als Gold und weicher als Kupfer, von schönem Klang, sehr dehnbar und von 10,5 spec. Gewicht. Es schmilzt bei der Gelbrothglühhitze und ist im Focus des Hohlspiegels flüchtig; beim Weissglühen absorbirt es aus der Luft

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0348-5
DFG

Sauerstoffgas, das es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgiebt. Das durch Eisen oder Zink aus Chlorsilber reducirte Silber ist pulverig und von dunkelaschgrauer, matter Farbe, wird aber unter dem Polirstahl metallglänzend.

Das reine Silber wird als sog. Blattsilber, *Argentum foliatum*, zum Uebersilbern übelschmeckender Pillen, das geschmolzene aber zur Darstellung chemischer und pharmaceutischer Geräthschaften, das pulverige auch zum Versilbern benutzt. Es dient nicht allein in Barren und Münzen als Tauschmittel, sondern auch zur Darstellung verschiedener Geräthschaften und Gegenstände des Luxus und der Zierde, zu welchen Zwecken es aber mit Kupfer legirt wird. Der Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber wird durch „löthig" mit Vorsetzung der betreffenden Zahl bis zu 16 (weil die Mark Silber 16 Loth zu je 18 Grän schwer ist), welche reines Silber repräsentirt, ausgedrückt; so bezeichnet 12löthig eine Legirung, die in 16 Th. aus 12 Th. Silber und 4 Th. Kupfer besteht.

Silber und Sauerstoff.

Wird Silber im Knallgasgebläse oder vor der mit Sauerstoffgas angefachten Weingeistlampe erhitzt, so verbrennt es mit smaragdgrünem Licht zu Silberoxyd (AgO); mittelbar lässt sich auch ein Silberoxydul (Ag_2O) und Silbersuperoxyd (AgO_2) darstellen, die jedoch kein pharmaceutisches oder allgemeineres Interesse haben.

Silberoxyd.

Argentum oxydatum . AgO = 116,0.

Das Silberoxyd erzeugt sich beim Lösen des Silbers in Salpetersäure oder Schwefelsäure, wobei diese Säuren zum Theil desoxydirt und Stickstoffoxydgas oder Schwefligsäuregas abgeschieden werden. Durch Vermischen der Lösungen mit einem Alkali wird das Silberoxyd als dunkelbraunes Hydrat gefällt, das an der Luft unter Verlust von Wasser und etwas Sauerstoffgas schwarz wird, Curcumä bräunt und am Licht, noch rascher in der Wärme in die Bestandtheile zerfällt. Es verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Knallsilber, das sich durch Schlag oder Erhitzung mit Explosion zersetzt.

Silberoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Silberoxyd löst sich in mehreren Säuren und bildet daraus Silberoxydsalze, *Salia argentica*; sie werden gewöhnlich durch Lösen des Metalles in desoxydirbaren Säuren, die unlöslichen aber durch doppelte Zersetzung aus anderen Salzen dargestellt. Sie sind bei farbloser Säure farblos oder gelb, haben im löslichen

und neutralen Zustand keine Wirkung auf Lackmus und einen widrigen metallischen Geschmack, färben die Haut und Haare schwarz, sind sämmtlich in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und werden bei starker Hitze zersetzt. Die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Blutlaugensalz einen weissen, mit reinen und kohlensauren feuerbeständigen Alkalien einen hellbräunlichen oder weissen, im Ueberschuss unlöslichen, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak einen hellbräunlichen, im Ueberschuss löslichen und mit Salzsäure oder löslichen Chlormetallen einen weissen, am Licht schnell dunkelwerdenden, nicht in Salpetersäure, aber in Ammoniak und Kochsalzlösung löslichen Niederschlag und werden durch alle unedlen Metalle und deren Oxydulsalze regulinisch gefällt.

Salpetersaures Silberoxyd. *Argentum oxydatum nitricum* . $AgO, NO_5 = 170{,}0$.

Dieses Silberoxydsalz ist in zweierlei Form officinell, nemlich als *Argentum nitricum crystallisatum* der Oestreich. und als *Argentum nitricum fusum* oder *Lapis infernalis* (Höllenstein) derselben und der Preuss. Pharmakopöe.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird das krystallisirte Salz auf die Weise bereitet, dass man eine beliebige Quantität reinen Silbers unter gelinder Erwärmung in der hinreichenden Menge verdünnter reiner Salpetersäure auflöst und die farblose Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdunstet; die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird so oft eingedampft und der Abkühlung überlassen, als sie noch Krystalle giebt, welche mit etwas Wasser abgespült, getrocknet und in einem Glas aufbewahrt werden.

Für die Darstellung des geschmolzenen Salzes giebt die Oestreich. Pharmakopöe dieselbe Vorschrift, nur dass die erhaltene Silberlösung in einem Porzellangefäss sogleich zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei verstärktem Feuer so lange erhitzt werden soll, bis er ruhig wie Oel fliesst, worauf er in die gut gereinigte und erwärmte eiserne Form gegossen wird.

Die Preuss. Pharmakopöe verordnet, dass man drei Unzen Silbers in sieben Unzen Salpetersäure auflösen, die gebildete Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunsten und den Rückstand in ein Porzellangefäss schmelzen soll, bis er schwarz geworden ist und eine kleine Probe mit Wasser eine vollkommen farblose Lösung giebt; die erkaltete Masse wird in der hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst und das Filtrat wiederum zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird in einem Porzellangefäss bei gelinder Wärme geschmolzen und flüssig in eine polirte und lauwarme, aber nicht mit Oel oder Talg ausgeriebene Form gegossen. Nach dem Erkalten wird das in Stengeln erstarrte Salz herausgenommen und in einem verschlossenen und geschwärzten Glas aufbewahrt.

Bei der Bereitung dieses Silbersalzes hat man darauf zu sehen, dass man keinen Verlust an dem kostbaren Material erleidet. Man löst das Silber am besten in einer mehr tiefen als flachen Schale von ächtem Porzellan, die mit

einem Retortenabschnitt oder Uhrglas bedeckt ist, damit die durch die Gasentwicklung mit in die Höhe gerissene Lösung sich daran niederschlagen, nach der Mitte hinfliessen und hier abtröpfeln kann; oder man nimmt die Lösung in einem Kolben vor, in dessen Oeffnung ein Trichter lose eingesetzt ist, der denselben Erfolg zeigt. Für den weiteren Vorgang ist Nichts mehr als in der Vorschrift angegeben zu sagen, wenn man mit reinem Silber zu thun hat. Da aber die Preuss. Pharmakopöe stillschweigend ein kupferhaltiges Silber gestattet und durch die weitere Operation auf die Entfernung des Kupfers hinweisst, so hat man noch weitere Vorsichtsmassregeln zu beachten. Wenn nemlich ein Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und Kupferoxyd trocken bis auf einen gewissen Grad erhitzt wird, so findet nur die Zersetzung des Kupfersalzes statt, indem Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas ausgetrieben und Kupferoxyd abgeschieden wird; durch Lösen des Rückstandes wird dann das unzersetzte salpetersaure Silberoxyd gelöst und von dem Kupferoxyd getrennt. Diese Art der Reinigung erfordert aber viel Aufmerksamkeit, indem entweder die Zersetzung nicht weit genug getrieben worden und dann noch Kupfer vorhanden ist, oder die Hitze so weit eingewirkt hat, dass auch Silbersalz zersetzt worden ist, in welchem Fall sich dem Kupferoxyd Silber beimengt und zu seiner Gewinnung eine neue Scheidung erfordert. Endlich ist auch bei dieser Scheidungsmethode ein Verlust nicht zu verhindern, indem durch die aus der schmelzenden Salzmasse entweichenden Gasarten Salztheilchen in die Höhe gerissen und selbst unter dem Deckel hervorgetrieben werden, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Schmelzung über der Flamme einer hochgestellten Weingeistlampe ausführt, unter welcher ein Bogen schwarzen Glanzpapieres ausgelegt ist, wo das Papier bald mit Salzstaub bedeckt wird. Die Schmelzung des trocknen salpetersauren Silberoxydes über Kohlenfeuer vorzunehmen, ist gar nicht rathsam, da durch hineinspringende Kohlenstückchen Verpuffungen, Zersetzungen und Verluste veranlasst werden. Man bedient sich einer Weingeistlampe mit Gestell für den Porzellantiegel.

Die Prüfung des krystallisirten und des geschmolzenen salpetersauren Silberoxydes ist ziemlich dieselbe. Kupferoxyd macht den Höllenstein schwarz, Kupferoxydsalz aber grün; ersteres bleibt ungelöst, letzteres giebt eine bläuliche Lösung in Wasser, die nach der Fällung des Silbers durch Kochsalz beim Vermischen mit überschüssigem Ammoniak lasurblau wird; in der von Chlorsilber getrennten Flüssigkeit kann man eine Beimischung von salpetersaurem Bleioxyd durch Schwefelsäure, salpetersaures Zinkoxyd aber durch Schwefelammonium erkennen. Eine Verfälschung des Höllensteins mit Salpeter selbst erkennt man daran, dass beim Glühen des Silbersalzes ausser Silber auch eine alkalische Salzmasse hinterbleibt.

Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, 4- und 6seitigen Tafeln, ist leicht schmelzbar und erstarrt (nach dem Ausgiessen in Formen) zu weissen oder grauen, glänzenden, auf der Bruchfläche von der Mitte aus strahligen Massen. Es wird durch Licht und organische Substanzen leicht zersetzt und ist in Wasser und Weingeist löslich.

Das salpetersaure Silberoxyd wird medicinisch innerlich, und äusserlich, besonders als Aetzmittel, ausserdem noch als das empfindlichste Reagens auf Salzsäure und lösliche Chlormetalle und zur Bereitung des Chlorsilbers benutzt; man verwendet es auch als Haarfärbungsmittel und zum Zeichnen der Wäsche. Da das salpetersaure Silberoxyd auch fäulnisswidrig wirkt, so hat man vorgeschlagen, es zu $^1/_{12000}$ dem Trinkwasser für längere Seereisen beizumischen und dieses vor dem Verbrauch mit Kochsalz zu vermischen.

Schwefelsaures Silberoxyd. *Argentum oxydatum sulphuricum* . $AgO, SO_3 = 156{,}0$.

Bildet sich bei der Erhitzung des Silbers mit concentrirter Schwefelsäure und krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die selbst in kochendem Wasser schwer löslich sind. Dieses Salz entsteht auch bei der sog. Affinirung des Silbers und wird in einigen Fällen als Reagens und Fällungsmittel für Chlor, ausserdem auch in der Glasmalerei benutzt.

Andere nur zu erwähnende Silbersalze sind: Kohlensaures Silberoxyd, das sich, aber selten, im Mineralreich vorfindet und künstlich gebildet als ein weisses Pulver zur Darstellung anderer Silbersalze verwendet werden kann. Phosphorsaures Silberoxyd, das als meta- und pyrophosphorsaures weiss, als gewöhnliches gelb ist und zum Gelbfärben des Glases und in der Porzellanmalerei benutzt wird. Chromsaures Silberoxyd, das in der Kattundruckerei vorgeschlagen worden ist, stellt ein purpurrothes oder rothbraunes Pulver oder karminrothe Krystalle dar.

Silber und Chlor, Iod oder Brom.

Wenn ein in Wasser gelöstes Silberoxydsalz mit Salzsäure oder einem gelösten Chlormetall in Berührung kommt, so erzeugt sich Chlorsilber (AgCl), als ein Niederschlag von weisser käsiger Beschaffenheit, der am Licht grau-violett wird, beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten zu einer durchscheinenden hornartigen Masse (daher auch Hornsilber benannt) erstarrt, bei hoher Temperatur flüchtig ist und sich nicht in Wasser, concentrirten Sauerstoffsäuren und verdünnter Salzsäure, etwas in concentrirter kochender Salzsäure, leicht in Ammoniak und concentrirter Kochsalzlösung löst. Natürlich findet es sich als Silberhornerz in glänzenden, durchscheinenden Würfeln und Oktaëdern oder in derben, perlgrauen Massen.

Die Bildung des Chlorsilbers in Flüssigkeiten durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd oder einem anderen Silbersalz dient als Erkennungs- und Bestimmungsmittel für Chlor. Ausserdem wird es zur Darstellung von reinem Silber, zur kalten Versilberung und zur Analyse des Roheisens benutzt.

Kommt Brom- oder Iodwasserstoffsäure oder ein im Wasser gelöstes Brom- oder Iodmetall mit einem Silbersalz zusammen, so erzeugt sich ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag von Bromsilber (AgBr) oder Iodsilber (AgI), die weit schwieriger in Ammoniak löslich sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0352-6

Brom- und Iodsilber sind für die Erzeugung von Lichtbildern von Wichtigkeit; letzteres ist auch als Heilmittel vorgeschlagen worden.

Silber und Schwefel oder Selen.

Das Silber verbindet sich in der Hitze unmittelbar und unter Feuerscheinung mit Schwefel oder Selen. Schwefelsilber (AgS) erzeugt sich auch bei der Zersetzung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer Niederschlag und findet sich natürlich als Silberglaserz in dunkel bläulichgrauen, geschmeidigen, schneidbaren Würfeln und Oktaëdern, ferner mit Schwefelantimon im Sprödglaserz, mit Schwefelantimon und Schwefelarsen im Rothgiltigerz und mit anderen Schwefelmetallen in verschiedenen Erzen. — Selensilber (AgSe) findet sich mit einigen Procenten Selenblei im Mineralreich als stark glänzende, eisenschwarze, dünne Platten von 8,0 spec. Gewicht und auch mit Selenkupfer verbunden.

Das künstliche Schwefelsilber dient zur Darstellung des Niello's für die Ausfüllung der Vertiefungen in gravirten oder gepressten Silbergeräthen, das natürliche zur Gewinnung des Silbers und das Selensilber zur Gewinnung von Selen.

Silber und Phosphor, Arsen oder Antimon.

Das Silber verbindet sich unmittelbar mit Phosphor, Arsen und Antimon, wesshalb diese Körper nicht in Silbergeräthschaften geschmolzen werden dürfen. Phosphorsilber entsteht auch beim Schmelzen von Phosphorsäure mit Kohle in Silber, ist krystallinisch und schneidbar, aber nicht hämmerbar. Arsensilber ist stahlgrau, feinkörnig und spröde. Antimonsilber findet sich natürlich in zinnweissen, feinkörnigen, spröden, geraden rhombischen Säulen.

Silber und Metalle.

Das Silber lässt sich mit allen übrigen Metallen zusammenschmelzen. Zinnsilber ist ungemein hart und spröde, wesshalb bei der Bearbeitung des Silbers alles Zinn vermieden werden muss. Goldsilber findet sich natürlich und macht die weisse Karatirung des Goldes aus. Platinsilber ist härter, aber nicht von so schöner Farbe und weniger leicht schmelzbar und streckbar wie reines Silber.

Quecksilber.

Hydrargyrum . Hg oder Hy = 100,0 oder 1250,0.

Das Quecksilber findet sich in der uns bekannten Erdrinde

nur an wenigen Orten, aber dann meist in grösseren Massen und zwar theils gediegen, theils mit Schwefel, seltner mit Chlor und noch seltner mit Selen verbunden. Es wird durch Schlemmen und Destilliren oder, wenn es geschwefelt ist, durch Rösten für sich oder durch Erhitzen mit Kalk oder metallischem Eisen isolirt.

Da, wo das Quecksilber gediegen vorkommt, wird es einfach destillirt. Gewöhnlich verwendet man aber den natürlichen Zinnober oder das Lebererz zur Gewinnung des Quecksilbers. In Spanien wird der natürliche oder künstlich erzeugte Zinnober mit Kalk in besonderen Schachtöfen mit runden, oben gewölbten Etageöfen, welche mit einer Reihe Gefässe, sog. Aludels, zur Verdichtung des Quecksilbers in Verbindung stehen, auf gemauerte Roste gebracht und von unten erhitzt, wobei das aus dem Schwefelquecksilber durch den Kalk abgeschiedene Quecksilber als Dampf mit den gebildeten Gasarten in die Höhe nach den Aludeln steigt und sich hier verdichtet. Dieses Verfahren ist mit einem grossen Verlust an Quecksilber verbunden, wesshalb man in Deutschland das Gemenge von Zinnober und Kalk oder Eisen in gusseisernen Kolben oder Retorten, deren Hälse in Wasser tauchen, anfangs bis zum Dunkel-, später bis zum Hellrothglühen erhitzt, bis alles Quecksilber übergetrieben ist.

In der Oestreich. Pharmakopöe ist nur von einem Quecksilber des Handels für den pharmaceutischen Gebrauch die Rede, obgleich sie es als *Hydrargyrum rectificatum* aufgenommen hat, welches leicht flüssig und frei von fremden Metallen sein soll. Zeigt eine Probe beim Verdampfen in einer kleinen Porzellanschale irgend einen Rückstand, der nicht beim Glühen verschwindet, so ist das Quecksilber unrein und muss verworfen oder gereinigt werden. Die Reinigung geschieht gewöhnlich durch Destillation. Man giebt, wie die Preuss. Pharmakopöe für *Hydrargyrum depuratum* vorschreibt, zwölf Unzen Quecksilbers in eine (gläserne oder beschlagene irdene) Retorte, welche geräumig genug ist, bedeckt es hierin mit Eisenspänen, um das Uebespritzen zu vermeiden, setzt an den Hals der Retorte eine Vorlage mit Wasser, in welches der ursprünglich lange oder durch einen Vorstoss verlängerte Retortenhals einmündet, und erhitzt dann die Retorte über freiem Kohlenfeuer oder im Sandbad bei nach und nach gesteigerter Temperatur so lange, bis elf Unzen Quecksilbers übergegangen sind.

Um das Quecksilber vollständig zu reinigen, wird es mit etwas Salzsäure in Berührung gebracht und längere Zeit stehen gelassen, wobei sich die bei der Destillation mechanisch mit übergerissenen fremden Metalle oxydiren und lösen; oder man erhitzt das rectificirte Quecksilber mit Quecksilberchlorid- oder salpetersaurer Quecksilberoxydlösung längere Zeit bis zum Sieden, wobei die fremden Metalle das Chlor oder den Sauerstoff und die Säure der Quecksilberverbindung aufnehmen und gelöst werden; dann wäscht man das Quecksilker mit salzsäure- oder salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser und trocknet es ab.

Chemisch reines Quecksilber erhält man nur aus Quecksilberchlorid oder künstlichem Zinnober, welche mit Eisen vermengt in einer Retorte mit Vorlage erhitzt werden, wobei das Eisen das Chlor oder den Schwefel anzieht und Quecksilber frei wird,

$$HgCl \text{ oder } HgS + Fe = FeCl \text{ oder } FeS + Hg,$$

und überdestillirt. Hat sich das Quecksilber mit Oxyd oder Staub bedeckt, so wird es entweder durch Sämischleder gepresst oder durch eine Papierdeute mit enger Oeffnung gegossen, wobei die Unreinigkeiten zurückbleiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0354-7
DFG

Die Prüfung des Quecksilbers auf fremde Metalle ist ganz einfach, indem man es in einem geräumigen Gefäss einige Minuten lang schüttelt; zeigt sich hierbei auf der Oberfläche ein graues oder schwarzes Pulver, so ist irgend ein anderes Metall, gewöhnlich Blei, vorhanden, dessen Natur durch weitere Untersuchung ermittelt verden kann; oder man verdampft das Quecksilber in einer Porzellanschale, wo die fremden Metalle zurückbleiben.

Das Quecksilber, welches nach der älteren Bezeichnungsweise *Mercurius vivus* oder *Argentum vivum* genannt wird, ist im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig und von glänzend weisser Farbe, erstarrt bei — 45° zu einer schneidbaren, dumpf klingenden, die Haut wie glühendes Eisen zerstörenden Masse oder in Oktaëdern von 14,4 spec. Gewicht, wird durch Vertheilung mit Verlust des Glanzes schwarzgrau, ist bei + 4° C. von 13,6 spec. Gewicht, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, siedet bei + 360° und verwandelt sich in farblose Dämpfe. In gewöhnlicher Form kann es ohne Gefahr verschluckt werden, in Dampfform wirkt es aber giftig.

Das metallische Quecksilber wird mitunter als solches oder eine wässerige Abkochung desselben innerlich angewendet; gewöhnlich benutzt man es aber für die medicinische innerliche Verwendung in höchst fein zertheilter Form mit anderen pulverigen Substanzen, z. B. als *Aethiops saccharatus* mit Zuckerpulver, als *Aethiops* oder *Mercurius gummosus* mit Gummipulver, als *Aethiops graphiticus* mit Graphit, als *Aethiops alcalisatus* mit Krebssteinen u. s. w., äusserlich aber mit Fett als *Unguentum Hydrargyri cinereum* und mit Pflastermasse als *Emplastrum Hydrargyri*. Es dient ausserdem zur Darstellung der verschiedenen pharmaceutischen und technischen Quecksilberpräparate, zur Vertreibung von Ungeziefer, zum Aufsammeln mancher Gasarten, zur Amalgamation der Gold- und Silbererze, zur Bereitung von Amalgamen für Spiegelbelegung, Vergoldung und Versilberung, bei meteorologischen und anderen physikalischen Instrumenten. Die Arbeiter, welche sich mit Quecksilber beschäftigen, werden, wenn sie in verschlossenen Räumen arbeiten und sich nicht gegen das Einathmen der Quecksilberdämpfe sichern, leicht durch Speichelfluss, Losewerden der Zähne, beständiges Zittern der Extremitäten und selbst durch partielle oder totale Lähmungen belästigt und versiechen endlich gänzlich.

Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilber wird bei gewöhnlicher oder nicht bis zum Sieden gesteigerter Temperatur nicht durch den Sauerstoff verändert; lässt man es hingegen längere Zeit unter dem Zutritt der Luft sieden, so nimmt es nach und nach Sauerstoff auf und verwandelt sich in Quecksilberoxyd (HgO); auf eine mittelbare Weise bildet es eine niedrigere Oxydationsstufe, das Quecksilberoxydul (Hg_2O). Beide Oxyde sind als solche oder mit Säuren verbunden zum Theil sehr wichtige Heilmittel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0355-3

Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum . $Hg_2O = 208{,}0$.

Das Quecksilberoxydul wird rein durch anhaltendes Reiben von Quecksilberchlorür mit einer hinreichenden Menge kalter Kalilösung ($Hg_2Cl + KO = KCl + Hg_2O$) als ein grauschwarzes oder olivengrünes Pulver erhalten, das am Licht in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt, welche Zersetzung auch bei 100° stattfindet. Es ist der Hauptbestandtheil von:

Schwarzes Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum nigrum (Hahnemani).*

Dieses Präparat wird durch Fällung einer salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit nicht hinreichendem Ammoniak dargestellt.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe soll man zwei Unzen rectificirten Quecksilbers in einem Glasgefäss mit vier Unzen verdünnter reiner Salpetersäure übergossen an einem kühlen Ort so lange stehen lassen, als noch Krystalle entstehen und Salpetrigsäuregas entwickelt wird. Zwei Unzen der gebildeten gepulverten Krystalle (von salpetersaurem Quecksilberoxydul) sollen in funfzig Unzen destillirten Wassers, dem hundert Gran verdünnter reiner Salpetersäure zugesetzt sind, gelöst werden; in die filtrirte Lösung giesst man mittels eines langröhrigen Trichters dreizehn Skrupel Ammoniakflüssigkeit bis auf den Grund wobei der sich hierbei bildende Niederschlag sich sogleich von der Flüssigkeit trennt; er wird mit destillirtem Wasser von + 30° C. ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und nach dem Abtröpfeln zwischen Fliesspapier eingeschlagen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefäss an einem dunklen Ort aufbewahrt.

Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man neun Unzen und zwei Drachmen frisch bereiteter salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (s. unten) mit zwei Pfund destillirten Wassers vermischen, unter beständigem Umrühren eine Mischung von einer halben Unze ätzender Ammoniakflüssigkeit mit vier Unzen destillirten Wassers zutröpfeln, den Niederschlag sogleich auf ein Filter bringen, hier mit fünf Unzen destillirten Wassers auswaschen, zwischen Löschpapier auspressen, an einem dunklen Ort bei Vermeidung jeder Wärme austrocknen und zerrieben in einem geschwärzten und verstopften Glase aufbewahren.

Bei der Darstellung dieses, seiner wahren Zusammensetzung nach noch nicht erkannten Präparates muss darauf gesehen werden, dass die Oxydullösung nicht die geringste Menge Oxyd enthält, wodurch es wegen gleichzeitiger Fällung desselben weit heftiger in seinen Wirkungen werden würde, dass ferner die Bildung eines basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls nicht allein durch den Zusatz von Salpetersäure, sondern auch durch die Zerreibung der salpetersauren Quecksilberoxydulkrystalle vor der Lösung in Wasser vermieden wird, dass man die zur Fällung dienende Ammoniakflüssigkeit gehörig mit Wasser verdünnt, um die Abscheidung von metallischem Quecksilber, welche bei concentrirtem Ammoniak eintreten würde, zu vermeiden, und dass man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0356-9

endlich, um ein stets gleichmässig zusammengesetztes Präparat zu erhalten, genau nach den Vorschriften verfährt.

Dieses Präparat ist, vorschriftsmässig bereitet, ein rein schwarzes Pulver, welches keine Quecksilberkügelchen beim Druck geben darf, beim Erhitzen in einer Glasröhre Salpetrigsäuregas, einen undurchsichtigen weissen Rauch und Quecksilber giebt, mit Kali Ammoniak entwickelt und in Essigsäure mit Rücklassung von wenig graulichem Pulver löslich ist. Es wurde früherhin als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Ammoniak ($3\,Hg_2O + NH_3, NO_5$) betrachtet, enthält aber jedenfalls Amid und eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffes (vielleicht in Verbindung mit Amid als NH_2, NO_4 nebst metallischem Quecksilber.

Man wendet das schwarze Quecksilberoxydul nur als innerliches Heilmittel an; es darf nicht mit Alkalien, Säuren und sauren Salzen gegeben werden und ist im Ganzen ein sehr unzuverlässiges Präparat, wie schon daraus hervorgeht, dass es durch unvollständige Fällung der Oxydulsalzlösung mit Ammoniak dargestellt wird; fällt man diese weiter mit Ammoniak, so entsteht ein grauer und zuletzt ein ganz weisser Niederschlag, welche also leicht dem Präparat beigemischt sein können.

Quecksilberoxydul und Sauerstoffsäuren.

Das Quecksilberoxydul löst sich in den meisten Sauerstoffsäuren und bildet mit ihnen die Quecksilberoxydulsalze, *Salia hydrargyrosa*, welche gewöhnlich farblos sind, im gelösten Zustand Lackmus roth färben, durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze und durch Kochen mit Wasser in Metall und basisches Oxydsalz zerfallen und in ihren Lösungen mit Salzsäure oder Chlormetalllösungen einen weissen, nicht in Salpetersäure und Ammoniak löslichen, aber durch letzteren schwarz werdenden, und mit chromsaurem Kali einen pomeranzengelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag und mit anderen Metallen metallisches Quecksilber oder Amalgame geben. Für sich erhitzt zerfallen sie ebenfalls.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum nitricum* . $Hg_2O, NO_5, Aq = 280{,}0$.

Dieses Salz entsteht, wenn Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur mit mässig verdünnter Salpetersäure kurze Zeit in Berührung steht, und scheidet sich sogleich in Krystallen ab, deren Lösung als *Liquor Hydrargyri nitrici* officinell ist.

Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man zur Darstellung des Salzes und der Lösung auf folgende Weise verfahren: Vier Unzen gereinigten

Quecksilbers werden in einer Porzellanschale mit vier Unzen (reiner) Salpetersäure übergossen, und damit an einem nicht warmen Ort 24 Stunden stehen gelassen, dann die gebildeten Krystalle herausgenommen, mit einer kleinen Menge (destillirten) Wassers, dem ein Zwanzigstel Salpetersäure zugesetzt ist, gewaschen und mit Vermeidung jeder Wärme getrocknet. Eine Unze dieser Krystalle (von salpetersaurem Quecksilberoxydul) wird in acht Unzen destillirten Wassers, mit drei und einem halben Skrupel Salpetersäure vermischt, gelöst und zu der nöthigen Falles filtrirten Lösung so viel destillirten Wassers gesetzt, dass sie ein spec. Gewicht von 1,10 zeigt, worauf man sie in wohl verschlossenen Gläsern mit der grössten Vorsicht aufbewahrt.

Bei der Berührung der Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber findet schon in gewöhnlicher Temperatur eine Oxydation des letzteren auf Kosten eines Theiles der Salpetersäure statt; es bildet sich aber nur Quecksilberoxydul, das sich mit der unzersetzten Salpetersäure verbindet, während Stickstoffoxyd entweicht und durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Salpetrigsäure verwandelt wird;

$$6\,Hg + 4\,NO_5 + x\,Aq = 3\,(Hg_2O, NO_5) + NO_2 + x\,Aq.$$

Dieser Erfolg findet aber nur statt, so lange noch freie Säure vorhanden ist und die sich erzeugenden Krystalle müssen in diesem Moment herausgenommen werden, da bei der längeren Berührung mit Quecksilber sich noch mehr Oxydul bildet, das zu dem neutralen Salz tritt und dieses dadurch in ein mehr basisches Salz verwandelt, bis sich zuletzt ein gelbes Pulver ($2\,Hg_2O$, NO_5, HO) bildet.

Bei der Lösung des neutralen Salzes in Wasser bildet sich wiederum ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz, wesshalb zur Darstellung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung dem Wasser etwas Salpetersäure zugesetzt werden muss; man muss ferner das Salz vor dem Lösen in einem Mörser zerreiben und darf die Lösung nicht durch Erwärmung zu beschleunigen suchen, wodurch sich Oxydsalz bilden würde.

Bei der Prüfung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hat man daher nur seine Aufmerksamkeit auf basisches Oxydul- oder Oxydsalz zu richten und erkennt die Gegenwart des ersteren dadurch, dass die Lösung mit überschüssiger Kochsalzlösung nicht einen rein weissen, sondern grünlichgrauen Niederschlag giebt und das letztere nach der Entfernung des durch Kochsalz gebildeten Niederschlages durch Kalkwasser an der röthlichen Fällung.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, hat einen herben metallischen Geschmack, löst sich nur in wenig Wasser unzersetzt und zeigt sonst die allgemeinen Eigenschaften der Quecksilberoxydulsalze.

Man benutzt das salpetersaure Quecksilberoxydul nur in der Lösung als Arzneimittel und als Reagens auf Salzsäure und lösliche Chlormetalle und verwendet es zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate und als Beize für die Haare bei der Hutfabrikation.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum* . $2\,Hg_2O, PO_5, HO = 496{,}0$.

Dieses Salz wird durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit einer etwas sauer gemachten Lösung des phosphorsauren Natrons erhalten;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0358-0

$$2(Hg_2O, NO_5) + (2NaO, PO_5, HO) = 2(NaO, NO_5) + (2Hg_2O, PO_5, HO).$$

Nach dem Auswaschen stellt es ein weisses, nicht in Wasser und Weingeist, aber in Salpetersäure lösliches Pulver dar, welches jetzt nur noch selten als innerliches Heilmittel verwendet wird.

Chromsaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum chromicum* . $Hg_2O, CrO_3 = 258,5$.

Wird ebenfalls durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit chromsaurem Kali erhalten, ist pomeranzengelb, nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich und wird theils zur Darstellung von Chromoxyd, theils unter dem Namen Chromroth als Malerfarbe benutzt.

Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum . $HgO = 108,0$.

Das Quecksilberoxyd bildet sich nicht allein beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, sondern auch bei der Behandlung desselben mit erhitzter Salpetersäure und Schwefelsäure als salpetersaures oder schwefelsaures Oxydsalz und wird entweder durch einfache Oxydation des Quecksilbers oder durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilbersalze erhalten.

Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Quecksilberoxydes, wenn es frei von Beimengungen ist. Die Preuss. Pharmakopöe dagegen verordnet die Darstellung dieses Präparates in den Apothekenlaboratorien: Man soll ein Pfund gereinigten Quecksilbers in einem Glaskolben oder in einer Retorte mit Vorlage mit anderthalb Pfund (reiner) Salpetersäure erwärmen, bis jenes gelöst ist, und die Lösung entweder in der Retorte selbst oder in einer Porzellanschale mit weitem Boden zur Trockne eindampfen und den Rückstand so lange stärker erhitzen, bis kein Salpetrigsäuregas mehr aufsteigt und er beim Erkalten roth erscheint. Geschieht die Verdampfung und weitere Erhitzung in einer Porzellanschale, so wird das eingetrocknete Salz fürerst in Pulver verwandelt und während der Zersetzung mit einem Pistill gerieben; ist hingegen die ganze Operation in einer Retorte vorgenommen worden, wobei sich in dem Wasser der Vorlage die überschüssige Salpetersäure und gebildete Salpetrigsäure verdichten, so wird der Rückstand nach der Zersetzung zerrieben. In jedem Fall wird das Präparat an einem dunklen Ort mit grosser Vorsicht in verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Diese Methode der Bereitung des Quecksilberoxyds beruht darauf, dass das Quecksilber in der Wärme durch die Salpetersäure vollständig oxydirt und bei den angegebenen Verhältnissen ein halbbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd unter Entwicklung von Stickstoffoxyd gebildet wird;

$$6Hg + 4NO_5 = 3(2HgO, NO_5) + NO_2.$$

Bei der Erhitzung des basischen salpetersauren Quecksilberoxydes wird die

Salpetersäure ausgetrieben und zerfällt in Stickstoffoxyd oder Salpetrigsäure und Sauerstoff, während Quecksilberoxyd zurückbleibt. Da dieses aber bei einer höheren Temperatur selbst in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, so muss seine Abscheidung von der Salpetersäure bei sehr vorsichtiger Feuerung unternommen werden.

Die bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydes ausgetriebene Salpetrigsäure kann recht gut zur Oxydation anderer Quecksilberquantitäten verwendet werden und bei der Fabrikation des Quecksilberoxydes im Grossen benutzt man sie dadurch, dass man zu dem eingedampften und zerriebenen salpetersauren Quecksilberoxyd noch eben so viel Quecksilber setzt, als in Lösung genommen war, unter Befeuchtung innigst vermischt, dann eintrocknet und endlich wie oben erhitzt.

Früherhin wurde das Quecksilberoxyd als sog. *Mercurius praecipitatus per se* dadurch dargestellt, dass man in sehr flachbodigen Kolben mit langem röhrenförmigem Hals Quecksilber so lange bei einer Temperatur, dass es fortwährend schwach im Sieden war, erhitzte, bis es sich vollständig in ein rothes Pulver verwandelt hatte, wozu aber für einige Pfund Quecksilber eine Monate lang ununterbrochen fortgesetzte Erhitzung gehörte. Diese Umänderung des Quecksilbers ist allein durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bedingt, der sich mit dem Quecksilber verbindet.

Die Prüfung des Quecksilberoxydes geschieht durch Verflüchtigung auf feuerbeständige Beimengungen und auf unzersetztes Salz durch Erhitzung in einer Glasröhre an den rothen Dämpfen der Salpetrigsäure.

Das Quecksilberoxyd stellt, wenn es in grösseren Mengen bereitet worden, eine hochrothe, aus kleinen glänzenden, krystallinischen Blättchen bestehende Masse dar und giebt zerrieben ein hell pomeranzengelbes Pulver; im Kleinen dargestellt hingegen ist es matt bräunlichroth, locker und erdig. Beim Erhitzen wird es dunkler durch zinnoberroth bis violettschwarz; es ist von 11,074 spec. Gewicht, ohne Geruch und von widrigem Metallgeschmack, färbt Veilchensaft grün und ist etwas in Wasser löslich. Beim starken Erhitzen für sich zerfällt es in metallisches Quecksilber und Sauerstoff und beim Erhitzen mit Schwefel oder Phosphor findet eine Verpuffung statt. Es bildet ein gelbes Hydrat, welches ein Bestandtheil der *Aqua phagadaenica lutea* ist.

Das Quecksilberoyd wird innerlich, aber mit grosser Vorsicht, und äusserlich besonders häufig als Heilmittel verwendet und dient mitunter noch zur Gewinnung von reinem Sauerstoffgas und zur Darstellung einiger Quecksilberpräparate. Das Phagadänische Wasser, *Aqua phagadaenica*, der Preuss. Pharmakopöe wird durch Schütteln von vier und zwanzig Gran fein zerriebenen Quecksilberchlorides mit sechszehn Unzen Kalkwassers, nach der Oestreich. Pharmakopöe wird es als *Aqua phagadaenica lutea* auf gleiche Weise aus einer Drachme Quecksilberchlorid und zwölf Unzen Kalkwasser bereitet; nach ersterer Vorschrift wird reines Quecksilberoxydhydrat, denn

$$HgCl + CaO + xAq = CaCl + HgO, HO + xAq,$$

und Chlorcalcium erzeugt und bleibt selbst etwas Kalk unzersetzt in der Lösung, wesshalb die Flüssigkeit an der Luft durch Anziehung von Kohlensäure getrübt wird. Das phagadänische Wasser der Oestreich. Pharmakopöe hin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0360-0
DFG

gegen enthält über $^1/_4$ des verwendeten Quecksilberchlorides unzersetzt oder als Absatz ein Quecksilberoxychlorid. Dieses nur äusserlich dienende Heilmittel wird bei der Verordnung jedesmal in der verschriebenen Quantität angefertigt, weil es wegen des schnellen Absetzens des Quecksilberoxydhydrates nicht gut von gleichmässigem Gehalt daran aus grösseren Quantitäten abgewogen werden kann.

Quecksilberoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Quecksilberoxyd löst sich in mehreren Sauerstoffsäuren und bildet mit diesen überhaupt die Quecksilberoxydsalze, *Salia hydrargyrica*, welche meist farblos sind, wenn sie in Wasser löslich sind, sauer reagiren und durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zerfallen; die wässerigen Lösungen geben mit wenig Schwefelwasserstoff einen weissen, mit mehr einen schwarzen, mit Ammoniak einen weissen und mit den feuerbeständigen Alkalien einen gelben Niederschlag und mit den unedlen Metallen, Zinnchlorür oder leicht oxydirbaren Oxydulsalzen einen pulverigen Absatz von metallischem Quecksilber. Sie werden sämmtlich in der Hitze zersetzt; die in Wasser unlöslichen sind in Salpetersäure löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum nitricum* . $HgO, NO_5 = 162{,}0$.

Dieses Salz entsteht beim Lösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure oder bei der Erhitzung von 1 Th. Quecksilbers mit 3 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht, bis eine Probe nicht mehr durch Kochsalzlösung gefällt wird.

$$3\,Hg + 4\,NO_5 + x\,Aq = 3\,(HgO, NO_5) + NO_2 + x\,Aq.$$

Es kann im neutralen Zustand nur in der Lösung bestehen, welche als *Liquor Hydrargyri nitrici oxydati* officinell ist.

Diese Flüssigkeit wird nach der älteren Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man eine Unze Quecksilberoxydes in der nöthigen Menge Salpetersäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht auflöst und zu der Lösung so viel destillirten Wassers setzt, dass ihr Totalgewicht acht Unzen beträgt und sie ein spec. Gew. von 1,175 bis 1,185 zeigt. Die neue Preuss. und die Oestreich. Pharmakopöe haben dieses Mittel nicht aufgenommen.

Diese Lösung wird sowohl für sich als Heilmittel, als auch zur Bereitung von *Unguentum Hydrargyri citrinum* und anderen Quecksilberpräparaten benutzt und durch Kochsalzlösung auf Quecksilberoxydulsalz und durch salpetersaures Silberoxyd auf Quecksilberchlorid geprüft.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum sulphuricum* . $HgO, SO_3 = 148{,}0$.

Dieses Salz bildet sich beim Lösen von Quecksilberoxyd in

Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von erhitzter concentrirter Schwefelsäure auf Quecksilber.

Man stellt das schwefelsaure Quecksilberoxyd dadurch dar, dass man 4 Th. Quecksilbers in einer Porzellanschale mit 5 Th. Schwefelsäurehydrats übergiesst und unter einem gut ziehenden Schornstein oder im Freien so lange erhitzt, bis alles in eine weisse Salzmasse verwandelt worden ist. Hierbei wird das Quecksilber auf Kosten der Hälfte der gegebenen Schwefelsäure in Oxyd verwandelt, das sich mit der unzersetzten Schwefelsäure verbindet, während Schwefligsäuregas ausgetrieben wird;

$$Hg + 2SO_3, HO = HgO, SO_3 + 2HO + SO_2.$$

Man kann mit der Gewinnung dieses Salzes recht zweckmässig die Gewinnung von gasförmiger oder wässeriger Schwefligsäure verbinden, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber in einem Kolben oder einer Retorte mit passend gebogener Gasleitungsröhre unternimmt und sonst wie für Schwefligsäure (S. 278) angeführt verfährt.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd stellt eine weisse, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Salzmasse dar, wird an der Luft feucht, hat einen widrigen Metallgeschmack, wirkt wie alle Quecksilberoxydsalze scharf giftig und zerfällt beim Uebergiessen mit kochendem Wasser in ein lösliches saures Salz und basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd ($3HgO, SO_3$), das früher als *Turpethum minerale*, Mineralturpeth, officinell war und ein citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver darstellt.

Das neutrale Salz wird zur Bereitung von Quecksilberchlorid verwendet, zu welchem Zweck es kein Oxydulsalz enthalten darf, was daran erkannt wird, dass es mit Alkalien einen rein gelben Niederschlag geben muss, während er durch einen Gehalt von Oxydulsalz grau ausfallen würde.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum phosphoricum* . $2HgO, PO_5, HO = 296{,}0$.

Man erhält das phosphorsaure Quecksilberoxyd durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit einer etwas sauren Lösung von phosphorsaurem Natron,

$$2(HgO, NO_5) + 2NaO, PO_5, HO + xAq = 2HgO, PO_5, HO + 2(NaO, NO_5) + xAq.$$

als ein klein krystallinisches, nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure lösliches, weisses Pulver, das auf etwa vorhandenes Oxydulsalz durch Alkalien geprüft wird, indem es damit einen gelben, nicht grauen Niederschlag geben muss; es wurde früher als Heilmittel benutzt.

Chromsaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum chromicum* . $HgO, CrO_3 = 158{,}5$.

Dieses Salz wird wie phosphorsaures Quecksilberoxyd durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydes mit chromsaurem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0362-2

Kali als ein dunkelviolettes, krystallinisches, etwas in Wasser, leicht in Säuren lösliches Pulver erhalten und wird für sich zur Darstellung von Chromoxyd und mit dem Oxydulsalz vermengt als Malerfarbe benutzt.

Quecksilber und Chlor.

Beim Erhitzen des Quecksilbers mit überschüssigem Chlor bildet sich unter Feuerscheinung Quecksilberchlorid ($HgCl$), das mit so viel Quecksilber, als es bereits enthält, erhitzt in Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) verwandelt wird. Beide Chlorverbindungen lassen sich auch mittelbar erzeugen und sind sehr wichtige Heilmittel. Wir erörtern fürerst das Chlorid, weil aus diesem das Chlorür bereitet wird.

Quecksilberchlorid.

Chloretum Hydrargyri . $HgCl = 135{,}5$.

Das Quecksilberchlorid bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Quecksilberoxyd und bei der Erhitzung von Chlormetallen mit Quecksilberoxydsalzen und wird gewöhnlich durch Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxydes mit Kochsalz erhalten.

Dieses Präparat ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Hydrargyrum bichloratum corrosivum* aufgenommen, welche Bezeichnung zu Folge der Ansicht gebildet worden ist, dass das Mischungsgewicht des Quecksilbers doppelt so gross sei, als wir angenommen (wonach also seine chemische Bezeichnung $HgCl_2$, die des Chlorürs aber $HgCl$, die des Oxydes HgO_2 und die des Oxyduls HgO sein würde, eine Ansicht, die sich aber nicht beweisen lässt). Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Präparates, während die Preuss. Pharmakopöe es in den pharmaceutischen Laboratorien darzustellen verordnet und hierzu folgende Vorschrift giebt: Man bringt ein Pfund gereinigten Quecksilbers in eine Retorte mit Vorlage, übergiesst es mit anderthalb Pfund roher Schwefelsäure und erwärmt im Sandbad, bis nach Entwicklung der Schwefligsäure durch Abdestillation des Wassers und der (überschüssigen) Säure der Inhalt der Retorte in eine trockne weisse Masse verwandelt worden ist. (Hierbei findet, wie S. 350 angegeben, die Bildung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd statt.) Diese Masse wird zerrieben und mit ihrem gleichen Gewicht trocknen Kochsalzes (Chlornatriums) innigst vermischt in eine weithalsige, zu $^1/_3$ davon angefüllt werdende Retorte mit lose angelegter Vorlage gebracht und im Sandbad anfangs bei mässigem Feuer, später aber, wenn das Wasser und die anfänglich auftretende Salzsäure ausgetrieben ist, bei verstärkter Gluth der Sublimation unterworfen (bis diese beendigt ist, was man an der Abkühlung der oberen Retortenhöhlung erkennt). Bei dieser Temperatur findet zwischen dem schwefelsauren Quecksilberoxyd und dem Kochsalz (Chlornatrium) ein Austausch der Bestandtheile statt, indem nemlich das Chlor des letzteren an das Metall des Oxydes tritt und Quecksilberchlorid verflüch-

tigt wird, der Sauerstoff aber an das Natrium tritt und Natron entsteht, das sich mit der Schwefelsäure verbindet;

$$HgO, SO_3 + NaCl = HgCl + NaO, SO_3.$$

Dass dabei im Anfang Wasser und Salzsäure auftritt, ist abhängig von einem geringen Rückhalt von Schwefelsäure in dem Quecksilbersalz, die auf das überschüssig zugesetzte Kochsalz zerlegend wirkt (vergleiche Salzsäure S. 261).

Die von der Preuss. Pharmakopöe gegebene Vorschrift zur Bereitung dieses Präparates, von dem wir aber wünschen dürfen, dass es nur in besonderen Fabriken, nicht in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt werde, giebt zwar die gehörigen Verhältnisse, ist aber in Beziehung auf die Ausführung etwas kostspielig, indem bei Befolgung des Verfahrens nicht allein die zur Sublimation dienende Retorte jedesmal zur Herausnahme des Präparates zerschlagen werden muss, sondern auch die Retorte, in welcher das schwefelsaure Salz gebildet wird, nicht selten bei der Herausnahme desselben zerbrochen wird. Es ist desshalb weit billiger, die Bildung des schwefelsauren Quecksilberoxydes in einer Porzellanschale oder in einem gusseisernen Gefäss auszuführen. Gusseiserne Gefässe wendet man im Grossen nicht allein zur Bildung des schwefelsauren Salzes, sondern auch zur Vermischung desselben mit Kochsalz an, wobei man den Vortheil eines einzigen Gefässes für die Arbeiten hat. Das Kochsalz muss gehörig trocken und fein zerrieben sein und dann ist die Hälfte vom Gewicht des schwefelsauren Salzes mehr als hinreichend, um dieses vollständig zu zersetzen.

Man kann auch das Quecksilberchlorid auf nassem Wege darstellen, indem man entweder die salpetersaure Quecksilberoxydullösung mit Salzsäure fällt und dann die ganze Flüssigkeit nebst dem Niederschlag nochmals mit so viel Salzsäure, als zur Bildung des Niederschlages nothwendig war, erhitzt, bis sich alles aufgelöst hat, und diese Lösung, oder die Lösung des Quecksilberoxydes in Salzsäure zur Krystallisation verdunstet. Im letzten Fall findet einfach ein Austausch der Bestandtheile statt, denn

$$HgO + ClH = HgCl + HO;$$

im ersteren Fall hingegen wird fürerst durch das Chlor der Salzsäure Quecksilberchlorür unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Salpetersäure niedergeschlagen, denn

$$Hg_2O, NO_5 + ClH + xAq = Hg_2Cl + HO + NO_5 + xAq.,$$

das Quecksilberchlorür aber durch das beim Vermischen mit frischer Salzsäure wegen der vorhandenen freien Salpetersäure abgeschiedene Chlor in Quecksilberchlorid verwandelt;

$$3Hg_2Cl + 3ClH + NO_5 + xAq = 6HgCl + 3HO + NO_2 + xAq.$$

Die Prüfung des Quecksilberchlorides geht aus seiner Darstellung und seinen Eigenschaften hervor; enthält es feuerbeständige Stoffe, so findet man diese durch das Verflüchtigen, Quecksilberchlorür durch dessen Unlöslichkeit in Weingeist, schwefelsaure Salze durch den mit Barytsalzen in der wässerigen Lösung entstehenden Niederschlag.

Das durch Sublimation gewonnene Quecksilberchlorid bildet eine weisse, halbdurchsichtige, krystallinische Masse mit rechtwinkeligem Oktaëder, das vorsichtig eingedampfte aber farblose Krystall mit vierseitiger Säule zur Grundform. Es ist von 5,42 spec. Gewicht, in der Hitze schmelzbar und bei höherer Temperatur vollständig flüchtig, hat keinen Geruch, aber einen sehr scharfen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0364-3

metallischen Geschmack, ist ungemein giftig und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether; aus diesen Lösungen wird es durch Eiweiss vollständig gefällt (wesshalb dieses als Gegenmittel bei Vergiftungen damit benutzt wird) und durch die Einwirkung des Sonnenlichtes theilweise zersetzt. Es verbindet sich mit Chloralkalimetallen und mit Quecksilberoxyd, mit letzterem zu Quecksilberoxychlorid, und wird durch Schwefelsäure nur zum geringen Theil zersetzt.

Das Quecksilberchlorid, welches gewöhnlich noch unter dem alten Namen *Mercurius sublimatus corrosivus*, ätzendes Quecksilbersublimat, verordnet wird, ist ein sehr häufig innerlich und äusserlich in Anwendung kommendes Heilmittel. Seine mit Salmiak vermischte wässerige Lösung ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Aqua phagadaenica decolor* oder *Liquor mercurialis* aufgenommen und wird durch Lösen von sechszehn Gran Quecksilberchlorides und einer Drachme gereinigten Salmiaks in vier Pfund destillirten Wassers dargestellt. Ausserdem benutzt man es zur Darstellung des Quecksilberchlorürs und anderer Quecksilberpräparate, zum Aetzen in Stahl, früher zur Scheidung des Goldes vom Silber, in der Kattundruckerei, gegen Holzschwamm und Trockenfäule, zum Vertilgen oder Abhalten von Insekten an ausgestopften Thieren u. s. w.

Quecksilberchlorür.

Chloruretum Hydrargyri . $Hg_2Cl = 235{,}5$.

Das Quecksilberchlorür findet sich natürlich als Quecksilberhornerz und bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilber auf wenig Chlorgas oder auf Quecksilberchlorid in der Hitze und bei der Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes durch Salzsäure oder ein lösliches Chlormetall.

Diese Chlorverbindung des Quecksilbers ist von der Oestreich. u. Preuss. Pharmakopöe als *Hydrargyrum chloratum mite* aufgenommen worden und kann nach ersterer aus Fabriken bezogen werden; nach letzterer wird es auf folgende Weise dargestellt. Zwölf Unzen ätzenden Quecksilbersublimates werden in einem gläsernen oder steinernen Mörser mit Vorsicht und unter öfterem Auftröpfeln von einigen Tropfen Weingeists (wodurch das Stäuben vermieden werden soll) zu einem feinen Pulver zerrieben und mit neun Unzen gereinigten Quecksilbers so innigst vermischt, dass keine Quecksilberkügelchen wahrnehmbar sind. Dieses Gemische bringt man in vier kleine Glasflaschen, die davon nur zu $^1/_3$ angefüllt werden sollen, oder in einen länglichen Glaskolben, bedeckt die Oeffnungen mit Kreidestöpseln und unterwirft sie dann im Sandbad, anfangs bei gemässigtem, später bei stärkerem Feuer der Sublimationshitze. Das erhaltene Sublimat wird zerrieben, vom Neuen sublimirt, hierauf in ein höchst feines Pulver verwandelt, dieses mit kaltem destillirtem Wasser zur Entfernung des etwa vorhandenen Quecksilbersublimates ausgewaschen, getrocknet und an einem dunklen Ort aufbewahrt.

Beim Zusammenreiben des Quecksilberchlorides mit Quecksilber findet schon theilweise die Bildung von Quecksilberchlorür statt, wesshalb auch letzteres sehr leicht getödtet, d. h. als Metall für das Auge unwahrnehmbar gemacht wird. Bei sehr reinem Quecksilber findet sogar durch das Reiben mit

Quecksilberchlorid eine vollständige Bildung des ersteren statt und man erhält nach und nach ein schwach graulich weisses Pulver, welches gar nicht der Sublimation unterworfen, sondern nur abgeschlemmt zu werden braucht. Da jedoch die Sublimation vorgeschrieben ist, so umgehe man sie nicht und erleichtere nach Beendigung derselben das Ablösen des Sublimates durch Betupfen der heissen äusseren, mit ihm in Berührung befindlichen Glaswand mit einem genässten Schwamm, wodurch das Glas springt und sich beim Erkalten leicht ablösen lässt. Die wiederholte Sublimation ist ganz unnöthig, sogar nachtheilig, weil sich etwas Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid und Quecksilber zersetzt. Die Behandlung des Quecksilberchlorürs mit destillirtem Wasser muss sehr sorgfältig ausgeführt werden, um jede Spur von Quecksilberchlorid zu entfernen; man muss jenes in einem Porzellanmörser mit Wasser unter dem stärksten Druck zu einem höcht feinen Pulver zerreiben und es dann abschlämmen, wobei sich schon alles vorhandene Chlorid löst und durch Auswaschen aus dem Pulver beseitigt ist, wenn eine Probe des Waschwassers keine Veränderung durch Schwefelwasserstoff erleidet.

Um das lästige Zerreiben des Quecksilberchlorürs zu vermeiden, hat man auch besondere Vorrichtungen ersonnen, in welchen der Dampf des Quecksilberchlorürs entweder durch gleichzeitig zuströmende Wasserdämpfe oder durch eingeblasene atmosphärische Luft bestimmt wird, sich als ein höchst feiner Staub zu verdichten. Diese Vorrichtungen haben sich aber bis jetzt, wenigstens im Kleinen, noch nicht so bewährt, dass man jedesmal auf ein sicheres Resultat rechnen könnte, und wir können sie daher füglich übergehen.

Die Gewinnung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege ist weit einfacher, aber kostspieliger, als die auf trocknem Wege. Man verwendet hierzu am zweckmässigsten die mit den S. 345 angegebenen Vorsichtsmassregeln dargestellte salpetersaure Quecksilberoxydullösung und verfährt dabei so, dass man diese nicht durch Salzsäure fällt, sondern in viel mit Wasser vermischte und in eine drehende Bewegung gesetzte Salzsäure tröpfeln lässt; ist alles zersetzt, so überlässt man die Flüssigkeit der Ruhe, giesst sie nach der Klärung ab und wäscht den Niederschlag einige Male mit destillirtem Wasser ab, worauf man ihn auf ein Leinentuch bringt und so oft mit destillirtem Wasser übergiesst, bis dieses nicht mehr blaues Lackmuspapier röthet, endlich das Tuch zusammenschlägt, seinen Inhalt einem Druck in der Presse zwischen Holzplatten unterwirft, trocknet und zerreibt. Obgleich das so erhaltene Präparat nichts Anderes als Quecksilberchlorür ist, so darf es doch dem durch Sublimation gewonnenen ohne ausdrückliche Verordnung nicht substituirt werden, weil es wegen seiner ursprünglichen feinen Beschaffenheit jedenfalls weit energischer wirkt.

Was die Prüfung des Quecksilberchlorürs betrifft, so kann man bei dem selbst bereiteten, wenn alles gehörig ausgeführt war, sicher sein, mit einem reinen Präparat zu thun zu haben. Sollte jedoch etwas freies Quecksilber vorhanden sein, was sich schon durch die graue Farbe kund giebt, so muss es nochmals der Sublimation unterworfen und gewaschen werden. Sonst prüft man auf Quecksilberchlorid durch Weingeist, der Nichts lösen darf. Das auf nassem Wege dargestellte Chlorür kann, wenn Kochsalz zur Fällung verwendet wurde, das eine Art Verbindung von schwerlöslicher Beschaffenheit mit dem Chlorür eingeht, von diesem oder salpetersaures Natron enthalten, die bei der Verflüchtigung, wodurch auch überhaupt andere feuerbeständige Beimengungen ermittelt werden, zurückbleiben; ein Rückhalt von basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul veranlasst beim Erhitzen in einer Glasröhre die Entwicklung von Salpetrigsäure in den bekannten rothen Dämpfen.

Das in der Natur als Quecksilberhornerz vorkommende Quecksilberchlorür ist in kleinen quadratischen Oktaëdern krystallisirt;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0366-4

das durch Sublimation dargestellte bildet durchschimmernde oder hornartige (desshalb auch Hornquecksilber benannt), diamantglänzende, strahlig krystallinische, schwach graulich weisse, auf dem Striche schwefelgelbe, beim Stossen im Dunkeln phosphorescirende Massen von 7,7 spec. Gewicht und giebt ein weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche; das in Wasserdampf verdichtete oder durch Fällung gewonnene Quecksilberchlorür stellt ein rein weisses Pulver dar. Es ist geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, wird am Licht grau und ist vollständig, aber unter etwas Zersetzung flüchtig; durch Berührung mit Chloralkalimetallen zerfällt es in Quecksilber und Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Chlormetallen.

Das Quecksilberchlorür, welches gewöhnlich als *Mercurius dulcis* oder *Calomel*, versüsstes Quecksilber oder Kalomel, verordnet wird, dient nur als innerliches Heilmittel, wobei Alkalien, Erden, Säuren und saure oder basische Salze vermieden werden müssen (bei der irrationellen, aber durch den Gebrauch sanctionirten Verordnung mit Goldschwefel und Zucker als sogen. *Pulvis Plumeri* erzeugt sich sehr bald Antimonchlorür [und aus diesem Antimonoxyd] und Schwefelquecksilber).

Quecksilberchlorür-Amid.

Chloruretum Hydrargyri amidatum . $Hg_2Cl, NH_2 = 251{,}5$.

Dieses von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe unter der ganz falschen Bezeichnung *Hydrargyrum bichloratum ammoniatum* oder *Hydrargyrum amidato-bichloratum* aufgeführte Präparat ist der *Mercurius praecipitatus albus*, weisser Quecksilberniederschlag oder weisses Präcipitat, der älteren Pharmakopöen.

Nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe stellt man dieses Präparat dadurch dar, dass man acht Unzen Quecksilberchlorides in zwölf (nach der ersteren Pharmakopöe in vierzehn) Pfund warmen destillirten Wassers löst und in die filtrirte Lösung nach dem Erkalten unter Umrühren ein Pfund oder so viel Ammoniakflüssigkeit giesst, als zur vollständigen Fällung nothwendig ist; der gebildete Niederschlag wird auf ein Leinenfilter zum Abtröpfeln gebracht und mit destillirtem Wasser, dem eine kleine Menge Ammoniakflüssigkeit zugesetzt worden ist (nach der Oestreich. Pharmakopöe nur mit einer geringen Quantität reinen destillirten Wassers) abgewaschen, ausgepresst, an einem dunkeln Ort bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in wohl verschlossenen, gegen das Licht geschützten Gläsern vorsichtig aufbewahrt.

Der Vorgang bei der Bildung des weissen Präcipitates ist folgender: wenn Quecksilberchlorid mit gleichen Antheilen von Ammoniak in Berührung kommt, so wird ein Antheil desselben so zersetzt, dass es $^1/_3$ seines Wasserstoffs verliert, welcher sich mit dem anderen Antheil Ammoniak und mit der Hälfte des Chlors aus dem Quecksilberchlorid zu Chlorammonium, dagegen das theilweise entwasserstoffte Ammoniak (als Amid) mit dem gebildeten Quecksilberchlorür verbindet;

$$2\,HgCl + 2\,NH_3 + x\,Aq = Hg_2Cl, NH_2 + NH_4Cl + x\,Aq.$$

Das gebildete Chlorammonium (der Salmiak) bleibt in Lösung und muss durch Waschen entfernt werden; man darf jedoch, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe vorschreibt, das Waschen nicht zu lange fortsetzen, weil sonst der Niederschlag (wahrscheinlich in Folge von Wasserzersetzung und Bildung von Quecksilberoxydul und Ammoniak) eine gelbliche Farbe erhält.

Nach den älteren Vorschriften wurde dieses Präparat auf die Weise dargestellt, dass man eine gemischte Lösung von gleichen Gewichtstheilen Quecksilberchlorides und Salmiaks durch kohlensaure Natronlösung fällte. Hierbei entsteht fürerst aus dem Salmiak durch die Einwirkung von kohlensaurem Natron Chlornatrium und kohlensaures Ammoniak;

$$NH_4Cl + NaO, CO_2 + x\,Aq = NaCl + NH_4O, CO_2 + x\,Aq.$$

Das kohlensaure Ammoniak wirkt nun auf das Quecksilberchlorid genau wie das reine Ammoniak, nur dass dabei seine Kohlensäure abgeschieden wird und desshalb bei der Fällung des weissen Präcipitates nach dieser Methode ein Aufbrausen stattfindet.

Die Prüfung dieses Präparates geschieht auf feuerbeständige Stoffe durch die Verflüchtigung, auf Salmiak in dem wässerigen Auszug mit salpetersaurem Silberoxyd und durch Berücksichtigung seiner Eigenschaften.

Der weisse Quecksilberniederschlag ist ein blendend weisses Pulver, das beim vorsichtigen Erhitzen Stickstoffgas, Ammoniakgas und Quecksilberchlorür giebt, keinen Geruch, aber einen scharf metallischen Geschmack besitzt, nicht in Wasser, leicht in Salzsäure löslich ist und mit Kali zusammengerieben Quecksilberoxyd und Ammoniak giebt, was durch $Hg_2Cl, NH_2 + KO, HO = 2\,HgO + KCl + NH_3$ versinnlicht wird.

Man benutzt das weisse Präcipitat nur mit Fett vermischt als *Unguentum Hydrargyri album* zum äusserlichen Gebrauch.

Quecksilber und Brom.

Das Quecksilber verbindet sich unmittelbar mit Brom und bildet mit diesem, je nachdem es in geringer oder grosser Menge vorhanden ist, Quecksilberbromür (Hg_2Br) oder Quecksilberbromid ($HgBr$). Diese sind flüchtiger Beschaffenheit und verhalten sich gegen die Lösungsmittel wie die entsprechenden Chlorverbindungen, mit denen sie auch vollkommene Analogie haben. Sie sind als Heilmittel vorgeschlagen worden und können dann den Chlorverbindungen entsprechend das Bromid aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit $^5/_4$ Bromkalium und das Bromür aus Quecksilber mit $^9/_5$ Quecksilberbromid durch Sublimation gewonnen werden.

Quecksilber und Iod.

Auf ganz analoge Weise wie die Chlor- und Bromverbindungen des Quecksilbers bilden sich auch zwei Iodverbindungen

desselben, ein Quecksilberiodür (Hg_2I) und ein Quecksilberiodid (HgI); beide Verbindungen sind in der neueren Zeit als wichtige Heilmittel in Anwendung gekommen, werden aber, zum Theil durch ihre abweichenden Eigenschaften bedingt, auf eine von den Chlor- und Bromverbindungen verschiedene Weise dargestellt.

Quecksilberiodür.

Ioduretum Hydrargyri . $Hg_2I = 327{,}0$.

Das Quecksilberiodür ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe unter der Bezeichnung *Hydrargyrum iodatum flavum*, gelbes Iodquecksilber, aufgeführt und wird nach gleichlautenden Vorschriften dargestellt.

Man nimmt eine Unze rectificirten oder gereinigten Quecksilbers und fünf Drachmen Iodes und reibt beide in einem steinernen oder gläsernen Mörser unter Besprengung mit einigen Tropfen höchst rectificirten Weingeists zusammen, bis alles Quecksilber verschwunden ist und das Gemenge eine grünlichgelbe Farbe erlangt hat. Man trocknet dann an einem lauwarmen Ort und bewahrt das erhaltene Pulver in geschwärzten Gläsern verschlossen und äusserst sorgfältig auf.

Für die Bildung des Quecksilberiodürs ist weiter nichts zu erwähnen, als dass es unter den gegebenen Verhältnissen entsteht; aber selbst bei der vorsichtigsten Arbeit erzeugt sich etwas Quecksilberiodid, das nach Vorschrift dem Iodür beigemengt bleibt, wenn es aber verlangt werden sollte, durch kochenden Weingeist entfernt werden könnte. Man darf auch nicht zu grosse Massen dieses Präparates, z. B. nicht mehr als ein halb Pfund in Arbeit nehmen, weil sonst nicht allein eine Verflüchtigung von Iod, sondern auch eine so heftige Reaction entsteht, dass eine Explosion eintreten kann.

Die früher gebräuchliche Methode, das Quecksilberiodür durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mittels Iodkalium in deren wässerigen Lösungen darzustellen, ist verwerflich, indem die salpetersaure Quecksilberoxydullösung unzersetzt nur durch einen Zusatz von Salpetersäure darzustellen ist, diese aber auf einen Theil des gebildeten Quecksilberiodürs zersetzend wirkt und Quecksilberiodid entsteht.

Das Quecksilberiodür ist ein schmutzig grünes, durch Zersetzung am Licht dunkelgrünes und zuletzt schwarz werdendes Pulver; es ist von 7,64 spec. Gewicht und nicht in Wasser und Weingeist löslich, wird beim Erhitzen und Sublimiren nicht unzersetzt verflüchtigt, sondern zerfällt in Quecksilberiodid und Quecksilber, und erleidet eine gleiche Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure, Salmiak, Kochsalz und Iodverbindungen.

Die Prüfung dieses nur als innerliches Heilmittel in Anwendung kommenden Präparates ergiebt sich aus seinen Eigenschaften; es darf namentlich an Weingeist nur wenig abgeben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0369-4

Quecksilberiodid.

Iodetum Hydrargyri . $HgI = 227{,}0$.

Das Quecksilberiodid ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Hydrargyrum biiodatum rubrum*, rothes Iodquecksilber, aufgeführt. Es findet sich natürlich und bildet sich bei der Einwirkung von viel Iod auf Quecksilber, bei den verschiedenen Zersetzungen des Quecksilberiodürs und bei der Vermischung einer Quecksilberoxyd- oder der Quecksilberchloridlösung mit Iodalkalimetallen.

Man stellt das Quecksilberiodid nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf folgende Weise dar. Eine Unze Quecksilberchlorides wird in achtzehn (nach der Oestreich. Pharmakopöe in sechszehn) Unzen warmen destillirten Wassers gelöst und das Filtrat mit einer filtrirten Lösung von zehn Drachmen Iodkaliums in vier Unzen destillirten Wassers vermischt, der gebildete Niederschlag mit destillirtem Wasser auf einem Filter gehörig ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, zerrieben und mit der grössten Sorgfalt aufbewahrt.

Bei der Vermischung der Lösungen von Quecksilberchlorid und Iodkalium findet ein einfacher Umtausch der Bestandtheile statt; es entsteht einerseits sehr leicht lösliches Chlorkalium und in Wasser fast unlösliches Quecksilberiodid:

$$HgCl + KI + x\,Aq = KCl + HgI + x\,Aq.$$

Es hat die Gewinnung dieses Präparates fast gar keine Schwierigkeiten; man hat nur darauf zu sehen, dass die Lösungen kalt mit einander vermischt werden, weil warmes Wasser mehr Quecksilberiodid löst als kaltes Wasser, und der gelöste Theil beim Erkalten der Flüssigkeit über dem Niederschlag sich an diesem in Krystallen absetzt; ferner darf das Auswaschen nicht mit zu grossen Mengen Wassers geschehen, sondern es muss der Niederschlag immer nur schwach damit befeuchtet werden und zuvor jedesmal gehörig abgetröpfelt sein.

Statt des Iodkaliums kann man auch Eiseniodid zur Fällung des Quecksilberchlorides anwenden und das Präparat auch unmittelbar aus Quecksilber und Iod zusammengesetzt werden, wenn man 10 Th. des ersteren mit $12\frac{1}{2}$ bis 13 Th. des letzteren unter Besprengung mit etwas Weingeist zusammenreibt, wobei sich schon Quecksilberiodid, wenn auch nicht von so schöner Farbe bildet. Hierbei findet oft eine Wärmeentwicklung statt, wodurch etwas Iod verflüchtigt werden kann. Wenn man das so gebildete Quecksilberiodid aber der Sublimation unterwirft, so wird es mit dem prächtigsten Farbenglanz erhalten. Auch durch Zersetzung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberchlorid mit Iodwasserstoffsäure kann Quecksilberiodid gewonnen werden, indem sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Sauerstoff oder dem Chlor verbindet und Schwefelsäure abgeschieden oder Salzsäure gebildet wird;

$$HgO, SO_3 + IH + x\,Aq = HgI + HO + SO_3 + x\,Aq. \text{ und}$$
$$HgCl + IH + x\,Aq = HgI + ClH + x\,Aq.$$

Diese Methoden sind aber wegen der vorhergehenden Darstellung von Iodwasserstoffsäure kostspieliger als die übrigen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0370-6

Die Prüfung des Quecksilberiodides ergiebt sich aus seinen Eigenschaften, besonders aus seiner Löslichkeit in Weingeist.

Das Quecksilberiodid stellt durch Fällung erhalten ein scharlachrothes Pulver dar, ist stark abfärbend, von 6,32 spec. Gew., leicht zu einer dunkel bernsteingelben Flüssigkeit schmelzbar, vollkommen flüchtig und in gelben Nadeln oder zu einer gelben festen Masse sublimirbar, welche nach und nach oder beim Berühren mit einem rauhen Körper sogleich wieder purpurroth wird und dabei eine Abänderung der krystallischen Form erleidet. Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, so wie in Chlorwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure und den Lösungen von Chlor-, Brom- und Iodmetallen, aber mehr bei erhöhter als in gewöhnlicher Temperatur, und lässt sich mit Salmiaklösung umkrystallisiren.

Das Quecksilberiodid wird nicht allein als innerliches Heilmittel, sondern auch, aber nur in der Wassermalerei, statt des Zinnobers als Farbe und in der Kattundruckerei benutzt.

Quecksilber und Schwefel.

Das Quecksilber verbindet sich unmittelbar bei erhöhter, zum Theil auch beim lange fortgesetzten Reiben in gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel zu Quecksilbersulphid (HgS); durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht Quecksilbersulphür (Hg_2S) als ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Quecksilbersulphid zerfällt.

Quecksilbersulphid.

Sulphidum Hydrargyri . HgS = 116,0.

Das Quecksilbersulphid ist, wie es durch Schmelzen von Quecksilber mit Schwefel erzeugt wird, schwarz und behält diese Farbe beim Schmelzen oder Reiben; durch Sublimation aber oder durch Lösung in einer geeigneten Flüssigkeit geht es ohne quantitative Veränderung seiner Bestandtheile in eine rothe Modification über. Beide Arten des Quecksilbersulphides sind officinell.

a. Schwarzes Schwefelquecksilber.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

Ein Gemenge von schwarzem Schwefelquecksilber mit freiem Schwefel (und Quecksilber) bildet das genannte Präparat der Of-

ficinen, das auch unter dem Namen *Aethiops mineralis*, Mineralmohr, verschrieben wird.

Das Präparat wird nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man gleiche Theile rectificirten oder gereinigten Quecksilbers und gewaschener Schwefelblumen unter öfterer Befeuchtung mit etwas Wasser (und nach der Preuss. Pharmakopöe bei mässiger Wärme) in einem steinernen oder gläsernen Mörser so lange mit einander reibt, bis nach der Oestreich. Pharmakopöe alle metallische Kügelchen vollständig verschwunden sind oder nach der Preuss. Pharmakopöe durch Salpetersäure kein Quecksilber mehr gelöst wird.

Früherhin stellte man auch dieses Präparat als *Aethiops mineralis per fusionem* durch Schmelzen des Schwefels mit Quecksilber dar, wodurch zwar die Arbeit erleichtert, aber auch ein anderer Körper erzeugt wird, indem nach der jetzigen Vorschrift doch stets eine Quantität Quecksilbers ungebunden bleibt und nur mechanisch vertheilt wird, wesshalb die Prüfung nach der Preuss. Pharmakopöe mit Salpetersäure eine unzuverlässige ist oder die Wärme beim Reiben sehr gesteigert werden muss.

Das Tödten des Quecksilbers, d. h. die Verschwindung seines metallischen Glanzes in Folge der höchst feinen Vertheilung ist eine sehr zeitraubende Arbeit und kann an Sägemühlen oder anderen Maschinen, wo eine stete Hin- und Herbewegung stattfindet, ausgeführt werden, indem man das Gemenge von Quecksilber und Schwefel in verschlossene starke Gefässe giebt. Die Zusätze, durch welche eine schnellere Tödtung des Quecksilbers veranlasst wird, wie Schwefelammonium oder Ammoniak, sind, wie eine zu hohe Erwärmung, nicht zulässig.

Die Prüfung des Präparates geht aus seiner Darstellung hervor; es muss sich in der Hitze vollständig als Schwefel und Zinnober verflüchtigen.

Das schwarze Schwefelquecksilber bildet ein rein schwarzes, geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen durchaus flüchtig und in Kalilauge vollständig löslich ist.

Der Mineralmohr wird nur als innerliches Heilmittel angewendet. Früherhin war unter dem Namen *Pulvis hypnoticus s. narcoticus Krieli* ein Quecksilbersulphid als Heilmittel im Gebrauch, welches durch Zersetzung einer Quecksilberchloridlösung mit Schwefelwasserstoff, wobei ebenfalls die schwarze Modification erzeugt wird, dargestellt wurde.

b. Rothes Schwefelquecksilber.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum.

Das rothe Schwefelquecksilber findet sich natürlich als Zinnober, *Cinnabaris*, und bildet sich aus der schwarzen Modification durch Sublimation oder durch Behandlung mit Schwefelalkalimetallen. Nur selten ist der natürliche Zinnober so rein, dass er verwendet werden kann, man stellt ihn vielmehr künstlich in Fabriken dar und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten auch die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Präparates.

Man gewinnt den Zinnober im Grossen auf trocknem und auf nassem

Wege. Im ersteren Fall werden 42 Th. Quecksilbers und 8 Th. Schwefels in Fässern mit vorspringenden Leisten in drehende Bewegung versetzt, bis sich das Gemenge in ein kaffeebraunes Pulver verwandelt hat, das in eisernen Kolben anfangs mit eisernen und, wenn die unter Explosion vor sich gehende Verbindung stattgefunden hat, dann mit irdenen Helmen der Sublimation unterworfen wird. Das Sublimat wird mit einem Pinsel gereinigt und entweder als Stückzinnober in den Handel gebracht oder mit Wasser gemahlen, der gebildete Brei mit kalter oder heisser Pottaschenlösung übergossen und dann mit heissem, später mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Schüsseln gebracht, getrocknet und zerrieben.

Wenn man in einem am Boden flachen glasürten Irdentopf 1 Th. Schwefels über glühenden Kohlen schmilzt, in kleinen Quantitäten $6^1/_3$ Th. erwärmten Quecksilbers zusetzt, das Gemische unter Umrühren so lange erhitzt, bis es sich mit Geprassel entzündet, dann sogleich zudeckt, erkalten lässt, die schwarze Masse zerreibt und auf Art des Quecksilberchlorürs (s. S. 353) der Sublimation unterwirft, erhält man ebenfalls Zinnober (über die Gewinnung aus Quecksilberchlorid und Schwefelantimon s. S. 310).

Auf nassem Wege wird der Zinnober von dem prächtigsten Farbenton erhalten, wenn man ein in drehbaren Fässern bewirktes inniges Gemenge von 300 Th. Quecksilbers mit 114 Th. Schwefels unter fortwährendem Umrühren in einer Porzellanschale mit einer Lösung von 75 Th. Kalihydrats in 400 Th. Wassers übergiesst, hierauf anfangs unter beständigem, späterhin nur zeitweiligem Umrühren mit einem flachen Pistill bis auf + 45° erwärmt und hierbei die Temperatur unter Ersatz des verdunstenden Wassers mehrere Stunden erhält; das Pulver wird dabei anfangs schmutzig braunroth, aber mit der Zeit und mitunter sogar sehr schnell roth und erhält endlich den höchsten Glanz, worauf man es noch einige Stunden mit der Flüssigkeit bei einer niedrigeren Temperatur digerirt, auswäscht und von dem ungebundenen Quecksilber durch Schlemmen trennt. Schneller bildet sich der Zinnober, wenn man in einer concentrirten Lösung von Fünffach-Schwefelkalium Quecksilber unter beständigem Reiben so lange gelinde erhitzt, bis sich ein dunkelrothes Pulver gebildet hat, das nach dem Abgiessen der Lauge mit einer verdünnten Aetzkalilösung einige Zeit bei 50° digerirt wird bis es brennend roth erscheint, worauf es ausgewaschen und getrocknet wird.

Die Affinität des Quecksilbers zum Schwefel ist so gross, dass es denselben aus einer noch nicht zum Sieden erhitzten überschwefelten Schwefelalkalimetalllösung, die im ersten Fall durch das Kochen des Gemenges von Quecksilber mit überschüssigem Schwefel mit Kalilauge erzeugt, im letzten Fall fertig gegeben wird, anzieht und sich hierbei in rothes Schwefelquecksilber verwandelt.

Die Prüfung des käuflichen gemahlenen Zinnobers auf absichtliche Verfälschungen, wie Mennige, Eisenoxyd, Ziegelmehl und andere erdige Beimengungen, geschieht durch die Verflüchtigung.

Der natürliche Zinnober findet sich zum Theil in durchscheinenden, cochenillrothen, rhomboëdrischen Krystallen, zum Theil in krystallinischen Massen und Anflügen, zum Theil eingesprengt. Das künstlich erzeugte rothe Quecksilbersulphid stellt dunkel cochenill- oder hell braunrothe, strahlig-krystallinische Massen dar, die beim Zerreiben ein scharlachrothes Pulver geben; das auf nassem Wege bereitete besitzt eine feurige, tiefrothe Farbe. Es ist von 8,124 spec. Gewicht, ohne Geruch und Geschmack, nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0373-3

giftig, vollständig flüchtig, nicht in Wasser, Weingeit, wässerigen Säuren und Alkalien löslich und wird durch Königswasser oder rauchende Salpetersäure unter Zersetzung und Oxydation gelöst.

Der Zinnober wird in der Medicin nur selten noch als Heilmittel angewendet; er dient vorzüglich als sehr geschätzte Malerfarbe und als tingirendes Material für Siegellack, rothe Druckfarbe u. s. w. und der natürliche zur Gewinnung von Quecksilber.

Quecksilber und Selen.

Das Quecksilber verhält sich gegen das Selen wie gegen Schwefel und kann damit ein Quecksilberselenür (Hg_2Se) und ein Quecksilberselenid (HgSe) bilden. Keine dieser Verbindungen ist officinell, aber ein Selenquecksilberzinkerz und ein Selenquecksilberbleierz finden sich im Mineralreich.

Quecksilber und Antimon.

Das Quecksilber vereinigt sich in der Wärme mit Antimon zu Antimonquecksilber, was zwar kein pharmaceutisches Interesse hat, aber als die Grundlage von einem gemischten Präparat betrachtet werden kann, was früherhin den Namen *Aethiops antimonialis* führte und jetzt von der Oestreich. Pharmakopöe als *Hydrargyrum stibiato-sulphuratum*, von der Preuss. Pharmakopöe als *Hydrargyrum et Stibium sulphurata* aufgeführt und nach den gleichlautenden Vorschriften aus gleichen Theilen Schwefelantimons und schwarzen Schwefelquecksilbers zusammengesetzt wird. Es ist ein grauschwarzes Pulver, das keinen Geschmack besitzt und beim Erhitzen in sich sublimirenden Schwefel und Zinnober und zurückbleibendes Schwefelantimon zerfällt.

Dieses zum innerlichen Gebrauch dienende Präparat darf weder Schwefelantimonkrystalle noch Quecksilberkügelchen zeigen.

Quecksilber und Metalle.

Das Quecksilber verbindet sich zum Theil leicht und meist unmittelbar mit den übrigen Metallen und bildet mit ihnen die sog. Amalgame, von denen die mit den erörterten Metallen folgende Eigenschaften und Anwendungen haben. Zinnamalgam ist zum Theil krystallisirbar und dient für sich als Spiegelbelegung und mit anderen Amalgamen zu verschiedenen Zwecken (verg. Wismuth-, Blei- und Zinkamalgam). Goldamal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0374-9
DFG

gam ist krystallisirbar oder stellt dentritische Formen dar und dient zur Feuervergoldung; bildet sich auch bei der Goldscheidung in der Amalgamirarbeit oder durch Quecksilberchlorid. Platinamalgam wurde früher zur Bereitung von Platingefässen benutzt, indem das Platin beim Erhitzen des Amalgams mit einem gleichzeitigen Druck cohärent zurückbleibt; dient jetzt zum Ueberziehen des Kupfers, Silbers und Goldes mit Platin. Silberamalgam findet sich natürlich als Arquerit ($HgAg_6$) und Amalgam (Hg_2Ag und Hg_3Ag) und bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilber auf Silberverbindungen zum Theil in ausgezeichneten Krystallen; ist für die Silbergewinnung durch die Amalgamirarbeit von Wichtigkeit und dient auch zum Versilbern anderer Metalle auf trocknem Wege.

Wismuth.

Bismuthum . Bi = 207,0 oder 1337,50.

Dieses Metall, welches auch den Namen Aschblei, *Marcasita*, führt, findet sich nicht sehr häufig in der Natur und zwar gediegen, auch oxydirt und geschwefelt für sich oder mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Es wird im Grossen durch Aussaigern gewonnen.

Man gewinnt das Wismuth meist aus dem gewöhnlich mit Speiskobalt und Gestein vermengten gediegenen Wismuth, indem das möglichst sortirte Erz in haselnussgrossen Stücken in Saigerröhren, die in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen und mit der unteren Oeffnung in mit Kohlenpulver gefüllte eiserne Pfannen stossen, nach und nach von der Rothglühhitze an bis zu dem Punkt erhitzt werden, wo die Schmelzung des Metalles beginnt, welches nach der Pfanne unter den Kohlenstaub abläuft und dann umgeschmolzen wird. Früherhin erhielt man es als Nebenproduct beim Rösten der Kobalterze in der Asche abgelaufen (desshalb die Bezeichnung Aschblei) von mehr körniger Beschaffenheit; auch manche Kobaltspeise giebt beim Absaigern Wismuth.

Nach der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe wird das käufliche Wismuth verwendet, was gewöhnlich Blei und Arsen enthält, die man daran erkennt, dass die mit Salpetersäure gewonnene Lösung des Metalles nach der Zersetzung mit Wasser und Klärung durch Schwefelsäure weiss gefällt wird, und die mit Salzsäure gewonnene und durch Wasser zersetzte Lösung des Metalles nach dem Aufhellen und Verdampfen bis zur Hälfte im Marsh'schen Apparat auf Zink gegossen Arsenwasserstoff giebt. Uebrigens haben zwar diese Verunreinigungen für die Verwendung des Metalles zur Darstellung des basischen salpetersauren Salzes keine Bedeutung, jedoch verordnen die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für die Darstellung des salpetersauren Wismuthoxydhydrates eine Reinigung (vergl. unten).

Will man reines Wismuth darstellen, so muss man das basische salpetersaure Wismuthoxyd mit schwarzem Fluss vermengt in einem Tiegel stark erhitzen, wobei das Metall abgeschieden wird.

Das Wismuth ist röthlichweiss, stark glänzend, von krystallinisch-blättrigem Gefüge, auch in regelmässigen Oktaëdern und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0375-4

Würfeln krystallisirbar, von 9,799, nach anderen Angaben von 9,83 spec. Gewicht, sehr spröde und leicht pulverisirbar, schmilzt bei + 264° und dehnt sich beim Erstarren bedeutend aus, siedet bei schwacher Weissglühhitze und ist bei abgehaltener Luft in Blättchen sublimirbar.

Das Wismuth wird pharmaceutisch nur zur Darstellung einiger Präparate, ausserdem noch zur Bereitung einiger wichtigen Legirungen verwendet.

Wismuth und Sauerstoff.

Das reine Wismuth ist bei gewöhnlicher oder nicht bis zum Schmelzen gesteigerter Temperatur gegen Sauerstoff unveränderlich; wird es hingegen längere Zeit an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so verwandelt es sich in Wismuthsuboxyd (Bi_2O), das auch durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf salpetersaures Wismuthoxyd entsteht, grauschwarz und pulverig ist und beim Erhitzen an der Luft in Wismuthoxyd (Bi_2O_3) übergeht. Wird dieses als Hydrat in mässig verdünnter Kalilauge aufgerührt mit Chlorgas in Berührung gebracht, so bildet sich Wismuthsuperoxyd (BiO_2), das von brauner Farbe ist; wird das Hydrat hingegen in concentrirter Kalilauge aufgerührt mit Chlorgas behandelt, so erzeugt sich Wismuthsäure (Bi_2O_5), welche ebenfalls braun und als Hydrat roth ist.

Wismuthoxyd.

Bismuthum oxydatum . $Bi_2O_3 = 238{,}0$.

Das Wismuthoxyd findet sich im Mineralreich als Wismuthocker und bildet sich beim Erhitzen des Metalles bis zum Kochen an der atmosphärischen Luft mit bläulich weissem Licht und beim Lösen des Metalles in Salpetersäure und wird aus den Salzen durch Alkalien als ein Hydrat von weisser Farbe abgeschieden, das bei dem Sieden in Wasser sein Wasser entlässt und gelb wird. Das wasserfreie Oxyd ist pulverig, in der Hitze pomeranzengelb und schmelzbar, beim Erstarren wieder gelb und glasartig, bei starker Weissglühhitze flüchtig, ohne Geschmack und nicht in Wasser und Alkalien auflöslich. Hat keine Anwendung für sich.

Wismuthoxyd und Sauerstoffsäuren.

Von den concentrirteren Mineralsäuren wird das Wismuthoxyd gelöst; die Wismuthoxydsalze, *Salia bismuthica*, sind farblos, zum Theil krystallisirbar und in wenig Wasser löslich,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0376-0
DFG

zerfallen aber durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze, entlassen in der Hitze die Säure und geben mit Kohle und Soda vor dem Löthrohr erhitzt ein sprödes Metallkorn. Die wässerigen Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit reinen und kohlensauren Alkalien einen weissen unlöslichen, mit Ammoniak einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag und mit Kupfer oder Zink in Berührung gebracht metallisches Wismuth.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Bismuthum oxydatum nitricum . $Bi_2O_3, 3NO_5, 9HO = 481{,}0$.

Dieses aus der Lösung des Wismuthes in Salpetersäure beim Verdampfen krystallisirende Salz bildet vierseitige Prismen. Seine Lösung dient als Reagens auf Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle und als sog. Wismuthbeize mit Zinnsalz und Weinsäure in der Färberei, das feste Salz auch wie die Lösung zur Bereitung des folgenden Salzes.

Salpetersaures Wismuthoxydhydrat.

Bismuthum oxydatum hydrico-nitricum . $Bi_2O_3, 3NO_5 + Bi_2O_3, 6HO = 682{,}0$.

Diese Verbindung ist das von der Oestreich. Pharmakopöe als *Bismuthum subnitricum* und von der Preuss. Pharmakopöe als *Bismuthum hydricum-nitricum* aufgenommene, auch sonst unter dem Namen *Magisterium Bismuthi*, Wismuthweiss, bekannte Präparat.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe verfährt man auf folgende Weise: Ein Pfund gepulverten Wismuthes mit einer Unze gereinigten Salpeters vermischt wird in einem Tiegel eine Viertelstunde lang bei gelindem Feuer geschmolzen und dann in Wasser ausgegossen und das Metall von der Schlacke getrennt. Von dem so gereinigten und gröblich zerstossenen Wismuth werden zwei Unzen oder so viel sich löst nach und nach in einen Kolben gebracht, in welchem vier und eine halbe Unze concentrirter Salpetersäure befindlich ist, worauf schwach erwärmt wird. Die hell abgegossene Lösung wird mit zwölf Pfund destillirten Wassers vermischt und der gebildete Niederschlag mit einer geringen Quantität destillirten Wassers auf einem Filter ausgewaschen und bei gelinder Wärme an einem schattigen Ort getrocknet.

Nach der Preuss. Pharmakopöe schmilzt man sechszehn Unzen gepulverten Wismuthes mit zwei Unzen gereinigten kohlensauren Natrons und zwei Drachmen gereinigten Schwefels in einem Tiegel eine Stunde lang zusammen, nimmt nach dem Erkalten das Metall heraus und reinigt es sorgfältig von den Schlacken. Zwei Unzen des so gereinigten und gröblich zerstossenen Wismuthes werden allmälig in einem Kolben, welcher sechs Unzen Salpetersäure enthält, gebracht und man

fügt dann noch so viel dieser Säure zu, dass das Wismuth unter Mithülfe von Wärme gelöst wird. Die Lösung wird mit der Hälfte ihres Gewichtes destillirten Wassers vermischt, durch grob zerstossenes Glas filtrirt und (durch Verdunsten) zum Krystallisiren gebracht. Vier Unzen der erhaltenen Krystalle werden sorgfältig zerrieben und durch Reiben mit sechszehn Unzen destillirten Wassers gemischt. Dieses wässerige Gemische giesst man in sieben Pfund siedend heissen destillirten Wassers und rührt tüchtig um, worauf man den gebildeten Niederschlag mit Hülfe eines Filters sammelt, ihn nicht zu lange (mit destillirtem Wasser) auswäscht, bei Vermeidung aller Wärme trocknet und in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Behandlung des käuflichen Wismuthes mit Salpeter oder mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, aus dem in der Hitze ein Schwefelnatrium entsteht, hat zum Zweck, das in dem Metalle vorhandene Arsen entweder vollständig zu oxydiren und dann mit Kali zu verbinden, oder es in Schwefelarsen zu verwandeln, das sich mit dem Schwefelnatrium verbindet. Es hat sich durch Untersuchungen herausgestellt, dass auf erstere Weise, durch Schmelzen mit Salpeter, die Entfernung des Arsens vollständig gelingt, hingegen nach der zweiten, von der Preuss. Pharmakopöe aufgenommenen Weise mitunter gar kein Erfolg wahrnehmbar ist, wesshalb die erstere, von der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommene Methode vorzuziehen ist, besonders da hierdurch auch das vorhandene Schwefelwismuth und andere Metalle durch Oxydation entfernt werden. Ist das Arsen nicht vollständig aus dem Metall abgeschieden, so wird es beim Lösen desselben in Salpetersäure zu Arsenigsäure oder Arsensäure oxydirt, welche beim Vermischen der Lösung mit Wasser mit Wismuthoxyd verbunden ebenfalls niedergeschlagen werden und so das zu erzielende Präparat gefährlich für die innere Anwendung machen.

Der Vorgang der Lösung des Wismuthes in Salpetersäure ist dem anderer Metalle analog, nur dass hier wegen der Sauerstoffantheile im entstehenden Oxyd andere Verhältnisse stattfinden, wie folgende Formel zeigt:

$$2\,Bi + 4\,NO_5 + x\,Aq = Bi_2O_3, 3\,NO_5 + NO_2 + x\,Aq.$$

Man verwendet zu der Lösung eine nicht zu starke Salpetersäure, etwa von 1,2 spec. Gewicht, da in der concentrirtesten Säure gar keine, in einer Säure von 1,4 spec. Gewicht nur anfangs eine Oxydation stattfindet, wahrscheinlich dadurch bedingt, dass das entstehende Salz viel Krystallwasser in Anspruch nimmt oder dass das Wismuth, wie das Eisen, in concentrirter Säure einen mehr negativen Charakter erhält. Eine Filtration und Krystallisation der Lösung ist, weil im ersteren Fall das Präparat leicht schmutzig ausfällt, unpraktisch und, da das Krystallisiren keinen Vortheil gewährt, überflüssig. Da jedoch die Menge und die Temperatur des Wassers, durch welches die Fällung der salpetersauren Wismuthlösung oder des krystallisirten Salzes ausgeführt werden soll, einen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Präparates selbst ausüben, so muss bei der Darstellung desselben stets genau nach den betreffenden Vorschriften verfahren werden. Selbst das Auswaschen des Niederschlages mit Wasser führt eine Veränderung seiner Zusammensetzung herbei und es ist desshalb zweckmässig, bei jeder Darstellung stets mit derselben Quantität Wassers und auf einem gleichgestalteten Filter diese Operation vorzunehmen. Am zweckmässigsten hierfür ist, die Flüssigkeit nach stattgefundener Fällung 24 Stunden oder so lange stehen zu lassen, bis der Niederschlag vollständig zu Boden gefallen ist, nun $^3/_4$ der sauren Flüssigkeit abzugiessen und durch eine gleiche Quantität Wassers von + 50° C. zu ersetzen, das Ganze öfters umzurühren, dann der Ruhe zu überassen, wieder abzugiessen und nun den Niederschlag auf einem Filter so lange mit möglichst kaltem Wasser abzuwaschen, bis das Abtröpfelnde nur erst nach längerer Zeit Lack-

muspapier röthet und durch kohlensaures Natron bloss schwach getrübt wird.

Die von dem Niederschlag abgegossene saure Flüssigkeit enthält viel Wismuthoxyd gelöst, denn der Vorgang ist bei der einfachsten Zersetzungsweise der neutralen Wismuthlösung der, dass $^1/_3$ des vorhandenen Wismuthoxydes gelöst bleibt;

$$3\,(Bi_2O_3, 3\,NO_5) + 6 \text{ und } xAq = (Bi_2O_3, 3\,NO_5 + Bi_2O_3, 6\,HO) + Bi_2O_3, 6\,NO_5 + xAq.$$

Um nun dieses Wismuth wieder zu gewinnen, dampft man entweder die saure Flüssigkeit ein und verwendet sie im concentrirten Zustand, wenn die Verflüchtigung saurer Dämpfe beginnt, zur Lösung neuer Quantitäten von Wismuth, oder man fällt sie mit einem kohlensauren Alkali, selbst mit Aetzkalk, und schmilzt den getrockneten Niederschlag mit schwarzem Fluss zusammen, wobei das Metall reducirt und rein gewonnen wird.

Hat man das Präparat selbst genau nach der Vorschrift gemacht, so ist höchstens eine Prüfung auf Arsen vorzunehmen, indem man es mit Schwefelammonium digerirt und die nach einiger Zeit hell abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch etwa gelöstes Arsen als Schwefelarsen niedergeschlagen und weiter geprüft wird. Kohlensaure und schwefelsaure Salze, so wie Chlormetalle werden durch das Aufbrausen mit Salpetersäure und in der salpetersauren Lösung durch Baryt- und Silberoxydsalze, Bleisalze aber durch Schwefelsäure erkannt.

Das salpetersaure Wismuthoxydhydrat ist ein schneeweisses, schuppig-krystallinisches Pulver, welches sich am Licht grau färbt, nur wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich ist und durch einen Hauch von Schwefelwasserstoff gebräunt wird (wesshalb bei seiner Darstellung und dem Trocknen Orte gemieden werden müssen, wo sich, wenn auch nur Spuren von Schwefelwasserstoff entwickeln).

Es dient nur als innerliches Heilmittel und wird auch bei einigen chemischen Processen als flussbeförderndes Mittel verwendet. Seine Anwendung zum Schminken ist für die Haut nachtheilig und kann Veranlassung zu komischen Veränderungen der Gesichtsfarbe geben, wenn die geschminkte Person nach Schwefelbädern oder an Orte kommt, wo sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Phosphorsaures Wismuthoxyd

findet sich mit kieselsaurem Wismuthoxyd als Kieselwismuth ($15\,[Bi_2O_3, 2\,SiO_3] + 4\,Bi_2O_3, 3\,PO_5$) und hat, wie überhaupt die übrigen Wismuthoxydsalze, keine pharmaceutische Anwendung.

Wismuth und andere nichtmetallische Stoffe.

Das Wismuth kann sich, mit Ausnahme des Wasserstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffs, Bors und Kiesels, mit den übrigen nichtmetallischen Stoffen mittelbar und unmittelbar vereinigen. Die Verbindungen haben jedoch keine Wichtigkeit für die Pharmacie und wir erwähnen von ihnen nur das Wismuthchlorid (Bi_2Cl_3),

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0379-0

welches beim Erhitzen des Wismuthes mit Chlorgas oder Quecksilberchlorid als eine grauweisse, nicht krystallinische, schmelzbare und flüchtige Masse, beim Lösen von Wismuth in Salzsäure und Verdampfen in wasserhaltigen farblosen Säulen erhalten wird und beim Lösen in vielem Wasser in lösliches salzsaures Wismuthchlorid und unlösliches, blendendweisses Wismuthoxychlorid ($Bi_2Cl_3, 2Bi_2O_3, 3HO$) zerfällt, und das Wismuthsulphid (Bi_2S_3), welches sich natürlich als Wismuthglanz in geraden rhombischen, bleigrauen, metallglänzenden Säulen findet und künstlich erzeugt beim Erstarren um $^1/_4$ des Volumens sich ausdehnt. Das Wismuthoxychlorid wurde früher wie das gewöhnliche Wismuthweiss als Schminke benutzt.

Wismuth und Metalle.

Das Wismuth verbindet sich ziemlich leicht mit anderen Metallen; die entstehenden Legirungen haben meist einen weit niedrigeren Schmelzpunkt, als ihre Bestandtheile. Von den Wismuthlegirungen mit den bereits erörterten Metallen sind zu erwähnen: das Zinnwismuth als ein Bestandtheil der leicht flüssigen Metalle (vergl. Blei); Goldwismuth ist spröde und bei $^1/_{12}$ Wismuth grünlichgelb; Platinwismuth mit $^2/_3$ Wismuth ist eine spröde, leicht schmelzbare Legirung; Silberwismuth ist bei gleichen Theilen spröde, blättrig und in Farbe dem Wismuth ähnlich. Wismuthamalgam entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus Wismuth und Quecksilber und wird bei $^2/_3$ des letzteren nach und nach körnig-krystallinisch; mit Zinnamalgam entsteht daraus das sog. Musivsilber, *Argentum musivum*, welches zum Malen, Bedrucken und zur falschen Versilberung dient.

Blei.

Plumbum . Pb = 103,5 oder 1293,75.

Das Blei findet sich nur selten gediegen und auch nicht häufig oxydirt und dann entweder als indifferentes Oxyd oder als basisches und in diesem Fall mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure und anderen seltneren Säuren verbunden; auch findet es sich, aber ebenfalls nur selten mit Chlor und Selen, am häufigsten aber mit Schwefel und anderen Schwefelmetallen verbunden, aus welchen Erzen es auch im Grossen abgeschieden wird.

Die Gewinnung des Bleis geschieht auf verschiedene Weise. Bei der sog. Röstarbeit wird das zerkleinerte Bleierz bei einer nicht die Kirschrothglühhitze übersteigenden Temperatur geröstet, wobei der Schwefel theils verflüch-

tigt, theils oxydirt wird, zum Theil aber als eine niedrigere Schwefelungsstufe (Pb_2S) gebunden bleibt. Das hierbei sich bildende schwefelsaure Bleioxyd wird wieder durch Einschmelzen mit Kohle in Schwefelblei verwandelt und einer neuen Röstung unterworfen, hingegen das Halbschwefelblei (Pb_2S) weiter behandelt, indem man es mit Kohlen und Schlacken einschmilzt und die geschmolzene und abgelaufene Masse der Abkühlung überlässt, wobei sich drei Schichten, Schlacken, Einfach-Schwefelblei oder sog. Bleistein, der immer wieder zur Röstarbeit kommt, und metallisches Blei, bilden; dieses wird unter Kohlengestübbe umgeschmolzen, ausgegossen und stellt dann das Werkblei dar, welches bei einem gewissen Silbergehalt abgetrieben wird (s. S. 335).

Bei der Niederschlagsarbeit wird das ungeröstete Bleierz sogleich mit Eisen verschmolzen, wobei dieses den Schwefel anzieht, das gebildete Schwefeleisen aber auch etwas Schwefelblei aufnimmt und später auf Eisenvitriol verarbeitet wird, wobei sich zugleich schwefelsaures Bleioxyd erzeugt, das durch Einschmelzen der verwitterten und ausgelaugten Schlacke mit Kohle wieder in Bleistein verwandelt wird.

Die natürlichen Bleisalze finden sich nur an wenigen Orten in solcher Menge, dass sie auf Blei verarbeitet werden könnten. Da, wo es möglich ist, geschieht es einfach durch Ausschmelzen zwischen Coaks unter Schlacken.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Blei enthält stets fremde Metalle. Ist Silber in der Arbeit lohnender Menge vorhanden, so wird das Blei auf die S. 335 angegebene Weise abgetrieben, das erhaltene Oxydgemenge aber durch Kohle reducirt und gesaigert.

Rein erhält man das Blei nur aus salpetersaurem Bleioxyd, indem man dieses fürerst bis zur Zersetzung der Salpetersäure erhitzt und das zurückbleibende Oxyd mit Kohle einschmilzt. Soll es vollkommen frei von Kupfer und Silber sein, so wird das Blei im granulirten Zustand so oft mit Ammoniak digerirt, als dieses noch Kupfer löst, was sich durch die blaue Färbung der Flüssigkeit kund giebt, dann ausgewaschen, das Blei in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch eine Bleichloridlösung oder Salzsäure vom Silber getrennt, dann das Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende salpetersaure Bleioxyd auf die angegebene Weise zersetzt.

Das Blei hat eine bläulichgraue Farbe und auf der frischen Schnittfläche einen starken Metallglanz, ist in Oktaëdern krystallisirbar, weich, biegsam und ohne Klang, lässt sich zwar leicht auswalzen, aber nur schwierig zu Draht ziehen, knirscht nicht beim Biegen, färbt etwas ab, ist von 11,445 spec. Gewicht, schmilzt bei + 325° und lässt sich beim Abschluss der Luft in der Weissglühhitze verflüchtigen; es wirkt giftig.

Das Blei wird pharmaceutisch zur Darstellung von Bleipräparaten und von Gefässen für besondere Zwecke verwendet. In Fabriken benutzt man Pfannen, Kessel und Röhren von Blei für verschiedene Flüssigkeiten; seine Verwendung zu Brunnenröhren und Dachrinnen ist gefährlich und kostspielig, weil es sich etwas oxydirt und dann löst, wodurch das Wasser giftige Eigenschaften erhält und wegen seiner Biegsamkeit in dickeren Blechen verwendet werden muss, so wie es auch durch Oxydation oder die Bildung von Chlorblei nach und nach zerfressen wird. Bleigefässe sind für die gewöhnlichen säuerlichen und alkalischen Flüssigkeiten nicht brauchbar, da durch diese das Metall oxydirt und gelöst wird, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Eine Hauptanwendung hat das Blei bei der Silber- und Goldgewinnung

und zur Verfertigung von Bleikugeln und Schrot, so wie zur Darstellung gewisser nützlicher Legirungen.

Blei und Sauerstoff.

Das Blei bedeckt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grauen Haut und beim Erhitzen an der Luft mit einem grauen Pulver, Bleisuboxyd (Pb_2O), das rein durch Erhitzen des oxalsauren Bleioxydes bei Abschluss der Luft als ein sammetschwarzes Pulver erhalten wird. Jenes Bleisuboxyd, Bleiasche benannt, verwandelt sich bei stärkerer Erhitzung an der Luft in Bleioxyd (PbO), welches in einem Raum von atmosphärischer Luft stark erhitzt und abgekühlt eine höhere Oxydationsstufe, das Bleisuperoxydul (Pb_3O_4) giebt, das wiederum bei der Behandlung mit Essigsäure oder Salpetersäure unter Abgabe von Bleioxyd eine andere Oxydationsstufe, das Bleisuperoxyd (PbO_2) hinterlässt. Von diesen Oxyden sind besonders das zweite und dritte von pharmaceutischem Interesse.

Bleioxyd.

Plumbum oxydatum . $PbO = 111{,}5$.

Das Bleioxyd findet sich natürlich, aber stets mit Säuren verbunden; es bildet sich beim starken Erhitzen des Bleis an der Luft und hinterbleibt aus Bleioxydsalzen mit flüchtigen Säuren beim Glühen; es wird theils absichtlich durch Calcination von Blei oder als Nebenproduct beim Abtreiben des Silbers gewonnen.

Das Bleioxyd, welches wegen der Farbe auch gelbes Bleioxyd, *Plumbum oxydatum citrinum*, häufiger aber Bleiglätte, *Lithargyrum* (unter welcher Bezeichnung es auch von der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist) genannt wird, kommt stets als Hüttenproduct in den Handel und in Anwendung und die genannte, so wie die Oestreich. Pharmakopöe gestatten die Verwendung desselben für alle Fälle, wenn es nur frei von Kupferoxyd ist.

Die Glätte, wie sie beim Silberabtreiben abfällt und in den Handel kommt, enthält aber stets etwas Kupferoxyd und kieselsaures Bleioxyd, selbst auch Antimonoxyd und durch Liegen an der Luft Kohlensäure. Nur wenn bei dem Abtreiben des Silbers die sich bildende Oxyddecke in verschiedenen Zeiträumen weggenommen wird, erhält man bei einem Abzug ein ziemlich reines Bleioxyd. Es wird aber auch im Grossen ein reines Bleioxyd auf die Weise erhalten, dass man kupferfreies Blei auf einem Flammheerde mit vertiefter Sohle unter Ueberleitung von atmosphärischer Luft bis zum Dunkelglühen erhitzt und die sich bildende Oxyddecke von Zeit zu Zeit mit einer Krücke wegzieht, sie durch Drücken mit derselben möglichst von dem Metall auspresst und nachdem alles Metall so nach und nach oxydirt und weggezogen ist, das sämmtliche Oxyd nochmals calcinirt, aus dem Ofen zieht, auf der Hüttensohle ausgebreitet mit Wasser besprengt, nass zwischen Mühlsteinen zerreibt und durch Schlemmen von dem Metall befreit.

Im Kleinen kann man rasch reines Bleioxyd darstellen, wenn man in einem offenen Porzellantiegel kohlensaures, salpetersaures oder oxalsaures Bleioxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0382-3

glüht, bis es sich vollständig in ein gelbes Pulver verwandelt hat; dieses wird in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Prüfung der Bleiglätte des Handels geschieht durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak auf Kupferoxyd an der entstehenden blauen Färbung, auf erdige Beimengungen durch die Lösung in concentrirtem Essig. Findet durch Ammoniak keine blaue Färbung der Flüssigkeit statt und löst sich die Bleiglätte gänzlich in Essig, so ist sie für alle pharmaceutische Zwecke brauchbar. Andere Beimengungen, wie rothes Bleioxyd, das sich durch den Chlorgeruch beim Uebergiessen mit Salzsäure kund giebt, Kohlensäure, die ein Aufbrausen mit Salpetersäure veranlasst, Antimonoxyd, das beim Lösen in erhitzter Salpetersäure zurückbleibt, und Kieselsäure, die aus der salpetersauren und mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällten Lösung beim Verdampfen derselben bis zur Trockne und Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure beim Lösen desselben in Wasser zurückbleibt, verhindern die Verwendung der Bleiglätte nicht, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden sind.

Das Bleioxyd stellt ein gelbes Pulver oder gelbe, einen Stich ins Röthliche zeigende, metallglänzende Schuppen dar, ist in regelmässigen Dodekaëdern oder in rhombischen Oktaëdern krystallisirbar, schmilzt leicht und erstarrt zu einer röthlichen, undurchsichtigen, polyëdrischen oder braungelben, durchsichtigen, glasartigen Masse (Bleiglas), ist bei sehr hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtig, bräunt feuchtes Curcumäpapier und löst sich etwas in reinem, nicht in salzhaltigem Wasser. Es bildet mit Wasser zwei Hydrate, von denen das eine ($3PbO, HO$) sich aus der mit Ammoniak vermischten Lösung des essigsauren Bleioxydes unter gewissen Umständen in farblosen Oktaëdern ausscheidet, das zweite ($2PbO, HO$) aus Bleioxydsalzen durch Kali als ein weisser Niederschlag abgeschieden wird. Es löst sich in Alkalien und lässt sich auch mit ihnen zusammenschmelzen.

Das Bleioxyd wird in der Pharmacie nur zur Darstellung anderer Bleipräparate und des Bleipflasters, in der Technik aber zum Glasüren des Töpferzeuges, zur Darstellung verschiedener Glassorten, der Mennige, des Oelfirnisses, von Kitten u. s. w., so wie auch früher als Malerfarbe benutzt, in welcher Beziehung es aber durch das Chromgelb verdrängt worden ist. Seine Lösung in Kalkwasser, *Aqua Calcariae plumbata*, dient zum Schwarzfärben der Haare und zum Beizen des Horns, um dieses dem Schildpatt ähnlich zu machen.

Bleioxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Bleioxyd wird von vielen Sauerstoffsäuren gelöst und verbindet sich mit diesen und mit anderen mittelbar zu Bleioxydsalzen, *Salia plumbica*. Diese sind bei ungefärbter Säure farblos und mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes sämmtlich in Salpetersäure, viele auch in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der Bleioxydsalze haben einen süsslichen und schrumpfenden Geschmack, röthen Lackmus, wirken giftig und zersetzen sich langsam durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlen-

säure; sie geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit reinem Ammoniak und mit kohlensauren Alkalien einen weissen, im Ueberschuss unlöslichen, mit reinen feuerbeständigen Alkalien einen weissen, im Ueberschuss löslichen, mit Salzsäure oder löslichen Chlormetallen einen weissen, in vielem Wasser löslichen, mit Schwefelsäure einen weissen, nur in concentrirter kochender Salpetersäure löslichen, mit chromsauren Salzen einen gelben oder rothen und mit Iodkalium einen gelben, in kochender Essigsäure löslichen und daraus beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Niederschlag und mit Zinn, Zink oder Kadmium metallisches Blei in schwarzgrauen glänzenden Blättchen. Alle Bleisalze geben mit Kohle und Soda vor dem Löthrohr erhitzt ein geschmeidiges Bleikorn und einen gelben Beschlag von Bleioxyd.

Salpetersaures Bleioxyd. *Plumbum oxydatum nitricum* . $PbO, NO_5 = 165{,}5$.

Bildet sich beim Lösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure und krystallisirt in Oktaëdern und Tetraëdern, ist in Wasser löslich und wird zur Darstellung von reinem Bleioxyd und anderen Bleisalzen, besonders aber in der Kattundruckerei und zur Bereitung von Chromgelb und Chromorange benutzt.

Kohlensaures Bleioxyd. *Plumbum oxydatum carbonicum* . $PbO, CO_2 = 133{,}5$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Weissbleierz oder Bleispath und auch mit anderen kohlensauren Salzen verbunden und wird nur rein durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak (nicht durch die feuerbeständigen kohlensauren Alkalien) erhalten, stellt ein weisses Pulver dar und ist ein Bestandtheil des folgenden Salzes. In England wird der Bleispath auf Blei verarbeitet, und in Frankreich durch Einleiten von Kohlensäuregas in basisches essigsaures Bleioxd ein neutrales kohlensaures Bleioxyd als Bleiweiss dargestellt, das aber nicht so gut deckt wie dieses und auch nicht zur Bleipflasterbereitung geeignet ist.

Kohlensaures Bleioxydhydrat. *Plumbum oxydatum hydrico-carbonicum.*

Dieses Salz enthält je nach seiner Bereitung auf 1 Antheil Bleioxydhydrat 1, 2 oder 3 Antheile kohlensaures Bleioxyd und ist mehr unter dem Namen Bleiweiss, *Cerussa*, bekannt.

Das zum pharmaceutischen Gebrauch dienende Bleiweiss wird aus dem Handel bezogen und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung eines solchen, wenn es frei von Schwerspath, Gyps, Kreide,

schwefelsaurem Bleioxyd und anderen fremden Stoffen ist. Bei der Gewinnung des Bleiweisses im Grossen, wobei in Deutschland gewöhnlich die sog. holländische Methode befolgt wird, verfährt man auf folgende Weise. Spiralförmig aufgewundene Bleiplatten werden in irdene, zu $^1/_4$ mit Essig angefüllte Töpfe gebracht und diese lose bedeckt in einem ummauerten Raum aufgestellt, mit Pferdemist oder ausgelaugter Lohe umgeben und so mehrere Schichten Töpfe aufgesetzt, bis der Raum 8 bis 10 Fuss hoch angestellt ist und alle Zwischenräume mit Mist oder Lohe ausgefüllt sind. Das Ganze wird 6 Wochen hindurch sich überlassen; währenddem findet in den Töpfen eine Oxydation des Bleis durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und durch die Essigdämpfe in Folge der erhöhten Temperatur, welche durch die Verwesung des Pferdemistes oder der Lohe veranlasst wird, statt; zugleich wird die bei der Verwesung sich bildende Kohlensäure von dem Bleioxyd angezogen. Nach Verlauf von 6 Wochen wird der Raum aus einander genommen und der Inhalt der Töpfe entleert; in diesen findet sich das gebildete Bleiweiss in der Form der aufgerollten Bleistreifen, aber mehr aufgeschwollen, während das Blei selbst fast gänzlich verschwunden ist. In dieser Form in den Handel gebracht, führt das gebildete Bleiweiss den Namen Schieferweiss oder Silberweiss; sie gilt als ein Zeichen der Reinheit. Gewöhnlich wird es aber mit Wasser gemahlen und abgeschlemmt, in kleine Kegel geformt und getrocknet. In Kärnthen wird das dort gewonnene sehr reine Blei auf eine ähnliche Art in Bleiweiss verwandelt, indem man es gebändert in Kästen, welche eine Mischung von Essig und Weinlager (dem Absatz aus Most und Wein) enthalten, bringt, diese Kästen lose bedeckt und mehrere derselben in einem geheizten Raum aufstellt, wo dann durch die Verwesung im Weinlager die nöthige Menge Kohlensäure gebildet wird; das erhaltene Bleiweiss kommt geschlemmt und mittels Gummischleim oder Bleizuckerlösung in Tafeln geformt und getrocknet als Kremserweiss in den Handel.

In England erzeugt man auch Bleiweiss durch die Einwirkung feuchter und kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft auf fein zertheiltes Blei, während man an anderen Orten ein Gemenge von fein zerriebener Bleiglätte mit 1% essigsaurem Bleioxyd in Wasser gelöst und zu einem Teig angeknetet, der Einwirkung der aus verbrennenden Kohlen oder Coaks oder bei der weinigen Gährung erzeugten, auch der an manchen Orten aus Erdspalten hervorströmenden Kohlensäure aussetzt.

Die Prüfung des Bleiweisses geschieht mittels Lösen in verdünnter Salpetersäure auf Schwerspath, Gyps und schwefelsaures Bleioxyd durch deren Unlöslichkeit; ferner lässt sich mittels Lösen in Salzsäure, Verdampfen des Filtrates zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist Kreide nachweisen, indem diese in Chlorcalcium umgesetzt in Weingeist löslich ist.

Das Bleiweiss stellt eine schwere, zusammenhängende, zerreibliche, stark abfärbende, weisse Masse dar, hat keinen Geruch und Geschmack und löst sich nicht in Wasser und Weingeist, leicht in Salpetersäure und Essigsäure, auch in Ammoniakflüssigkeit und concentrirter kochender Kalilösung. Beim Erhitzen hinterlässt es gelbes Bleioxyd.

Das Bleiweiss wird als äusserliches Heilmittel theils für sich, theils mit Fett vermischt als *Unguentum Cerussae* und zur Darstellung von Bleipflastern und einigen Präparaten benutzt; ausserdem verwendet man es hauptsächlich als Malerfarbe mit Oel, zur Glasur von englischem Steingut, zu Kitt u. s. w.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0385-0

Schwefelsaures Bleioxyd. *Plumbum oxydatum sulphuricum* . $PbO, SO_3 = 151{,}5$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Vitriolbleierz in farblosen, stark glänzenden Oktaëdern, auch mit kohlensaurem Bleioxyd als Lanarkit ($PbO, SO_3 + PbO, CO_2$) und Leadhillit ($PbO, SO_3 + 3PbO, CO_2$) und wird häufig bei chemischen oder hüttenmännischen Operationen als Nebenproduct in Form eines weissen, körnigen, schweren Pulvers erhalten; es ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Das schwefelsaure Bleioxyd dient für sich oder mit Bleiweiss vermischt als Anstrichfarbe, deckt jedoch nicht; zweckmässiger ist eine Verwendung auf Blei, zur Darstellung von Krystallglas und Chromgelb.

Borsaures Bleioxyd.

Erzeugt sich durch Fällung von einem Bleisalz mit Borax, ist weiss, in Wasser unlöslich, in der Hitze zu einem farblosen Glas schmelzbar und wird als Flussmittel zum Einbrennen von Farben auf Glas und zur Darstellung von Flintglas benutzt.

Kieselsaures Bleioxyd.

Bleioxyd und Kieselsäure verbinden sich auf trocknem Wege in den mannichfaltigsten Verhältnissen, so dass jede kieselerdehaltige Substanz von schmelzendem Bleioxyd angegriffen wird. Kieselsaures Bleioxyd findet sich in der Bleiglätte und macht den Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Bleiglasur, des Flint- und Krystallglases und mit etwas Thonerde des chinesischen Reissteins aus und findet sich in der Glasur des Fayence und Steingutes. Kieselzinnsaures Bleioxyd bildet mit etwas Alkali das Email oder Schmelz, womit Uhrzifferblätter überzogen sind und Kupfer ausgelegt wird.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Durch Zersetzung eines Bleisalzes mit einem phosphorsaurem Alkali gebildet ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver und dient zur Gewinnung des Phosphors. Ein basisches Salz findet sich mit anderen Körpern verbunden im Grünbleierz, Braunbleierz, Hedyphan und Nussierit.

Antimonsaures Bleioxyd.

Macht den Hauptbestandtheil des Neapelgelbes aus, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Brechweinstein mit 2 Th. salpetersaurem Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz an der Luft

und Auslaugen der Masse mit Wasser gewonnen und als Malerfarbe benutzt wird.

Chromsaures Bleioxyd.

Erzeugt sich durch Zersetzung der Bleisalze mit chromsauren Salzen; das neutrale Salz (PbO, CrO_3) bildet das Chromgelb, das basische Salz ($2PbO, CrO_3$) das Chromroth und den Chromzinnober, die sämmtlich als Malerfarben benutzt und zum Theil mit verschiedenen Farbentönen bei der Farbenfabrikation, Färberei und Kattundruckerei erzeugt werden.

Bleisuperoxydul.

Plumbum superoxydulatum . $Pb_3O_4 = 342{,}5$.

Dieses Oxyd, welches von der Oestreich. Pharmakopöe als *Plumbum hyperoxydatum rubrum* und von der Preuss. Pharmakopöe als *Minium*, Mennige, angegeben wird, führt auch wegen seiner Farbe den Namen rothes Bleioxyd, *Plumbum oxydatum rubrum*, und findet sich an einigen Orten natürlich vor. Es bildet sich bei der Abkühlung des Bleioxydes in einem stark erhitzten, sauerstoffhaltigen Raum und wird im Grossen auf die entsprechende Weise gewonnen.

Man gewinnt das rothe Bleioxyd auf Glashütten oder in besonderen Anstalten (auf den Mennigbrennereien) aus Blei, nachdem dieses durch Umschmelzen, Umrühren mit einem hölzernen Stab und längeres Stehen im schmelzenden Zustand vom Kupfer und Zinn möglichst befreit und nach dem Erkalten von $^1/_3$ der Oberfläche als unreinem Blei befreit worden ist, durch Oxydation auf gewöhnliche Weise, Schlemmen des gebildeten und mit Wasser gemahlenen Bleioxydes, Zerreiben der getrockneten Masse und nochmaliges Erhitzen des Pulvers auf flachen Eisenblechkästen in dem heissen, mit Luft erfüllten und verschlossenen Ofen, welche letztere Operation wohl auch mehrere Male wiederholt wird, um der Mennige eine lebhaftere Farbe zu ertheilen, wo sie dann Pariser Roth genannt wird.

Die Prüfung der Mennige geschieht durch Digestion mit kohlensaurer Ammoniaklösung auf Kupfer an der bläulichen Färbung der Flüssigkeit und durch Lösen in Essigsäure oder Salpetersäure der zuvor bis zum Gelbwerden erhitzten und auch beim Erkalten gelb bleibenden Mennige auf beigemengten Bolus, Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. oder im Blei enthalten gewesenes Zinn und Antimon an dem Rückstand und der rothen oder weissen Farbe desselben.

Die Mennige stellt ein schweres, hellrothes bis schön orangegelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches nicht in Wasser und nur theilweise in Salpetersäure löslich ist, beim Erhitzen Sauerstoff entlässt und sich in gelbes Bleioxyd verwandelt, mit Salzsäure Chlor entwickelt und als eine Verbindung von gelbem und braunem Bleioxyd ($Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$) betrachtet werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0387-1

Das rothe Bleioxyd wird nur zur Darstellung von *Emplastrum fuscum* pharmaceutisch benutzt. Seine Hauptanwendung hat es als Malerfarbe, zum Färben von Papier, zur Darstellung von Oelfirniss, Flint- und Bleiglas und zur Glasur von englischem Steingut und feinen irdenen Waaren.

Bleisuperoxyd.

Plumbum superoxydatum . $PbO_2 = 119{,}5$.

Dieses Oxyd, das auch wegen seiner Farbe braunes Bleioxyd, *Plumbum oxydatum fuscum*, genannt wird, findet sich natürlich als Schwarzbleierz und bleibt bei der Behandlung der Mennige mit Salpetersäure als ein braunes Pulver zurück. Es wird durch Schmelzen derselben mit Aetzkali in dunkelbraunen, sechsseitigen Tafeln krystallisirt erhalten, ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkalien, entlässt in der Hitze Sauerstoff, verwandelt Schwefligsäure in Schwefelsäure und giebt mit Salzsäure in Berührung Chlorgas aus.

Das Bleisuperoxyd hat nur bei chemisch-analytischen Arbeiten Anwendung, wie z. B. zur Abscheidung des Schwefligsäuregases von anderen Gasarten und bei der Zerlegung organischer Körper.

Blei und Chlor, Brom oder Iod.

Das Blei verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Chlor, damit Bleichlorid ($PbCl$) bildend, welches auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Blei oder Bleioxyde und derselben Säure oder eines gelösten Chlormetalles auf ein Bleisalz entsteht und sich natürlich als Cotumnit findet. Es ist pulverig krystallinisch oder in seidenglänzenden, sechsseitigen Säulen krystallisirt, weiss, unter dem Glühpunkt schmelzbar, erstarrt zu einer durchscheinenden, hornähnlichen Masse (wesshalb es auch Hornblei genannt wird), löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, nicht in Weingeist, leicht in Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure, nimmt an der Luft stark erhitzt unter theilweiser Verdampfung Sauerstoff auf und verwandelt sich in Bleioxychlorid ($PbO, PbCl$), welches sich natürlich als Mendisit findet und auch noch in anderen Verhältnissen bestehen kann. Das Bleichlorid findet sich auch mit kohlensaurem Bleioxyd als Hornbleierz ($PbCl + PbO, CO_2$) und mit arsensaurem Bleioxyd ($3\,[AsO_5, 3\,PbO] + PbCl$) in zarten nadelförmigen Krystallen im Mineralreich vor.

Das Bleichlorid wurde früher medicinisch und als Schminke verwendet; jetzt benutzt man es nur in seinen Verbindungen mit Bleioxyd als Malerfarbe, wie z. B. das Kasseler Gelb ($PbCl, 7PbO$), durch Glühen von Mennige mit $^1/_{11}$ Salmiak, und Turner's Patentgelb, durch Digestion der Bleiglätte mit Kochsalz, Auswaschen und Glühen erhalten, solche Oxychloride sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0388-7
DFG

Bleibromid (PbBr), durch Fällung eines Bleioxydsalzes mit Bromkalium erhalten, ist ein weisses krystallinisches Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit und erstarrt zu einer citronengelben Masse.

Bleiiodid (PbI), aus gelösten Bleisalzen durch Iodkalium abzuscheiden, ist ein gelbes in Wasser unlösliches Pulver, das sich in heissem Wasser, noch besser in verdünnter kochender Essigsäure ohne Farbe löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen oder Schuppen niederfällt. Ist als Heilmittel vorgeschlagen worden und wird als Malerfarbe benutzt.

Blei und Schwefel oder Selen.

Das Blei verbindet sich in der Hitze unter Erglühen mit Schwefel zu Bleisulphid oder Schwefelblei (PbS), welches sich auch beim Glühen des Bleioxydes mit Schwefel, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen auf Bleioxyd und dessen Salze und beim Glühen des schwefelsauren Bleioxydes mit Kohle erzeugt und sich natürlich als Bleiglanz, gewöhnlich mit anderen Schwefelmetallen verbunden, in schwarzgrauen, metallglänzenden Würfeln, Oktaëdern und dichten Massen von 7,58 spec. Gewicht vorfindet; das künstlich dargestellte Schwefelblei ist eine spröde graue Masse oder ein braunschwarzes Pulver. Es löst sich in concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, wird durch Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und giebt beim Rösten an der Luft Schwefligsäure, schwefelsaures Bleioxyd und Bleisubsulphid (Pb_2S); in den anderen Säuren ist es unveränderlich.

Der Bleiglanz wird zur Gewinnung von Blei und als sog. Glasurerz aufgearbeitet zur Darstellung der Bleiglasur für Töpferzeug benutzt.

Selenblei bildet sich unter gleichen Verhältnissen wie Schwefelblei und findet sich als solches in bleigrauen, krystallinischen, weissen und abfärbenden Massen und mit Selenkobalt als Selenkobaltbleierz ($6\,PbSe, CoSe_2$), so wie auch mit Selenkobalt, Selenkupfer und Selenquecksilber verbunden vor und wird zur Gewinnung des Selens benutzt.

Blei und die übrigen nichtmetallischen Stoffe.

Das Blei kann sich mit Kohlenstoff, Phosphor, Arsen und Antimon verbinden. Arsenblei macht einen Bestandtheil des Schrotbleis aus und ist blättrig und spröde. Antimonblei ist hart und giebt bei gleichen Theilen das dichte und streckbare Flötenklappenmetall, bei $^1/_{16}$ bis $^1/_4$ Antimon (nebst etwas

Kupfer oder Wismuth in manchen Fällen) das Schriftgiessermetall und mit etwas Zinn das Stereotypenplattenmetall.

Blei und andere Metalle.

Das Blei lässt sich mit den übrigen Metallen leicht zusammenschmelzen. Zinnblei ist das Schnellloth der Klempner und mit etwas Kupfer und Zink das Calaïn der Chinesen, woraus diese die Metallfolien zur Ausfütterung der Theebüchsen verfertigen; das Orgelpfeifenmetall ist Zinn mit wenig Blei, das Fahluner Diamantenmetall Zinn mit $^2/_5$ Blei; das Metall der gewöhnlichen Zinngeräthe enthält $^1/_4$—$^1/_2$ Blei. Goldblei ist sehr spröde, bei $^1/_{12}$ Blei wie Glas, und bei nahe $^1/_{2000}$ Blei noch völlig undehnbar. Platinblei bildet sich sehr leicht, selbst beim Schmelzen von Bleioxyd mit Platin, wesshalb in solchen Gefässen jenes nicht geglüht werden darf. Silberblei ist leichter schmelzbar als Silber und entlässt beim Erhitzen an der Luft das Blei (und andere vorhandene Metalle mit Ausnahme von Gold) oxydirt, wesshalb es zur Silbergewinnung sehr brauchbar ist. Bleiamalgam ist bei gleichen Theilen krystallisirbar und giebt mit Zinn- und Wismuthamalgam das Metall zum Ausspritzen anatomischer Präparate. Wismuthblei ist zäher als Blei und bei nicht vorherrschendem Wismuth streckbar. Wismuthzinnblei stellt die verschiedenen leicht flüssigen Metalllegirungen, welche zu verschiedenen Zwecken, besonders aber zu Ventilen von Dampfmaschinen verwendet werden, und ein Schnellloth für Klempner dar.

Zink.

Zincum . Zn = 32,75 oder 409,375.

Das Zink findet sich nirgends gediegen, sondern nur oxydirt und dann mit Kohlensäure oder Kieselsäure verbunden, oder geschwefelt und wird aus dem gerösteten Schwefelzink oder aus dem kohlensauren und kieselsauren Salz unter Zuschlag von Kohle in der Hitze gewonnen.

Bei der Gewinnung des Zinks auf Zinkhütten verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise. Die gerösteten Zinkblenden oder die gepochten Galmeierze werden mit Kohle vermengt entweder (wie in England) in Häfen oder Tiegeln, die in gewölbten Oefen eingesetzt und mit einem am Boden befindlichen, durch einen beim Erhitzen verbrennenden Holzpfropfen verschlossenen, in Wasser mündenden Blechrohr versehen sind, oder (wie in Schlesien) in Muffeln, mit Abflussvorsatz und Vorlagen, einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei das Oxyd reducirt und das Metall in Dampf verwandelt wird, der sich

in dem Wasser als Tropfzink verdichtet; dieses wird in Thontiegeln umgeschmolzen und zu Platten ausgegossen. Sind die Zinkerze kadmiumhaltig, so geht im Anfang der Operation das Kadmium über und verbrennt gewöhnlich wegen der vorhandenen atmosphärischen Luft zu braunem Kadmiumoxyd. Auch Zink verbrennt hierbei zum Theil zu Zinkoxyd, das bei neuen Einschmelzungen wieder zugesetzt wird.

Da, wo zinkhaltige Blei-, Kupfer- und Silbererze, wie z. B. auf dem Harz eingeschmolzen werden, lässt sich durch eine besondere Vorrichtung der Oefen das Zink gewinnen; gewöhnlich verbrennt es aber zu Zinkoxyd und setzt sich in der Nähe der Gichtöffnung an, aus der es von Zeit zu Zeit ausgebrochen und mit Kohle verschmolzen wird; früherhin kam dieses Zinkoxyd auch als Augennicht oder Ofenbruch, *Nihilum album s. Tutia*, *s. Cadmia fornacum*, in den Handel und in medicinische Anwendung.

Bei dem in England und Deutschland gebräuchlichen Verfahren wird, wenn auch abgesehen vom Kadmium, kein reines Zink gewonnen; das aus Ostindien kommende Zink, dessen Gewinnung unbekannt ist, hat fast gar keine fremden Metalle und ist, wenn es ächt vorkommt, unbedenklich zur Darstellung der Zinkpräparate zu verwenden. Für gewöhnlich kommt aber bei uns nur schlesisches oder rheinländisches Zink vor, was durch wiederholte Destillation mit Beseitigung der ersten Antheile, welche das flüchtigere Kadmium enthalten, doch nicht vollkommen gereinigt werden kann. Die Preuss. Pharmakopöe führt in Bezug auf Abstammung und Reinigung des Zinks Nichts an und die Oestreich. Parmakopöe verordnet für das gereinigte Zink, *Zincum depuratum*, das so oft wiederholte unter Umrühren stattfindende Schmelzen des rohen Zinks mit Schwefel und Hammeltalg, bis eine Probe im Marsh'schen Apparat ein Wasserstoffgas entwickelt, das sich frei von Arsen zeigt, worauf das gereinigte Metall in Wasser gegossen wird. Durch das Schmelzen mit Schwefel wird das Arsen in Schwefelarsen verwandelt und durch den Zusatz des Talges die Verbrennung des Zinkes verhindert.

Da aber das Zink nicht als solches, sondern nur in seinen Verbindungen als Heilmittel angewendet wird, so ist eine Reinigung des Metalles selbst unnöthig, wenn nur die Präparate so dargestellt werden, dass in ihnen keine fremden Körper aus dem Zink enthalten sind. Die Schmelzung des Zinks mit Schwefel und Talg ist auch nicht hinreichend, um alles Arsen zu entfernen. Will man jedoch ein chemisch reines Zink, wie für die Untersuchungen auf Arsen im Marsh'schen Apparat nothwendig ist, darstellen, so muss man reines kohlensaures Zinkoxyd mit Kienruss oder Kohlenstaub vermengt in einer beschlagenen irdenen Retorte einer hohen Temperatur aussetzen, den Zinkdampf in einer Vorlage mit Wasser verdichten und den Metallstaub zusammenschmelzen.

Die Verunreinigungen des Zinks bestehen in Kadmium, Blei, Eisen, Arsen und Kohle; will man sie in dem gewöhnlichen Zink nachweisen, so wird die Lösung in Salzsäure im Marsh'schen Apparat vorgenommen, wobei man durch Erhitzen des über Chlorcalcium getrockneten Wasserstoffgases das Arsen und an dem bei überschüssiger Säure unlöslichen Theil Kohle auffinden und in der hellen Lösung selbst durch Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz Blei und durch überschüssig zugesetztes Ammoniak Eisen an den braunen ungelöst bleibenden Niederschlag und Kupfer an der blauen Färbung der Flüssigkeit nachweisen kann. Kadmium lässt sich am besten durch den braunen Beschlag vor dem Löthrohr auf der Kohle finden.

Das Zink ist bläulich-grauweiss, stark glänzend, von strahlig-blättrigem Gefüge, auch in vierseitigen Säulen und Nadeln krystallisirbar, mittelmässig hart, klingend und von 6,8 bis 7,2

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0391-7

spec. Gewicht, zerspringt bei gewöhnlicher Temperatur durch den Hammerschlag, wird dagegen bei + 120 bis 150° C. dehn- und streckbar und bei + 200° wieder pulverisirbar, schmilzt über + 400° und verflüchtigt sich bei schwacher Weissglühhitze.

Man verwendet das Zink als solches nicht medicinisch, jedoch sollen in China gegen Augenkrankheiten, gegen welche auch bei uns verschiedene Zinkpräparate äusserlich in Anwendung kommen, mit Erfolg Zinkplatten oder Zinkbrillen vor den Augen getragen werden. Sonst wird das Zink pharmaceutisch zur Darstellung der officinellen Zinkverbindungen und bei der Entwicklung von Wasserstoffgas verwendet; ausserdem benutzt man es in Platten, Cylindern, Röhren, Rinnen und Drähten zu galvanischen Säulen und Gliedern, zum Dachdecken, für Wasserrinnen und Leitungen, zu Wassergefässen, Badewannen u. s. w., ferner als Guss in der Architektur und zu Verzierungen, Denkmälern u. s. w., in der Feuerwerkerei und zur Bereitung verschiedener sehr nutzbarer Metalllegirungen. Gefässe von Zink und zinkhaltigen Legirungen können nicht zur Aufbewahrung von sauren, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten verwendet werden, da sich das Zink und zwar um so leichter löst, wenn es mit anderen Metallen in Berührung ist und so den Flüssigkeiten nachtheilige Eigenschaften mittheilt; Milch z. B. säuert nicht so schnell in Zink, weil die entstehende Milchsäure sich mit Zinkoxyd verbindet. Bekannt ist die Verwendung des Zinks zum Schutz des Kupferbeschlages an Schiffen, indem es diesen so elektronegativ macht, dass er im Salzwasser nicht angegriffen wird.

Zink und Sauerstoff.

Das Zink bedeckt sich bei gewöhnlicher und nicht bis zum Schmelzen gesteigerter Temperatur mit einem grauen Häutchen von Zinksuboxyd (Zn_2O), welches das Metall gegen weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes schützt. Wird es hingegen bis zu + 500° C. erhitzt, so tritt an der Luft eine Verbrennung des Zinks mit bläulich weisser Flamme ein und es bildet sich Zinkoxyd (ZnO), das auch beim Lösen des Zinks in verschiedenen Säuren unter Zersetzung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoff gebildet wird.

Zinkoxyd.

Zincum oxydatum . $ZnO = 40{,}75$.

Das Zinkoxyd findet sich natürlich mit etwas Eisenoxyd und Manganoxyd als Rothzinkerz, sonst auch noch mit verschiedenen Säuren oder mit Thonerde verbunden. Es wird theils durch Verbrennung des Zinks an der Luft, theils durch Fällung des schwefelsauren Salzes und Glühen des gebildeten kohlensauren Zinkoxydhydrates gewonnen.

Zur Bereitung des Zinkoxydes geben die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe dem Wesen nach zwar gleiche, doch in den Quantitäten und einzelnen

Operationen etwas abweichende Vorschriften. Nach der letzteren Pharmakopöe soll man zwei und ein halb Pfund gereinigten kohlensauren Natrons in dreissig Pfund gemeinen Wassers lösen und zu dem Filtrat unter beständigem Umrühren eine filtrirte Lösung von zwei Pfund schwefelsauren Zinkoxydes in sechs Pfund destilliren Wassers mischen, das Gemenge einige Stunden stehen lassen, dann den Niederschlag auf einen Spitzbeutel bringen, mit destillirtem Wasser auswaschen, bei gelinder Wärme trocknen und sonst wie nach der folgenden Vorschrift verfahren.

Die Oestreich. Pharmakopöe hingegen verordnet, man solle sieben und zwanzig Unzen krystallisirten kohlensauren Natrons in zwölf Pfund destillirten Wassers lösen, die filtrirte Lösung bis zum Sieden erhitzen und ihr dann unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von zwei Pfund schwefelsauren Zinkoxyds in sechs Pfund destillirten Wassers in kleinen Portionen mit der Vorsicht zusetzen, dass nach jedesmaligem Zusatz der Zinklösung die Flüssigkeit wieder ins Sieden gebracht wird und so ein mehr pulverförmiger Niederschlag entsteht. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die helle Flüssigkeit abgegossen, jener zu wiederholten Malen mit kochendem destillirtem Wasser abgewaschen, dann auf ein Filter gebracht, hier so lange ausgewaschen, als noch in dem Abtröpfelnden schwefelsaures Natron nachweisbar ist, und endlich getrocknet.

Der auf diese oder die erste Weise erhaltene und getrocknete (aus kohlensaurem Zinkoxydhydrat bestehende) Niederschlag wird zerrieben in einem bedeckten hessischen Tiegel bei nicht zu stark gesteigertem Feuer geglüht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist (bis eine herausgenommene Probe nicht mehr mit Säuren aufbraust) und nach dem Erkalten in einem wohl verschlossenen Glas aufbewahrt.

Was den Vorgang bei der Bereitung des Zinkoxydes betrifft, so ist zu bemerken, dass sich künstlich kein neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern nur eine Verbindung von diesem mit Zinkoxydhydrat erzeugen lässt, diese aber durch Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Natron mit der von Zinksalz als ein unlösliches Pulver entsteht und also seine Bildung auf die angegebene Weise mit der Entwicklung von Kohlensäure verbunden ist, denn

$$5\,ZnO, SO_3 + 5\,NaO, CO_2 + x\,Aq = (2\,[ZnO, CO_2] + 3\,[ZnO, HO] + 5\,NaO, SO_3 + 3\,CO_2.$$

Wird dieses kohlensaure Zinkoxydhydrat einer mässigen Erhitzung ausgesetzt, so entlässt es das Hydratwasser und die Kohlensäure vollständig und es hinterbleibt ein reines Zinkoxyd.

Was nun das Verfahren bei der Bereitung des kohlensauren Zinkoxydhydrates betrifft, so ist zu bemerken, dass bei der Vermischung von schwefelsaurer Zinklösung mit kohlensaurer Natronlösung immer ein basisches schwefelsaures Zinkoxyd entsteht, wenn das Zinksalz im Ueberschuss ist; diese basischen Zinksalze sind aber in Wasser sehr schwer löslich, scheiden sich daher mit dem kohlensauren Zinkoxydhydrat ab und können nur durch kochendes Wasser, durch welches sie in Zinkoxyd und neutrales schwefelsaures Zinkoxd zerfallen, ausgezogen werden, was aber mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, besonders wenn der Niederschlag eine mehr aufgequollene als pulverige Beschaffenheit hat. Um nun die Bildung des basischen schwefelsauren Zinkoxydes zu vermeiden, ist von den Pharmakopöen das Verfahren aufgenommen worden, zu der Lösung des kohlensauren Natrons die Zinklösung nach und nach zu setzen, wodurch kein Vorwalten von Zinksalz eintreten kann und, damit dieses nicht gegen das Ende der Fällung geschieht, etwas mehr kohlensaures Natron zu nehmen, als zur Zersetzung des Zinksalzes erforder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0393-8

lich ist. Dieses ist bei den Vorschriften der Pharmakopöe berücksichtigt worden, indem die Oestreich. Pharmakopöe drei, die Preuss. Pharmakopöe sogar sechs Unzen kohlensaures Natron mehr vorschreibt als zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxydes, welches fast genau dasselbe Mischungsgewicht wie das kohlensaure Natron hat, nothwendig ist, denn

$$ZnO = 40{,}75 + SO_3 = 40 + 7HO = 63 = 143{,}75 \text{ und}$$
$$NaO = 31 + CO_2 = 22 + 10HO = 90 = 143{,}0.$$

Endlich ist noch für die Fällung des kohlensauren Zinkoxydhydrates zu bemerken, dass dasselbe in der gewöhnlichen Temperatur als ein äusserst lockeres, gequollenes Magma auftritt, welches nicht nur einen sehr grossen Raum einnimmt, sondern auch höchst schwierig und nur langsam oder gar nicht vollständig auszuwaschen ist. Wird hingegen, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe vorschreibt, die Fällung bei der Siedhitze ausgeführt und nach beendigter Fällung das Gemische einige Zeit im Sieden erhalten und der Niederschlag mit kochendem Wasser einige Male ausgewaschen, so ist das kohlensaure Zinkoxydhydrat nicht allein mehr pulverförmig und weit schneller absetzbar, sondern auch zum schnellen Aussüssen mehr geeignet und wird gewiss von einem Rückhalt von basisch-schwefelsaurem Zinkoxyd befreit.

Früherhin wurde das Zinkoxyd unter dem Namen Zinkblumen, *Flores Zinci*, auf trocknem Wege bereitet. Das Zink wird in einem geräumigen, bedeckten und schief liegenden hessischen Schmelztiegel bis zum schwachen Weissglühen erhitzt, dann der Deckel weggenommen und das Metall mittels eines Spatels von der Decke befreit, wobei es sich entzündet; das entstehende Oxyd wird so oft beseitigt, als noch das Brennen stattfindet; es wird dann vorsichtig von dem Metall abgenommen, mit Wasser unter einem leichten Druck zu Schlamm zerrieben, dieser vorsichtig mit Wasser abgeschlemmt und das aus dem Schlemmwasser sich Absetzende auf ein Filter gebracht, getrocknet und nochmals in einem Tiegel an der Luft geglüht, um die letzten Metalltheile zu oxydiren. Die Neuzeit hat dieses auf trocknem Wege bereitete Zinkoxyd, dessen Darstellung im Ganzen so einfach ist und welches, wenn das Zink rein ist, auch rein erhalten wird, mit Unrecht im Hintergrund gestellt, denn es sind die therapeutischen Wirkungen von den älteren Aerzten nur mit diesem Präparat ermittelt worden und es lässt sich gar nicht behaupten, ob es in allen Fällen durch das auf nassem Wege bereitete Präparat ersetzt werden kann. Leider ist aber jetzt, wo nur noch höchst selten das sonst einzig und allein vorkommende so reine ostindische Zink zu beziehen ist, die Bereitung eines reinen Zinkoxydes auf trocknem Wege sehr kostspielig, da unser deutsches Zink zur Reinigung so viele Arbeiten und Ausgaben erfordert, das aus ungereinigtem Zink sich bildende Oxyd aber auch die Oxyde der übrigen das Zink verunreinigenden Metalle enthält und nicht von ihnen getrennt werden kann.

Das oben bei der Zinkgewinnung erwähnte Augennicht oder der Ofenbruch (*Nihilum album*, *Tutia*, *Cadmia fornacum*) darf in keinem Fall dem Zinkoxyd substituirt werden, da es ausser anderen Metalloxyden auch Arsen in nicht unbedeutender Menge enthalten kann.

Die Prüfung des Zinkoxydes geschieht auf Kohlensäure durch Säuren an dem Aufbrausen, auf Salze in Folge unvollkommenen Auswaschens durch Auslaugen und Verdampfen oder Vermischen der Flüssigkeit mit Chlorbaryum an den entstehenden schwefelsauren Baryt und mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlormetalle (wenn das Zinkoxyd aus salzsaurer Zinklösung gewonnen sein sollte), und in der salpetersauren Lösung auf Eisen durch Gallustinktur an der schwarzen Färbung, auf Blei durch Schwefelsäure und auf Kupferoxyd durch kohlensaure Ammoniaklösung an der blauen Färbung. Absichtlich beigemengte

weisse Pulver, wie Kalk, Kreide und Gyps, bleiben beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure als gegebener oder gebildeter Gyps zurück.

Das Zinkoxyd ist ein weisses, beim Erhitzen gelb und beim Erkalten wieder weiss werdendes Pulver und kann auch in gelben sechsseitigen Säulen krystallisiren; es bildet mit Wasser ein weisses, pulveriges oder voluminöses, unter gewissen Umständen auch in farblosen glänzenden Säulen krystallisirendes Hydrat (ZnO, HO) und ist in Alkalien löslich.

Man benutzt das Zinkoxyd innerlich und auch äusserlich, z. B. in *Unguentum Zinci* als Heilmittel, auch mitunter zum äusserlichen Gebrauch und als Volksmittel das Augennicht. Ausserdem verwendet man es jetzt häufig statt des Bleiweisses als Anstrichfarbe, so wie zur Firniss- und Kittbereitung, zum Verdünnen der Farben in der Porzellanmalerei u. s. w.

Zinkoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Zinkoxyd löst sich in den meisten Sauerstoffsäuren und bildet mit ihnen die Zinkoxydsalze, *Salia zincica*. Diese sind bei farbloser Säure farblos, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, haben einen höchst widrigen zusammenziehenden Geschmack und wirken brechenerregend. Die wässerigen Lösungen reagiren sauer und geben mit Schwefelwasserstoff einen weissen, mit ätzenden Alkalien und kohlensaurem Ammoniak einen weissen, im Ueberschuss löslichen, mit kohlensaurem Kali oder Natron einen weissen permanenten Niederschlag. Sie werden in der Hitze für sich, mit Ausnahme des schwefelsauren und phosphorsauren Salzes zersetzt und geben beim Erhitzen mit salpetersaurem Kobalt ein grünes Pulver und beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr einen gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag von Oxyd, aber kein Metallkorn.

Salpetersaures Zinkoxyd.

Krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, leicht zerfliesslichen, in Wasser und Weingeist löslichen vierseitigen Säulen und dient in der Färberei als Reservage für Hellblau.

Kohlensaures Zinkoxyd. *Zincum oxydatum carbonicum* . $ZnO, CO_2 = 62{,}7$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Zinkspath oder edler Galmei in Rhomboëdern krystallisirt und wird auf Zink verarbeitet. Künstlich lässt es sich nur momentan durch Fällen einer Zinklösung mit kohlensaurem Ammoniak erzeugen, verliert aber schon beim Eintrocknen Kohlensäure und geht in kohlensaures Zinkoxydhydrat ($2\,[ZnO, CO_2] + 3\,[ZnO, HO]$) über, welches immer entsteht, wenn eine kohlensaure Natronlösung mit

einer Zinksalzlösung gefällt wird; es stellt ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Natürlich findet sich ein mehr basisches kohlensaures Zinkoxydhydrat als Zinkblüthe ($4ZnO + 2CO_2 + 3HO$) und ein neutrales Salz mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden als Zinkbleispath ($6[PbO, CO_2], ZnO, CO_2$).

Das kohlensaure Zinkoxydhydrat wird zur Darstellung des Zinkoxydes (s. S. 381) und mehrerer Zinkpräparate, so wie unter dem Namen Zinkweiss als Maler- und Anstrichfarbe benutzt.

Schwefelsaures Zinkoxyd. *Zincum oxydatum sulphuricum* . $ZnO, SO_3, 7HO = 143{,}75$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Zinkvitriol und wird auch weisser Vitriol, *Vitriolum album s. Zinci*, benannt. Es wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen der Zinkblende, im Kleinen durch Lösen des Metalles in Schwefelsäure, also bei der Wasserstoffgasbereitung als Nebenproduct gewonnen. In keinem Fall wird es aber hierbei rein erhalten und muss für den medicinischen Gebrauch gereinigt werden.

Nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wird das schwefelsaure Zinkoxyd auf folgende Weise erhalten. Man soll ein und ein halb Pfund zerstückelten Zinks mit einem (erkalteten) Gemische aus zwei Pfund roher Schwefelsäure mit zehn Pfund Wassers übergiessen und das Gefäss damit an einem zuletzt erwärmten Ort stehen lassen, bis die Säure nicht mehr wirkt (d. h. die Entwicklung von Wasserstoffgas beendigt ist). Nachdem die Flüssigkeit einige Tage gestanden hat, wird sie filtrirt, erwärmt und mit zwei bis drei Pfund oder so viel Chlorwassers vermischt, dass sie einen starken Geruch nach Chlor erhält. Zu zwei bis vier Unzen dieses chlorhaltigen Gemisches setzt man so viel einer Auflösung von einem Theil kohlensauren Natrons in drei Theilen destillirten Wassers hinzu (oder fügt vielmehr zu letzterer die erste), bis keine Fällung mehr stattfindet. Der auf ein Filter genommene Niederschlag wird gehörig ausgewaschen, zu der erwärmten chlorhaltigen Salzlösung gegeben und hiermit so lange unter öfterem Umrühren digerirt, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr die Gegenwart des Eisens anzeigt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit zwei Unzen verdünnter Schwefelsäure vermischt zur Krystallisation verdampft und die gebildete Krystallmasse aus der immer wieder einzudampfenden Mutterlauge so oft gesammelt, als sie sich frei von Chlorzink zeigt. Dann wird sie getrocknet und in einem wohl verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat dasselbe Verfahren zur Bereitung des schwefelsauren Zinkoxydes aufgenommen, indem sie verordnet, eine beliebige Quantität rohen Zinks in so viel verdünnter Schwefelsäure zu lösen und zu digeriren, dass etwas Zink ungelöst bleibt, die hell abgegossene und erwärmte Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln so lange mit Chlorgas zu behandeln, dass der Geruch danach stark wahrnehmbar wird, dann die Flasche mit einem Kork zu verschliessen, tüchtig zu schütteln und über Nacht stehen zu lassen, hierauf den zwanzigsten Theil dieser Flüssigkeit mit der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons in hinreichendem destillirtem Wasser aufgelöst, zu fällen und den ausgewaschenen und ausgepressten Niederschlag mit der übrigen schwefelsauren Zinklösung so lange zu digeriren, bis jede Spur von Eisen verschwunden ist, end-

lich zu filtriren und unter Zusatz des neunten Theiles von dem verarbeiteten Zink verdünnter Schwefelsäure zur Krystallisation zu verdampfen.

Bei der Lösung des Zinks in wässeriger Schwefelsäure wird so viel Wasser zersetzt, dass sich das Zink und die dieses begleitenden Metalle oxydiren und in der Schwefelsäure lösen können;

$$Zn + SO_3, HO + x\,Aq. = ZnO, SO_3 + H + x\,Aq.$$

Durch die Digestion der gebildeten Salzlösung mit etwas ungelöstem Zink werden mit Ausnahme des Eisens die übrigen mit dem Zink vorkommenden Metalle wieder desoxydirt und abgeschieden. Durch die Erwärmung der Flüssigkeit mit Chlorwasser oder, zweckmässiger, durch das Einleiten von Chlorgas in dieselbe wird das vorhandene in Schwefelsäure gelöste Eisenoxydul in Eisenchlorid verwandelt und durch diese Umwandlung fähig gemacht, bei der Erwärmung mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat, das durch Fällung eines kleinen Theiles der Zinklösung mit kohlensaurer Natronlösung erzeugt worden ist, als Eisenoxyd niedergeschlagen werden. Der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der filtrirten, vom Eisenoxyd getrennten Zinklösung bezweckt, das durch das Digeriren mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat gebildete basische schwefelsaure Zinkoxyd wieder in neutrales schwefelsaures Zinkoxyd zu verwandeln. Das durch das Einleiten von Chlor in die mit dem kohlensauren Zinkoxydhydrat digerirte Flüssigkeit gebildete Chlorzink ist weit löslicher in Wasser als das schwefelsaure Zinkoxyd und bleibt in der Mutterlauge gelöst. Um aber auch eine Spur dieses Chlorids aus dem schwefelsauren Zinkoxyd entfernt zu halten, rührt man die zur Krystallisation verdampfte Salzlauge bis zum Erkalten um, wobei sich das schwefelsaure Zinkoxyd in feinen Krystallnadeln abscheidet, die man auf einen Trichter bringt, mit einem Stück Filtrirpapier bedeckt und dieses mit etwas destillirten Wassers beträpfelt, welches durch das Papier und die Salzmasse sickernd alles vorhandene Zinkchlorid wegnimmt. Besser ist es, statt des reinen Wassers eine Lösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd auf das Papier und die Krystallmasse zu giessen, weil jene beim Sickern durch diese ihr Wasser zur Lösung des Zinkchlorides abgiebt und dagegen das schwefelsaure Zinkoxyd zurückbleibt.

Im Grossen gewinnt man den Zinkvitriol dadurch, dass man geröstete, d. h. in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelte Zinkblende noch heiss in mit Wasser gefüllte Auslaugefässer bringt, die Lauge nach einiger Zeit ablässt und sie nochmals mit einer frischen Quantität gerösteter Zinkblende in Berührung bringt, sie dann in Klärungsgefässe, von diesen nach Bleipfannen zum Eindampfen und die concentrirte Lösung in Krystallisirgefässe bringt; nach 2 bis 3 Wochen wird die gebildete Krystallmasse herausgeschlagen, in einem grossen kupfernen Kessel erhitzt, wobei sie in dem Krystallwasser schmilzt, von dem sich bildenden Schaum befreit und so lange unter Umrühren mit einer hölzernen Krücke weiter erwärmt, bis sich eine aus kleinen Krystallen bestehende breiartige Masse bildet, die in hölzerne Tröge gebracht und bis zum Erkalten umgerührt endlich in hölzerne Molden fest eingedrückt wird.

Der auf diese Weise bereitete Zinkvitriol enthält stets schwefelsaure Salze von Kadmiumoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul und Kobaltoxydul, mitunter auch schwefelsaure Magnesia und Thonerde. Um ihn zu reinigen, hat man verschiedene Methoden angegeben: Am zweckmässigsten ist es, seine wässerige Lösung mit fein zerstückeltem Zink längere Zeit bei gelinder Wärme zu digeriren, wodurch das Kupfer und Kadmium abgeschieden werden, und dann wie oben mit Chlorgas und kohlensaurem Zinkoxydhydrat, wodurch ausser Eisen auch Mangan, Magnesia und Thon-

erde abgeschieden werden, zu behandeln. Die von den fremden Oxyden abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit etwas Schwefelsäure vermischt, zur Krystallisation verdampft, die Salzmasse mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt und während des Erkaltens umgerührt und endlich die fein krystallinische Salzmasse mit einer Lösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd abgespült.

Die bei der Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxydes abfallende Mutterlauge, welche ausser Zinkchlorid auch noch schwefelsaures Zinkoxyd enthält, kann durch Eingiessen in kohlensaure Natronlösung auf die an betreffenden Orten angegebene Weise auf kohlensaures Zinkoxydhydrat und Zinkoxyd verwendet werden.

Enthält der Zinkvitriol nur Kadmium, Kupfer und Eisen, so kann seine Lösung einfach dadurch gereinigt werden, dass man sie im neutralen Zustand mit einem Platinblech und dieses mit einem Zinkstück in Berührung setzt, wodurch eine einfache galvanische Kette gebildet und in Folge deren Thätigkeit das Kadmium, Kupfer und Eisen darauf niedergeschlagen wird.

Die Prüfung des selbst bereiteten Zinkvitriols erstreckt sich nur auf das Eisen, welches in der Lösung durch Gallustinktur angezeigt wird. Kupfer wird in der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff oder, wie Kobalt und Nickel, durch überschüssiges Ammoniak an der blauen, apfelgrünen oder röthlichen Färbung, Magnesia in der mit essigsaurem Natron vermischten, durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällten und eingedampften Lösung durch phosphorsaures Ammoniak an dem krystallinischen Niederschlag und Thonerde in derselben, aber sehr concentrirten Flüssigkeit durch schwefelsaures Kali an den oktaëdrischen Krystallen des dabei entstehenden Alauns erkannt.

Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt unter + 30° C. mit den angegebenen Wasserantheilen in geraden rhombischen Prismen, über dieser Temperatur in schiefen rhombischen Prismen mit 6 Anth. Wasser und findet sich natürlich theils in haarförmigen Krystallen, theils derb, tropfsteinartig, als Ueberzug oder Beschlag; es entlässt an trockner Luft oder bei 100° C. das Krystallwasser bis auf 1 Antheil und diesen erst beim gelinden Glühen, und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist.

Der Zinkvitriol wird innerlich und äusserlich medicinisch und zur Darstellung mehrerer Präparate in der Pharmacie, ausserdem aber noch bei der Firnissbereitung, zur Feuerversilberung, als Reservage für Blau in der Kattundruckerei, in manchen Fabriken zum Klären des Zuckersaftes, was aber gänzlich zu verwerfen ist, und zu verschiedenen anderen technischen Zwecken (dann gewöhnlich der käufliche Zinkvitriol) benutzt.

Kieselsaures Zinkoxyd.

Findet sich wasserfrei als Wilhelmit und gewässert im Galmei ($2[SiO_3, 3ZnO], 3HO$), der also ein sehr basisches Salz ist und auf Zink verarbeitet wird.

Chromsaures Zinkoxyd.

Ist ein gelbes, dem chromsauren Bleioxyd sehr ähnliches Pulver, das als Malerfarbe empfohlen worden ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0398-7
DFG

Zink und Chlor.

Beim Erhitzen von Zink in Chlorgas verbrennt jenes unter lebhaftem Funkensprühen zu Zinkchlorid (ZnCl), das auch gewässert beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure entsteht.

Zinkchlorid.

Chloretum Zinci . Zn Cl = 68,0.

Das Zinkchlorid wird wasserfrei durch Erhitzung von Zink mit Quecksilberchlorid erhalten. Wasserhaltig ist es als *Zincum chloratum*, Chlorzink, von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird es dadurch dargestellt, dass man eine beliebige Quantität gereinigten Zinks in der hinreichenden Quantität Salzsäure, nach der Preuss. Pharmakopöe aber so, dass man in fünf Unzen Salzsäure, welche in einem Gefäss erwärmt ist, zwei Unzen, oder so viel hinreichend ist, kohlensauren Zinkoxydes, wie es für die Bereitung des reinen Zinkoxydes dargestellt wird, löst und die auf die eine oder andere Weise erhaltene gesättigte und nöthigen Falles (nach der Preuss. Pharmakopöe wegen der ätzenden Wirkung der Lösung auf Papier durch grobes Glaspulver) filtrirte Lösung in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren und zuletzt bei schwächerem Feuer bis zur staubigen Trockne eindampft, den Rückstand noch warm zerreibt, sogleich in ein erwärmtes trocknes Glas bringt und wohl verschlossen mit Sorgfalt aufbewahrt. — Die Erklärung für die Lösung des Zinks findet man beim Wasserstoff (s. S. 225); wenn hingegen das kohlensaure Zinkoxydhydrat in Salzsäure gelöst wird, so tritt deren Wasserstoff an den Sauerstoff des Zinkoxydes und das Chlor an das Metall, während die Kohlensäure abgeschieden wird.

Im wasserfreien Zustand ist das Zinkchlorid weisslichgrau, durchsichtig und in Nadeln sublimirbar; als Hydrat (ZnCl, HO) krystallisirt es in kleinen, stumpfen, sehr zerfliesslichen Oktaëdern, eingetrocknet stellt es eine graulichweisse Masse oder ein weisses Pulver dar. Es röthet Lackmus, löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Aether, zerstört sehr mächtig abnorme organische Gebilde, giebt mit Leim eine dem Vogelleim ähnliche Masse und verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Zinkoxyd und mit Ammoniak.

Das Zinkchlorid wird medicinisch nur zum Aetzen bei Geschwüren, Muttermälern, Milzbrandcarbunkel und dergl. in Pastenform mit Gyps, Gummi oder Mehl verwendet und macht die geätzten Stellen wie mit dem Messer ausgeschnitten. Auch dient es als Reservage für Hellblau in der kalten Küpe.

Zink und Brom oder Iod.

Zink verbindet sich beim Erhitzen mit Brom oder Iod. Zinkbromid (ZnBr) ist in weissen Nadeln sublimirbar und bil-

det als Hydrat eine undeutlich krystallinische Masse. Zinkiodid (ZnI) sublimirt in schönen vierseitigen Nadeln und krystallisirt als Hydrat in Würfeln und Oktaëdern.

Zink und Schwefel.

Die unmittelbare Verbindung des Zinks mit Schwefel findet nur bei sehr hoher Temperatur und dann unter heftiger Explosion statt. Es erzeugt sich hierbei Zinksulphid (ZnS), das auch beim Erhitzen von Zink mit Zinnober oder Fünffach-Schwefelkalium, beim Glühen des Zinkoxydes mit Schwefel und des schwefelsauren Zinkoxydes mit Kohle, als Hydrat (ZnS, HO) bei der Fällung eines Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht und wasserfrei als Zinkblende in durchsichtigen, gelben, rothen, grünen, braunen und schwarzen, diamantglänzenden, rhombischen Dodekaëdern oder derben Massen von 3,9 bis 4,07 spec. Gew. vorkommt, künstlich erzeugt ein locker zusammenhängendes, gelbbraunes und als Hydrat ein weisses Pulver darstellt und sich nur schwierig in Salzsäure löst. Ein Zinkoxysulphid (ZnO, 4ZnS) findet sich als Voltzit in gelben, durchscheinenden, sechsseitigen Säulen und erzeugt sich auch, da das Sulphid flüchtig ist, mitunter als Beschlag in Zinköfen. Die Blende wird auf Zink und Zinkvitriol verarbeitet.

Selenzink findet sich mit Schwefelquecksilber in Mexiko und mit Selen, Blei und Selenquecksilber in einem anderen Erz, das auf Selen verarbeitet werden kann.

Zink und die übrigen nichtmetallischen Stoffe.

Zink verbindet sich auch mit Kohlenstoff, Arsen und Antimon. Das Arsenzinn ist als ein Bestandtheil mancher Zinksorten insofern von Interesse, als beim Uebergiessen eines solchen Zinks mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure die Bildung von Arsenwasserstoffgas veranlasst wird und das sich entwickelnde Wasserstoffgas für die Gesundheit nachtheilig macht.

Zink und andere Metalle.

Das Zink lässt sich mehr oder minder leicht mit anderen Metallen zusammenschmelzen. Von den Legirungen des Zinks mit den bereits erörterten Metallen sind zu erwähnen:

Zinnzink, welches härter als Zink und Zinn, weniger streckbar als Zinn, leicht schmelzbar ist, als $ZnSn_6$ erst bei + 204° erstarrt und das unächte Blattsilber darstellt. Platinzink ist spröde und leicht schmelzbar und hinterlässt das Platin beim Uebergiessen mit wässeriger Schwefelsäure als Platinmohr (grosse Platinerzstücke werden vor der Lösung mit Zink zusammengeschmolzen und die Legirung alsdann mit Schwefelsäure extrahirt, wor-

auf das Platin leicht in Königswasser löslich ist). Zinkamalgam ist krystallisirbar und dient bei $^1/_{13}$ Zink zur falschen Kupfervergoldung, indem man das Kupfer mit dem Amalgam, Weinstein und Salzsäure kocht. Zinkzinnamalgam ist das Kienmayer'sche Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen. Am wichtigsten sind die Legirungen des Zinks mit Kupfer und Nickel (s. daselbst).

Kadmium.

Cadmium . Cd = 56,0 oder 700,00.

Dieses Metall findet sich nur als ein Begleiter des Zinks in mehreren seiner Erze und wird bei der Zinkbereitung als leichter flüchtig in den ersten Antheilen, gewöhnlich zu Kadmiumoxyd verbrannt, erhalten.

Man erhält das Kadmium dadurch, dass man das bei der Zinkbereitung abfallende Kadmiumoxyd mit $^1/_4$ Kohlenpulver vermengt in irdenen Retorten erhitzt und den beim schwachen Rothglühen auftretenden Metalldampf in Vorlagen mit Wasser verdichtet, das verdichtete Metall aber durch mehrmalige Destillation bei möglichst schwacher Hitze reinigt. Rein erhält man es nur dann, wenn man das so erhaltene Metall oder ein kadmiumreiches Zink in verdünnter Schwefelsäure löst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, den gebildeten und ausgewaschenen Niederschlag in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak fällt und den erhaltenen ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Kohle vermengt in einer Retorte mit Vorlage und Wasser einer hinreichend hohen Temperatur aussetzt.

Das Kadmium ist zinnweiss, stark glänzend, weich, sehr biegsam und mit dem Messer schneidbar, färbt ab, schmilzt vor dem Glühen, ist leichter als Zink flüchtig und hat ein spec. Gew. von 8,695. Dient bis jetzt nur zur Darstellung von Kadmiumpräparaten.

Kadmium und Sauerstoff.

Das Kadmium verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beim Erhitzen verbrennt es aber mit braunem Rauch zu Kadmiumoxyd (CdO), ausser welchem keine andere Oxydationsstufe bekannt ist.

Kadmiumoxyd.

Cadmium oxydatum . Cd O = 64,0.

Das Kadmiumoxyd entsteht auch beim Lösen des Metalles in Sauerstoffsäuren unter theilweiser Zersetzung derselben oder unter Wasserzersetzung und wird aus den Lösungen durch kohlensaures Natron wie das Zinkoxyd gewonnen. Es ist orangegelb, auch in purpurfarbenen, undurchsichtigen Nadeln krystallisirbar, in Ammoniak, aber nicht in den übrigen Alkalien löslich und giebt mit den Sauerstoffsäuren die Kadmiumoxydsalze, *Salia cadmica*; diese sind meist weiss und zum Theil in Wasser öslich, wo sie dann krystallisirbar sind und einen herben metal-

lischen Geschmack besitzen; die wässerigen Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen orangegelben und mit den Alkalien einen weissen Niederschlag und mit Zink metallisches Kadmium. Vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda erhitzt verursachen sie einen braunen Beschlag.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd. *Cadmium oxydatum sulphuricum* . $CdO, SO_3, 4HO = 140{,}0$.

Dieses Salz ist die einzige Kadmiumverbindung, welche als Heilmittel und zwar äusserlich bei Augenkrankheiten vorgeschlagen worden ist und leicht durch Lösen des Metalles oder Oxydes in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen darzustellen ist. Es krystallisirt in durchsichtigen grossen Prismen und verliert durch schwaches Erhitzen das Wasser, bei stärkerer Hitze auch einen Theil Säure.

Kadmium und andere Elemente.

Das Kadmium verbindet sich mittelbar oder unmittelbar mit den meisten übrigen nichtmetallischen Stoffen und lässt sich mit verschiedenen Metallen zusammenschmelzen. Keine dieser Verbindungen oder Legirungen ist aber von allgemeinerem Interesse mit Ausnahme des Schwefelkadmiums (CdS), das sich rein als Greenockit findet und bei der Zersetzung eines Kadmiumsalzes durch Schwefelwasserstoff als ein schön gelber Niederschlag erzeugt wird, der als Malerfarbe vorgeschlagen worden ist und Veranlassung zu Verwechslungen mit Schwefelarsen und Schwefelantimon geben kann, von denen er sich aber dadurch unterscheidet, dass er nicht in Schwefelalkalimetallen löslich ist.

Kupfer.

Cuprum . $Cu = 31{,}75$ oder $396{,}875$.

Dieses Metall findet sich gediegen zwar nur an wenigen Orten, gewöhnlich aber dann in grossen Massen, ferner oxydirt und mit Säuren oder geschwefelt und mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Es wird theils durch einfache Reduction der Erze mit Kohle oder der Salze mit Eisen, theils durch Röstung und Reduction kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten.

Die Reducirarbeit mittels Kohle wird nur mit oxydhaltigen Erzen vorgenommen, indem diese mit Kohle einfach eingeschmolzen werden. Das schwefelsaure Kupferoxyd, wie es sich natürlich in Grubenwässern aufgelöst vorfindet oder auch künstlich aus Kupfererzen erzeugt wird, so wie auch die bei manchen hüttenmännischen und anderen technischen Processen abfallenden kupferhaltigen Flüssigkeiten werden einfach dadurch auf Kupfer verarbeitet, dass man sie mit Eisenabfällen in Berührung bringt und das dabei sich abscheidende Kupfer (Cementkupfer) weiter wie unten angegeben reinigt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0402-4
DFG

Weit schwieriger ist die Gewinnung des Kupfers aus den kupferhaltigen Schwefelkiesen. Die gepochten Erze und Kupferschiefer werden geröstet und eingeschmolzen, wobei sog. Rohstein oder Kupferstein und Schlacken gewonnen und letztere während des Erkaltens in Scheiben abgerissen werden. Der gebildete Kupferstein wird zerschlagen oder granulirt (d. h. schmelzend in bewegtes Wasser gegossen), nochmals 4 bis 5 mal bei jedesmal gesteigerter Erhitzung geröstet und dann auf Schwarzkupfer verarbeitet, indem er mit Kohle eingeschmolzen wird, wobei zugleich nochmals Kupferstein oder sog. Dünnstein auftritt, der durch abermaliges Rösten und Schmelzen auf Schwarzkupfer verarbeitet wird. In England wird der erste Kupferstein mit kupferoxydhaltigen Schlacken geröstet und eingeschmolzen, und der hierbei erhaltene sog. Concentrationsstein nach dem Granuliren noch zweimal geröstet und eingeschmolzen, wobei Schwarzkupfer als sog. Blasenkupfer erhalten wird.

Die Kupferschiefer werden langsam geröstet und mit Flussspath und Schlacken, Krätze und Gestübbestein von Kupferschmelzarbeiten eingeschmolzen, wobei neben Kupferstein auch die sog. Eisensauen, d. h. ein sehr unreines Roheisen oder halbgahres Eisen in Klumpen auftreten. Der Kupferstein wird noch zweimal geröstet und dann als sog. Spurrost unter Schlacken mit Kohle eingeschmolzen, wobei man Concentrationsstein als sog. Spurstein erhält, der durch wiederholtes Rösten und Einschmelzen früherhin sogleich zu Schwarzkupfer verarbeitet wurde, jetzt aber fürerst entsilbert wird.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Schwarzkupfer wird nach der Beseitigung der Schlacken oberflächlich durch Wasser abgeschreckt und so in einzelnen Scheiben abgerissen, die dann mit Blei verschmolzen und abgesaigert werden, um das Silber zu gewinnen. Das dabei zurückbleibende Kupfer oder der sog. Darrling wird noch glühend aus dem Ofen genommen, in Wasser abgeschreckt, wobei sich die ansitzende Schlacke ablöst, und dem Gahrmachen unterworfen, indem man es mit Kohle vor dem Gebläse einschmilzt, und das geschmolzene Metall nach der Entfernung der Kohlen und Schlacken durch Schrecken mit Wasser in Scheiben abreisst, welche, da sie auf der Unterfläche ein zackiges und hackiges Ansehen haben, Rosettenkupfer genannt werden. Das so erhaltene Gahrkupfer wird endlich durch Umschmelzen vor dem Gebläse mit schwachem Wind unter Zusatz von altem Kupfer hammergahr, d. h. hämmer- und walzbar gemacht und nach einer gewissen Abkühlung in eiserne, mit Lehm ausgestrichene Formen gegossen; die noch rothwarmen Kupferstücke kommen unter den Hammer.

Reines Kupfer kann nur aus reinem Kupfervitriol durch Fällung mit kohlensaurem Natron und heftiges Glühen des ausgewaschenen und getrockneten, mit Harz oder Kohlenstaub vermengten Niederschlages unter einer Glasdecke vor dem Gebläse erhalten werden. Von fein pulveriger Form erhält man chemisch reines Kupfer, wenn man reine Kupfervitriollösung mit oxalsaurem Kali niederschlägt und das getrocknete Salz in einer einseitig verschlossenen Röhre glüht, wobei die Oxalsäure den Sauerstoff des Kupferoxydes aufnimmt und in Kohlensäure verwandelt wird ($CuO, C_2O_3 = Cu + 2\,CO_2$).

Das Kupfer ist braunroth, stark glänzend, ziemlich hart, aber elastisch zähe, äusserst dehnbar, von schönem und hellem Klang, hackigem Bruch und 8,92 bis 8,952 spec. Gewicht; es ist auch in Oktaëdern und Würfeln krystallisirbar, schmilzt bei starker Weissglühhitze und verflüchtigt sich im Focus des Hohlspiegels.

Das Kupfer hat nur in seinen Verbindungen medicinische Anwendung und wird zur Darstellung der verschiedenen Kupferpräparate benutzt. Seine Hauptverwendung findet es als Scheidemünze, als Beschlag für Schiffe, der aber durch Zink oder Eisen gegen die Einwirkung des Meerwassers geschützt wer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0403-9

den muss, und zur Darstellung von Kesseln, Siedepfannen, Destillirblasen, Kühlgeräthen u. s. w. für pharmaceutische, technische, gewerbliche und häusliche Zwecke, so wie zur Bereitung verschiedener sehr wichtiger Legirungen. Die kupfernen Gefässe müssen aber entweder gut verzinnt sein oder durch gehöriges Scheuern rein vom Oxyd gehalten werden, weil dieses durch verschiedene salzige, säuerliche und alkalische Substanzen gelöst und dadurch eine bei Speisen und Getränken sehr gefährliche Verunreinigung veranlasst wird.

Kupfer und Sauerstoff.

Das Kupfer ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich an der Luft; wird es jedoch erhitzt, so bedeckt es sich langsam mit einer schwarzen Kruste von Kupferoxyd (CuO), das beim Erhitzen des Kupfers vor dem Knallgasgebläse unter blendend grüner Lichtentwicklung entsteht; unter gewissen Umständen bildet sich auch Kupferoxydul (Cu_2O) und bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferoxydhydrat Kupfersuperoxyd (CuO_2) als ein dunkelbraunes, leicht zersetzbares Pulver und bei der Einwirkung von Chlorgas auf in Kalilauge aufgerührtes Kupferoxydhydrat Kupfersäure (CuO_3?), welche schön roth gefärbte, aber an der Luft sich bald zersetzende Salze bildet.

Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum . $CuO = 39{,}75$.

Das Kupferoxyd findet sich angeflogen auf Kupfererzen als Kupferschwärze und in Kratern von Vulkanen krystallisirt als Tenorit, sonst aber auch häufig mit Säuren verbunden und erzeugt sich nicht allein beim Erhitzen des Kupfers an der Luft als sog. Kupferhammerschlag, sondern auch bei der Einwirkung von Säuren auf Kupfer entweder unter theilweiser Desoxydation derselben, oder unter Zersetzung von Wasser.

Das Kupferoxyd lässt sich leicht und billig dadurch darstellen, dass man Kupferblechschnitzel zu wiederholten Malen stark glüht und durch Hämmern von der schwarzen Decke befreit, welche zerrieben, mit Wasser abgeschlemmt, getrocknet und nochmals schwach an der Luft geglüht wird. Schnell wird es erhalten durch Glühen von kohlensaurem Kupferoxydhydrat, bis dieses durch und durch schwarz geworden ist. Oder man lässt 2 Th. salpetersaures Kupferoxyd an der Luft zerfliessen, vermengt es mit 1 Th. Kupferfeile und lässt es so lange stehen, bis sich durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft basisches salpetersaures Kupferoxyd gebildet hat;

$$CuO, NO_5 + Cu + O = NO_5, 2\,CuO.$$

Dieses wird in einem Tiegel oder in einer Retorte mit Vorlage (und Wasser zur Verdichtung des Salpetrigsäuregases) bei anfangs mässigem, später aber verstärktem Feuer erhitzt, bis es sich vollständig in eine schwarze Masse verwandelt hat, welche von einem möglichen Rückhalt an salpetersaurem Salz durch Kochen mit Kalilauge befreit werden kann.

Das Kupferoxyd, wie es natürlich als Tenorit vorkommt, oder durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten wird, stellt tetraëdrische Krystalle, gewöhnlich aber ein schwarzes Pulver von 6,4 spec. Gewicht dar. Es ist härter als Kalkspath, erst bei den höchsten Hitzgraden schmelzbar, aber nicht flüchtig, wird durch Wasserstoffgas vor und durch Kohle bei dem gelinden Glühen reducirt, bildet mit Wasser ein blaues Hydrat, das beim Kochen mit Wasser das Hydratwasser abgiebt und schwarz wird, und ist in kohlensaurem Ammoniak mit schön lasurblauer Farbe löslich.

Das reine Kupferoxyd dient bei der Elementaranalyse organischer Körper, das unreinere, als sog. Kupferasche zur Gewinnung von Kupfer und Kupfervitriol, zur Färbung des Glases und in der Glas-, Fayence- und Steingutmalerei als grün färbendes Material, und das Kupferoxydhydrat mit Eiweiss oder Leim als Malerfarbe.

Kupferoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Kupferoxyd löst sich in verschiedenen Sauerstoffsäuren und bildet mit allen auf unmittelbare oder mittelbare Weise die Kupferoxydsalze, *Salia cuprica*. Diese sind meist blau oder grün und, wenn sie in Wasser löslich (wo sie dann auch krystallisirbar) sind, von saurer Reaction, widerlichem, metallischem Geschmack, brechenerregender und giftiger Wirkung. Die Lösungen geben mit ätzenden und kohlensauren Alkalien einen blassbläulichen, hellbläulichgrünen oder hellgrünlichblauen, in reinem und kohlensaurem Ammoniak mit schön lasurblauer Farbe löslichen, mit Blutlaugensalz einen rothbraunen und mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag und mit Zink, Eisen, Kadmium oder Blei zusammengebracht metallisches Kupfer als dunkelbraunes Pulver oder braunrothen Beschlag. In der Glühhitze werden die Kupferoxydsalze zersetzt, und vor dem Löthrohre geben sie mit Soda auf Kohle erhitzt ein rothes Metallpulver, und mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen in der inneren Flamme ein rothbraunes, in der äusseren ein grünes Glas.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Durch Lösen von metallischem oder oxydirtem Kupfer in Salpetersäure darzustellen, krystallisirt in saphirblauen, vierseitigen Säulen, ist sehr zerfliesslich und leicht in Wasser löslich, zerstört organische Gebilde und kann noch verschiedene Antheile Kupferoxyd zu basischen Salzen aufnehmen.

Es wird trocken in der Feuerwerkerei, als Oxydationsmittel und zur Darstellung von Kupferoxyd und einem Bergblau, als Bronzirflüssigkeit, bei der Siderographie, zum Bruniren von Eisen u. s. w. benutzt.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Ist im neutralen Zustand für sich unbekannt, findet sich aber mit Kupferoxydhydrat als Lasurerz ($2\,[CuO, CO_2]$. CuO, HO) in lasurblauen, halbdurch-

sichtigen bis undurchsichtigen, schiefen rhomboidalen Säulen oder traubigen, nierenförmigen, derben und erdigen Massen, mit schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd als Caledonit ($2\,[PbO, CO_2] + 3\,[PbO, SO_3] + CuO, CO_2$) und mit Kupferoxyd- und Zinkoxydhydrat und kohlensaurem Zinkoxyd als Aurichalcit, im basischen Zustand als Mysorin (CO_2, $2\,CuO$) und als Malachit (CO_2, $2\,CuO$, HO) in grünen, blättrigen, faserigen, derben und erdigen Massen.

Das natürliche, kohlensaure Kupferoxydhydrat wird zuweilen als Bergblau, das künstlich erzeugte als Bremerblau, das natürliche basische kohlensaure Kupferoxyd zu Zierrathen geschliffen und gemahlen als Berggrün, oder künstlich erzeugt als Mineralgrün, Bremergrün oder Braunschweigergrün zu Farben benutzt; das Lasurerz und der Malachit dienen auch zur Kupfergewinnung.

Schwefelsaures Kupferoxyd. *Cuprum oxydatum sulphuricum* . $CuO, SO_3, 5\,HO = 122{,}75$.

Dieses von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Cuprum sulphuricum* aufgeführte Salz heisst auch blauer oder Kupfer-Vitriol, *Vitriolum coeruleum s. cupri*; es findet sich in Grubenwässern aufgelöst oder an dem Holzwerk der alten Grubenbauten ausgewittert und wird im Grossen auf verschiedene Weise, für pharmaceutische Zwecke gewöhnlich aber aus Kupfer und Schwefelsäure dargestellt.

Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Kupfervitriols, wenn er frei von Zink ist und nur Spuren von Eisen enthält. Ein Gleiches gestattet die Preuss. Pharmakopöe für den zum äusserlichen Gebrauch dienenden Kupfervitriol, während der für den innerlichen Gebrauch zu verwendende auf folgende Weise dargestellt werden soll: Einen Theil Kupferspäne übergiesst man in einer gläsernen Retorte mit einem Gemische von drei Theilen rectificirter Schwefelsäure und einem Theil destillirten Wassers und setzt dann die Retorte in ein (erhitztes) Sandbad, damit sich das Kupfer oxydirt und mit der Schwefelsäure verbindet. Die daraus erhaltene Masse wird zerrieben und in siedendem destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation gebracht; die gebildeten Krystalle werden gut abgewaschen, getrocknet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bei der Erhitzung des Kupfers mit Schwefelsäure wird ein Theil derselben desoxydirt, um das Kupfer zu oxydiren und für die Verbindung mit dem unzersetzten Theil der Schwefelsäure geeignet zu machen; der Process findet unter Entwicklung von Schwefligsäuregas statt, denn

$$CuO + 2\,SO_3 = CuO, SO_3 + SO_2.$$

Wenn nun die Schwefligsäure nicht benutzt werden kann, und da zur Bereitung des Kupfervitriols die doppelte Menge der Schwefelsäure, welche in Verbindung eingeht, nothwendig ist, so ist diese Bereitungsweise eine kostspielige, besonders da man Verfahrungsweisen hat, bei welchen die Oxydation des Kupfers nicht auf Kosten des Sauerstoffes der Schwefelsäure, sondern durch den uns umsonst zu Gebote stehenden Sauerstoff der Luft bewerkstelligt wird. Dieses ist nun der Fall, wenn man statt des metallischen Kupfers durch Glühen desselben an der Luft gebildetes Oxyd zur Lösung in Schwefelsäure verwendet oder, da hier durch die Glühung Kosten verursacht werden, das Kupfer mit einer verdünnten Schwefelsäure in Berührung bringt, diese zu wiederholten Malen abgiesst und das feuchte Kupfer längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung lässt. Hierbei oxydirt sich jedesmal das Kupfer oberfläch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0406-6
DFG

ich, und das gebildete Oxyd wird beim Aufgiessen der Säure gelöst, bis jenes vollständig verschwunden oder diese gesättigt ist. Bringt man das zu lösende Kupfer, am besten in Blechform, da, wie die Pharmakopöe verordnet, Kupferspäne nicht leicht rein aus Werkstätten zu beziehen sind, in zwei verschiedene Gefässe, so kann man mit dem Ausgiessen der Säure und mit dem Stehenlassen des feuchten Kupfers wechseln, indem man die saure Flüssigkeit, wenn sie eine Zeitlang auf dem Kupfer in dem einen Gefäss gestanden hat, in das zweite Gefäss, und von hier nach einiger Zeit wieder in das erste Gefäss giesst, und so fortfährt, bis keine Lösung mehr stattfindet. Wenn diese wechselnde Behandlung in Bleigefässen unter mässiger Erwärmung stattfindet, so wird sogar in Folge der durch die Berührung mit Blei erhöhten elektropositiven Natur des Kupfers von diesem aus dem Wasser der Sauerstoff angezogen und weit schneller die Lösung des Kupfers veranlasst, eine Bereitungsweise, die bereits im Grossen ausgeführt wird und einen sehr neutralen Kupfervitriol giebt.

Im Grossen werden die beim Kupferausschmelzen sich bildenden Schlacken, die noch Schwefelkupfer enthalten, oder auch schwefelkupferhaltige Erze zu wiederholten Malen geröstet und mit Wasser ausgelaugt, oder absichtlich dazu dargestelltes Schwefelkupfer, entweder durch Zusammenschmelzen von Gahrkupfer und Schwefel oder, wie bei einer Methode der Sodabereitung, durch Digestion des Kupferoxydes mit Schwefelnatrium gewonnen, der Röstung und dem Auslaugen unterworfen. Auch wird Malachit oder Lasurerz mit Schwefelsäure digerirt und mit Wasser ausgezogen. In allen Fällen wird die erhaltene Lauge in Pfannen von Kupfer oder Blei zur Krystallisation verdampft, und in grossen Bottichen der langsamen Abkühlung überlassen, die Mutterlauge aber so oft eingedampft und abgekühlt, als sie noch deutliche Krystalle von Kupfervitriol giebt.

Endlich werden auch beim Weisssieden der Platten für Silbermünzen, beim Beizen der Kupferbleche, beim Affiniren des güldischen Silbers, beim Scheiden des Goldes vom Silber und Kupfer mit Schwefelsäure, mehr oder weniger verdünnte Lösungen von Kupfervitriol gebildet und dieser durch Einsieden und Krystallisation gewonnen.

Kupfervitriol, welcher schwefelsaures Zinkoxyd, Kobaltoxydul oder Nickeloxydul enthält, ist nicht gut zu reinigen; enthält er hingegen nur schwefelsaures Eisenoxydul und Manganoxydul, so hat man ihn im zerriebenen Zustand mit etwas rauchender Salpetersäure gleichmässig zu befeuchten und in einem Tiegel bis zum schwachen Rothglühen zu erhitzen, wodurch die genannten Salze fürerst in basische Oxydsalze verwandelt und dann zersetzt werden; beim Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Erkalten krystallisirt reiner Kupfervitriol.

Was die Prüfung des schwefelsauren Kupferoxydes betrifft, so geschieht diese durch Ammoniak im Ueberschuss auf Eisen, indem dieses als Oxyd oder Oxydul unlöslich ist, auf Zink, Mangan, Kobalt und Nickel durch Schwefelammonium in der vollständig durch Schwefelwasserstoff zersetzten sauren Lösung und auf schwefelsaures Kali durch Verdampfen der mit Schwefelammonium gefällten Flüssigkeit an dem Rückstand, der die Kalireactionen zeigt.

Das schwefelsaure Kupferoxyd krystallisirt in lasurblauen, schiefen rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, verliert bei $+40^0$ C. $^4/_5$, aber erst bei 200^0 den Rest des Krystallwassers, wird nicht bei gelinder, wohl aber bei starker Glühhitze zersetzt und löst sich leicht in Wasser. Es bildet mit schwefelsauren Alkalien ihm sehr ähnliche Doppelsalze, und mit Ammoniak unter Austausch der Säure ein schön lasurblaues Salz (vergl. unter Ammoniaksalzen); er kann auch noch mehrere Verhältnisse Kupfer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0407-2

oxyd zu basischen Salzen aufnehmen, und findet sich als basisches Salz im Brochantit (SO_3, 3 CuO, 3 HO) und einem anderen Mineral (SO_3, 4 CuO, 4 HO) natürlich vor.

Der Kupfervitriol wird innerlich und äusserlich als Heilmittel und zur Darstellung der unlöslichen Kupfersalze und Farben, ferner zum Bruniren des Eisens, zum Färben des Goldes im Glühwachs, in der Schwarzfärberei, als Reservage in der kalten Küpe u. s. w. benutzt. Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Mehl, dem er zu $^1/_{40000}$ beigemischt die Eigenschaft ertheilt, ein sehr weisses Brot zu geben, welche Anwendung gänzlich zu verwerfen, und er hierbei dadurch nachweisbar ist, dass die frische Brotfläche mit Blutlaugensalz beträpfelt, nach einiger Zeit braunroth erscheint oder einen derartigen Farbenstich erhält. Auch schützt er den Samenweizen gegen den in der Blüthe hervortretenden Brand.

Kieselsaures Kupferoxyd.

Findet sich natürlich als Dioptas (3 CuO, 2 SiO, 3 HO) und als Kieselmalachit (3 CuO, 2 SiO_3, 6 und 12 HO) in spangrünem, derben, nierenförmigen, traubigen und erdigen Massen.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Findet sich im basischen und gewässerten Zustand als Libethenit (PO_5, 4 CuO, 2 HO), als Ehlit (PO_5, 4 CuO, 2 HO), als Phosphorochalcit (PO_5, 5 CuO, 5 HO), als Trombolith (2 PO_5, 3 CuO, 6 HO) und als ein unbenanntes Mineral (PO_5, 6 CuO, 3 HO).

Arsenigsaures Kupferoxyd.

Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit einem arsenigsauren Alkali erzeugbar, ist von angenehm grüner Farbe, pulverig, geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, aber in Säuren und Ammoniak löslich, und bildet mit essigsaurem Kupferoxyd ein prächtig grün gefärbtes Doppelsalz.

Das arsenigsaure Kupferoxyd wird unter dem Namen Scheele'sches Grün und das arsenigessigsaure Kupferoxyd unter der Bezeichnung Schweinfurter Grün als Anstrichfarbe benutzt, wozu sie aber mit Oel aufgetragen werden müssen, da sie als Wasserfarben leicht abstäuben und dadurch die Zimmerluft für die Gesundheit sehr nachtheilig machen. Auch sollen diese Farben an feuchten Stellen aufgetragen, arsenikalische Dämpfe entwickeln und müssen demnach auch in dieser Beziehung sehr nachtheilig wirken.

Arsensaures Kupferoxyd.

Findet sich im basischen Zustand und gewässert als Erinit (AsO_5, 5 CuO, 2 HO), als Condurrit (AsO_5, 6 CuO, 4 HO), als Kupferglimmer (AsO_5, 8 CuO, 12 HO) und als Linsenerz (PO_5, 10 CuO, 30 HO) und als Euchroit mit Kupferoxydhydrat, als Olivenit mit phosphorsaurem Kupferoxyd und als Kupferschaum mit kohlensaurem Kalk.

Chromsaures Kupferoxyd.

Ist im basischen Zustand schön grün und als Farbmaterial vorgeschlagen worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0408-8

Kupferoxydul.

Cuprum oxydulatum . $Cu_2O = 73{,}5$.

Das Kupferoxydul findet sich natürlich als Rothkupfererz und bildet sich beim schwachen Glühen von 5 Th. Kupferoxyds mit 4 Th. fein zertheilten Kupfers in einem bedeckten Tiegel, als Hydrat bei der Zersetzung des Kupferchlorürs durch kohlensaures Natron und beim Kochen von Kupfervitriol mit Zucker und Aetznatron in Wasser.

Das natürliche, so wie das beim Ablöschen des Gahrkupfers sich erzeugende Kupferoxydul stellt diamantglänzende, dunkelcochenillrothe, ein carminrothes Pulver gebende Krystalle, und als Hydrat ein pomeranzengelbes, an der Luft bald in Oxyd übergehendes Pulver dar. Die Kupferoxydulsalze, *Salia cuprosa*, sind im neutralen Zustand farblos, im basischen von bräunlicher Farbe und ohne Farbe in Ammoniak löslich. Ammoniak bildet auch in verschlossenen Gefässen mit metallischem Kupfer eine farblose Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak, die an der Luft unter Bildung von Kupferoxyd lasurblau wird. Aus Kupferoxydul besteht der matte Ueberzug verschiedener kupferner Gefässe.

Kupfer und Chlor.

Das Kupfer im ausgewalzten und erwärmten Zustand in trocknes Chlorgas gebracht, verbrennt mit grünem Licht zu Kupferchlorid (Cu Cl), das über 200° erhitzt, die Hälfte Chlor entlässt und sich in Kupferchlorür (Cu_2 Cl) verwandelt.

Kupferchlorid.

Chloretum Cupri . Cu Cl = 67,25.

Das Kupferchlorid bildet sich auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kupferoxyd und in Verbindung mit Kupferoxyd-Hydrat bei Einwirkung feuchter Chloralkalimetalle auf Kupfer an der atmosphärischen Luft. Es ist im wasserfreien Zustand gelbbraun, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und krystallisirt mit Wasser in smaragdgrünen, vierseitigen Säulen, die leicht in Weingeist löslich sind, und bei 200° C. das Wasser, in höherer Temperatur auch Chlor entlassen. Es bildet mit Kupferoxyd das Kupferoxychlorid, welches natürlich als Atacamit (Cu Cl, 3 CuO, 3 HO) in smaragdgrünen Oktaëdern und nadelförmigen Krystallen, auch in derben Massen vorkommt, und verbindet sich mit Chlorammonium zu einem Doppelsalze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0409-7

Das Kupferchlorid wird nur in Verbindung mit Chlorammonium (s. unter Salmiak) als Heilmittel angewendet. Man benutzt es ausserdem zur Darstellung von Bremer- oder Bergblau, und in der weingeistigen Lösung zur Bildung grüner Flammen für theatralische Zwecke, und kann es auch zur Bereitung von Chlor verwenden, indem das beim Erhitzen entstehende Chlorür leicht durch Salzsäure und atmosphärische Luft wieder in Chlorid verwandelt wird.

Das Kupferchlorür (Cu_2Cl) entsteht bei der Erhitzung des Kupferchlorides über $+200^0$ C., ist gelbbraun und in rothbraunen Tetraëdern krystallisirbar, in Salzsäure löslich und an der Luft leicht oxydirbar. Die salzsaure Auflösung giebt mit Wasser einen weissen Niederschlag und beim Verdampfen an der atmosphärischen Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Wasser aus dem Wasserstoff der Salzsäure Kupferchlorid; $Cu_2Cl + ClH + O = 2\,CuCl + HO$.

Kupfer und Brom oder Iod.

Das Kupfer kann mit dem Brom Kupferbromür (Cu_2Br) und Kupferbromid ($CuBr$), aber mit dem Iod nur Kupferiodür (Cu_2I) bilden, welche Verbindungen den Chlorverbindungen analog sich verhalten und mit Ausnahme des Kupferiodürs, das bei einer Bereitungsweise des Iodes ins Spiel kommt (vergl. S. 266), kein pharmaceutisches Interesse haben.

Kupfer und Schwefel oder Selen.

Beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Schwefel bildet sich unter hellrother Lichtentwicklung Kupfersulphür (Cu_2S) als eine schwarzgraue metallglänzende Masse, zuweilen auch in Oktaëdern krystallisirt; es ist leichter als Kupfer schmelzbar und oxydirt sich nur beim Erhitzen an der Luft. Es findet sich natürlich als Kupferglanz in Säulen und Dodekaëdern krystallisirt, mit Schwefelwismuth als Kupferwismutherz (Bi_2S_3, $3\,Cu_2S$), mit Schwefelwismuth und Schwefelblei als Nadelerz (Bi_2S_3, $3\,Cu_2S + 2\,[Bi_2S_3, 3\,PbS]$), mit Schwefelarsen und Schwefelantimon als Polybasit, mit Schwefelarsen und Schwefeleisen als Tennantit, und mit Schwefelzinn als Zinnkies (Cu_2S, SnS), auch in den meisten Arten des Bleiglanzes.

Der künstliche Kupfersulphür wird durch Röstung auf Kupfervitriol bearbeitet und dient mit Schwefelsilber und Schwefelblei zum Niello für die Ausfüllung der Vertiefungen in gravirtem oder gepresstem Silber.

Das Kupfersulphid (CuS) wird durch Zersetzung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff gebildet und findet sich natürlich als Kupferindig als eine leicht zerreibliche, schwarzblaue Masse, wogegen das künstlich erzeugte ein bräunlich-schwarzes Pulver ist, das an der Luft durch Oxydation grün wird; es entlässt beim Erhitzen die Hälfte Schwefel. Als Schwarzerz kommt es natürlich mit Schwefelantimon verbunden vor.

Das Selenkupfer oder Kupferselenür (Cu_2Se) findet sich

natürlich als ein stahlgraues, leicht schmelzbares Erz, ferner mit 1, 2 und 4 Antheilen Selenblei verbunden und mit Selensilber als Eukaërit (Cu_2Se, $AgSe$).

Kupfer und die übrigen nichtmetallischen Stoffe.

Das Kupfer verbindet sich, ausser dem Wasserstoff, mit allen übrigen nicht metallischen Stoffen; von diesen Verbindungen sind nur zu erwähnen:

Phosphorkupfer kann in mehreren Verhältnissen bestehen und ist als $Cu_{12}P$ so stahlartig hart, dass daraus schneidende Instrumente gearbeitet werden.

Arsenkupfer ist bei gleichen Theilen weissgrau, metallglänzend, spröder und leichter schmelzbar als Kupfer, wird aber an der Luft durch Oxydation des Arsens blind und verliert beim Erhitzen alles Arsen; es wurde früher als Weisskupfer oder weisses Tomback zu verschiedenen Geräthschaften, wie Leuchtern, Lichtputzen, Schnallen, Wagen- und Pferdegeschirr u. s. w. verarbeitet, ist aber jetzt, und mit Recht, durch das Neusilber und die plattirten Waaren verdrängt worden. Antimonkupfer ist sehr spröde, blass violett, von blättrigem Gefüge und ein Bestandtheil des Britanniametal und einer Art Pewter.

Kupfer und andere Metalle.

Das Kupfer lässt sich mehr oder weniger leicht mit anderen Metallen zusammenschmelzen und bildet mit denselben viele für Künste und Gewerbe sehr wichtige Legirungen.

Zinnkupfer bildet bei 3 bis 15% Zinn die Bronze der Alten, aus welcher Münzen, Schwerter, Hausgeräthe u. s. w. angefertigt und theils hart, theils durch Ablöschen weich und biegsam gemacht wurden (die neue Bronze enthält zugleich Zink und etwas Blei); die Glockenspeise oder das Glockenmetall, so wie das chinesische Glockenmetall, *Gong-gongs*, enthalten 22%, das Kanonengut aber 11 bis 13% Zinn; das englische Glockenmetall auf 80 Kupfer 10,1 Zinn, 5,6 Zink und 4,3 Blei, das Spiegelmetall $^1/_3$ Zinn, und das Metall für Klingeln, Cymbeln u. s. w. ist eine der Glockenspeise ähnliche Legirung, die zuweilen etwas Zink enthält. Bei der Verzinnung kupferner Gefässe entsteht wohl auch auf der Oberfläche des Kupfers eine Legirung, auf der sich reines Zinn niederlegt. Goldkupfer ist hochgelb, röthlich gelb oder roth, härter und leichter schmelzbar als Gold, und stellt das karatige Gold dar, aus welchem nur die Münzen und Goldgeräthschaften verfertigt werden. Platinkupfer ist bei gleichen Theilen goldähnlich und geschmeidig, und bei 16 Kupfer und 7 Platin mit 1 Zink dem Gold sehr ähnlich, da es sich ausziehen und auswalzen lässt und selbst von starker Salpetersäure nicht angegriffen wird. Silberkupfer ist eben so dehnbar wie Silber, aber härter und klingender, und stellt das löthige Silber für Münzen und Geräthschaften dar. Kupferamalgam entsteht nur mittelbar und ist von blassrother Farbe. Bleikupfer bildet sich nur in heftiger Rothglühhitze und trennt sich bei langsamer Abkühlung in zwei verschiedenen Legirungen, was für die Silberabsaigerung von Wichtigkeit ist, da das Silber fast gänzlich in die schwere Legirung übergeht. Zinkkupfer stellt den Gelbguss oder das Messing, und den Rothguss oder das Tomback dar, ersterer bei $^1/_4$ bis $^1/_3$, letzterer bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0411-4

weniger Zink; das Knittergold oder Rauschgold ist fein ausgeschlagenes Messing und das Messingloth aus 2 Th. Messings und 1 Th. Zinks, das Bathmetall aus 32 Th. Messings und 9 Th. Zinks, das Birminghamer Platin aus 8 Th. Messings und 5 Th. Zinks, das Bristoler Messing aus 2 Th. Kupfers und 1 Th. Zinks, das mosaische Gold aus 100 Th. Kupfers und 52 bis 55 Th. Zinks zusammengesetzt; der Rothguss wird aus 1 Th. Zinks und 5 bis 10 Th. Kupfers zusammengeschmolzen und bildet das rothe Messing oder Tomback im engeren Sinne, das Prinzenmetall, Pinchbeck, Manheimer Gold, die neue Bronze (welche auch einen Zusatz von Blei oder Zinn hat) u. s. w. Alle diese Legirungen, besonders die messingartigen, oxydiren sich an feuchter Luft und entlassen an saure, alkalische und salzige Flüssigkeiten sowohl Zink wie Kupfer, wesshalb sie nur unter gewissen Verhältnissen zu gewöhnlichen Geräthschaften brauchbar sind und, wenn sie als Koch-, Speise- und Trinkgeschirre benutzt werden sollen, eigentlich verzinnt sein müssen. In pharmaceutischen Laboratorien und Dispensiranstalten sollten sie gänzlich beseitigt werden. Ueber die Legirungen des Kupfers mit Zink und Nickel s. bei letzterem.

Kobalt.

Cobaltum . Co = 29,5 oder 368,75.

Dieses Metall hat sowohl für sich als in seinen Verbindungen kein pharmaceutisches Interesse, wenn wir ihm nicht ein solches desshalb gewähren wollen, dass es mitunter im käuflichen Kupfervitriol vorkommt. Es lässt sich durch Reduction des Oxydes mit Kohle bei hoher Temperatur, im Kleinen durch Glühen des oxalsauren Salzes bei Abschluss der Luft darstellen.

Es ist weissgrau, lebhaft glänzend, mittelmässig hart und ziemlich spröde, von 8,71 spec. Gewicht, schwach magnetisch, sehr strengflüssig und nicht flüchtig, läuft an der Luft wie Stahl an, und verbrennt bei heftiger Hitze mit rother Flamme zu einem Gemenge von Kobaltoxydul (CoO) und Kobaltoxyd ($Co_2 O_3$), von denen aber nur das erstere mit Säuren wirkliche Salze giebt; bildet auch unter gewissen Umständen eine Kobaltsäure (CoO_2).

Das Kobaltoxydul ist hellgrüngrau oder olivengrün, als Hydrat rosenroth und bildet mit den Sauerstoffsäuren die Kobaltoxydulsalze, *Salia cobaltosa*, die wasserhaltig pfirsichblüthroth, wasserfrei gewöhnlich blau sind und am besten auf trocknem Weg erkannt werden, indem sie beim Erhitzen vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda ein magnetisches Pulver, mit Borax und Phosphorsalz blaue Gläser und mit Magnesia ein rothes, mit Thonerde ein blaues und mit Zinkoxyd ein grünes Pulver geben; in den wässerigen Lösungen geben sie mit kohlensaurem Ammoniak einen rothen, im Ueberschuss mit grüner Farbe löslichen Niederschlag.

Von den Kobaldoxydulsalzen ist zu erwähnen: Das salpetersaure Kobaltoxydul, da es als Reagens für Magnesia-, Thonerde- und Zinksalze auf trocknem Wege, so wie auch zur Darstellung des Rinmann'schen Grüns,

Kobaltgrüns oder grünen Zinnobers, eines in verschiedenen Verhältnissen aus Kobaltoxydul und Zinkoxyd bestehenden Gemenges dient; das schwefelsaure Kobaltoxydul, welches im basischen Zustand natürlich als Kobaltvitriol ($SO_3, 3CoO, 8HO$) in fleischrothen, glanzlosen Massen oder als Ueberzug vorkommt; das kieselsaure Kobaltoxydul, macht die Hauptmasse der sog. Smalte aus; das phosphorsaure Kobaltoxydul, das beim Glühen mit der achtfachen Menge feuchten Alaunerdehydrates das Thenard'sche Blau giebt. Arsenigsaures Kobaltoxydul findet sich natürlich als Kobaltbeschlag oder rother Erdkobalt gewöhnlich mit Nickeloxydul und Eisenoxyd, Arsensäure und Schwefelsäure verbunden. Arsensaures Kobaltoxydul findet sich gewässert als Kobaltblüthe oder strahliger rother Erdkobalt, auch mit Eisenoxydul verbunden.

Das Kobaltoxyd findet sich natürlich als Kobaltschwärze und mit Manganoxyd als schwarzer Erdkobalt, entsteht bei dem schwachen Erhitzen des salpetersauren Kobaltoxyduls, ist schwarz und löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoffgas, auch in Sauerstoffsäuren zu Kobaltoxydsalzen, *Salia cobaltica*, die sich aber durch Wärme und Licht zersetzen.

Von den übrigen Verbindungen des Kobaltes sind zu erwähnen: Das Kobaltchlorür (CoCl), das mit viel Wasser eine farblose, mit weniger Wasser eine rothe Lösung und beim Eintrocknen eine blaue Masse bildet und als sympathetische Tinte benutzt wird, um an und für sich unsichtbare Schriftzüge beim Erwärmen mit blauer Farbe hervortreten zu lassen. Das Kobaltsulphid findet sich natürlich als Kobaltkies in zinnweissen bis lichtstahlgrauen, regelmässigen Oktaëdern und Cubooktaëdern von 5,0 spec. Gewicht. Selenkobalt kommt mit Selenblei verbunden vor. Arsenkobalt findet sich mit sehr kleinen Mengen Eisen als Tesseralkies (Co_2As_3) in zinnweissen Würfeln und Oktaëdern von 6,78 spec. Gewicht, mit Kobaltsupersulphid als Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($CoAs, CoS_2$) in silberweissen, etwas röthlichen, lebhaft metallglänzenden Pentagonaldodekaëdern von 6,23 — 6,44 spec. Gewicht, ferner mit Arseneisen u. s. w. im Speiskobalt, der wie die übrigen Erze auf Smalte, Arsen und Arsenigsäure, letzterer auch auf Nickel bearbeitet wird.

Nickel.

Niccolum . Ni = 29,5 oder 368,75.

Auch dieses Metall hat kein pharmaceutisches und nur insofern ein allgemeineres Interesse, als es mit Zink und Kupfer verbunden eine sehr wichtige Legirung, das Neusilber, bildet. Es findet sich nicht sehr häufig, theils gediegen als Fossil und als Bestandtheil der metallischen Meteorsteine, theils oxydirt und mit Säuren verbunden, theils geschwefelt und arsenirt und mit anderen Schwefel- und Arsenmetallen verbunden.

Man gewinnt das Nickel im Grossen durch Rösten des Kupfernickels und Nickelglanzes oder der Kobaltspeise, Erhitzen und schwaches Glühen der gerösteten Erze mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Wasser und fractionirte Fällung der hellen Lösung mit kohlensaurem Natron, wobei anfangs die fremden

Metalloxyde und, wenn der Niederschlag rein roth erscheint, das Nickeloxydul gefällt werden. Der rothe Niederschlag wird für sich gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, einige Zeit mit salzsaurem Wasser digerirt, um einen Rückhalt von fremden Metalloxyden zu beseitigen, dann mit Mehlteig zusammengeknetet und, zwischen Kohlenstaub in einem Graphittiegel eingelegt, der heftigsten Weissglühhitze ausgesetzt, wobei das reducirte Metall zusammenschweisst. Oder das geröstete Nickelerz wird mit Pottasche und Schwefel zweimal zusammengeschmolzen, wodurch das Arsen beseitigt und Schwefelnickel erzeugt wird, das man in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure oder in reiner Salpetersäure löst, die Lösung mit kohlensaurem Natron fractionirt fällt und sonst wie oben behandelt. Im Kleinen gewinnt man es aus reinem oxalsaurem Nickeloxydul cohärent, wenn man dieses in eine starke Glasröhre fest einstampft und so in einem kleinen Tiegel zwischen Kohlenstaub einer nur langsam und zuletzt bis zum Weissglühen gesteigerten Temperatur aussetzt, wobei anfangs unter Entwicklung von Kohlensäure das Metall regulinisch auftritt ($NiO, C_2O_3 = Ni + 2CO_2$) und zuletzt schweisst.

Das Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend, in Wärme und Kälte gleich streck- und dehnbar, von 8,82 bis 8,93 spec. Gewicht, stark magnetisch, äusserst strengflüssig und nicht flüchtig.

Man benutzt das reine Nickel nur zur Verfertigung von Magnetnadeln und mit Kupfer und Zink zum Neusilber, mit Eisen zur Darstellung eines künstlichen Meteorstahles.

Nickel und die nichtmetallischen Stoffe.

Das Nickel läuft an der Luft nur erst bei höherer Temperatur wie Stahl an, bedeckt sich beim fortgesetzten Glühen an der Luft mit einer braunen spröden Masse, welche jedoch noch dem Magnet folgt, verbrennt in der mit Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme unter Funkensprühen, zersetzt in der Glühhitze langsam den Wasserdampf und wird in Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure unter Bildung von Nickeloxydul, das in kleinen, hell olivengrünen, feuerbeständigen Krystallen erhalten werden kann und mit Wasser ein apfelgrünes Hydrat darstellt, gelöst und in Nickeloxydulsalze, *Salia niccolosa*, verwandelt. Diese sind wasserhaltig grün, wasserfrei blass grünlichgrau und von süsslich-metallischem Geschmack, geben vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda geschmolzen ein graues, magnetisches Metallpulver, und mit Borax und Phosphorsalz ein gelbrothes Glas und bilden mit den reinen und kohlensauren feuerbeständigen Alkalien einen permanenten apfelgrünen, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak einen grünen, im Ueberschuss mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag.

Das arsensaure Nickeloxydul findet sich im basischen Zustand als Nickelocker ($AsO_5, 3NiO, 8HO$) in derben, zerreiblichen, erdigen, grünen Massen vor.

Das Nickeloxyd (Ni_2O_3) findet sich natürlich als Nickelschwärze

und erzeugt sich beim Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul, ist schwarz, bildet mit wenigen Säuren die sehr unbeständigen Nickeloxydsalze, *Salia niccolica*, und verhält sich gegen Salzsäure und Ammoniak wie das Kobaltoxyd.

Beim Erhitzen von feinzertheiltem Nickel in Chlorgas bildet sich unter starker Feuerentwicklung Nickelchlorür ($NiCl$) in blass- bis goldgelben, glänzenden, zarten, talkartig anzufühlenden Krystallschuppen, beim Lösen von Nickel oder Nickeloxydul in Salzsäure und Verdampfen eine gewässerte Verbindung in smaragdgrünen, zerfliesslichen Säulen; die sehr verdünnte neutrale Lösung kann als sympathetische Tinte benutzt werden, indem die unsichtbaren Schriftzüge auf Papier beim Erwärmen gelb werden, und die saure Lösung ist zum Bruniren der Flintenläufe vorgeschlagen worden.

Nickelsulphid (Ni_2S_3) findet sich natürlich mit Schwefelwismuth (Ni_2S_3, BiS) als Nickelwismuthglanz in silberweissen Oktaëdern, Nickelsupersulphid (NiS_2) mit Antimonnickel als Nickelspiessglanzerz und Nickelsulphür (NiS) als Haarkies in haarförmigen, regelmässig sechstheiligen, messinggelben bis speisgelben Säulen, auch mit Schwefeleisen als Eisennickelkies, und bildet sich beim Erhitzen von Nickel mit Schwefel unter starker Feuerentwicklung als eine speisgelbe, spröde, nicht magnetische Masse.

Arsennickel entsteht aus den Elementen ohne Feuererscheinung und findet sich als Plakodin (Ni_4As) mit Spuren von Kobalt, Kupfer, Eisen und Schwefel in hell speisgelben Krystallen, als krystallisirte Kobaltspeise (Ni_3As) zuweilen in Smalteöfen in stark glänzenden, hell tombackfarbigen Krystallen, als Kupfernickel rein (Ni_2As) in licht kupferrothen, doppelt sechsseitigen Pyramiden, auch mit Antimonnickel verbunden, und als Arseniknickel oder Weissnickelerz ($NiAs$) in zinnweissen spröden Würfeln.

Antimonnickel entsteht aus den Elementen unter rother Feuererscheinung und findet sich als Antimonnickelerz (Ni_2Sb) in licht kupferrothen, stumpfen, doppelt-sechsseitigen Pyramiden oder sechsseitigen Tafeln, als Nickelspiessglanzerz ($NiSb, NiS_2$) in blei- bis stahlgrauen regelmässigen Oktaëdern und als eine Art des Kupfernickels (Ni_2Sb, $11\,Ni_2As$ und Ni_2Sb, $2\,Ni_2As$) in den oben beschriebenen Krystallen.

Nickel und Metalle.

Das Nickel lässt sich mit den übrigen Metallen legiren und ertheilt denselben in der Regel edlere Eigenschaften, d. h. die Bestandtheile der Legirungen sind weniger leicht dem Einfluss der atmosphärischen Luft und der Einwirkung von sauren, alkalischen und salzigen Flüssigkeiten unterworfen, also weniger leicht oxydirbar. Zugleich hat das Nickel eine so tingirende Kraft, dass es selbst grosse Quantitäten Kupfer weiss macht.

Wir haben hier nur von den Legirungen des Nickels zwei, das Zinknickel und das Kupfernickel, zu erwähnen; ersteres ist sehr spröde und von unansehnlicher Farbe, letzteres aber selbst bei $^3/_5$ Kupfer silberweiss und sehr dehnbar und behält diese Eigenschaften bei der Verschmelzung mit ersterem. Das Zinkkupfernickel stellt das den Chinesen schon seit den ältesten Zeiten bekannte Packfong und das seit 100 Jahren gebräuchliche Suhler Weisskupfer dar und in neuerer Zeit benutzt man unter den Na-

men Argentan, Neusilber und Maillechort ähnliche Legirungen zur Anfertigung von Tellern, Schüsseln, Terrinen, Löffeln, Messern, Gabeln u. s. w. und unter Zusatz von 2 bis 3% Blei zu der von gegossenen Gegenständen. Amerikanisches Neusilber enthält neben Kupfer, Zink und Nickel auch geringe Mengen von Mangan, Silber, Zinn, Kobalt und Eisen. Das gute arsenfreie Argentan ist härter als Silber, fast silberweiss, sehr der Politur fähig, in starker Rothglühhitze schmelzbar, wobei durch Zutritt der Luft das Zink verbrennt, und nur wenig mehr als zwölflöthiges Silber in Essig, Oel und Butter oxydirbar. Man findet jetzt häufig in den Apotheken Argentangeräthschaften statt der früheren messingenen Utensilien.

Eisen.

Ferrum . Fe = 28,0 oder 350,0.

Das Eisen findet sich nur selten gediegen als Meteoreisen (ob tellurisches Eisen gediegen vorkommt, ist jedoch ungewiss), aber in der grössten Menge mit anderen Körpern verbunden und zwar als reine und gesäuerte Oxyde, geschwefelt, arsenirt und mit anderen Schwefel- und Arsenmetallen verbunden. Ist auch ein Bestandtheil des Blutes und findet sich oxydirt in den Pflanzenaschen.

Das Eisen wird nur aus seinen Oxyden und mehreren ihrer salzartigen Verbindungen gewonnen, indem diese gepocht, zum Theil auch geröstet und unter verschiedenen Modificationen mit Kohle und Fluss-befördernden Mitteln eingeschmolzen werden. Das hierbei reducirte Eisen nimmt aber nicht allein verschiedene andere reducirte Stoffe, sondern auch Kohlenstoff in sich auf und heisst im Allgemeinen Roheisen, im Besonderen aber Spiegeleisen, welches vollständig mit Kohlenstoff gesättigt ist, weisses Roheisen, wenn sehr leicht flüssige Eisenerze bei leichten Kohlen und zu starkem Gebläse eingeschmolzen sind, und graues Roheisen, welches einen Theil des aufgenommenen Kohlenstoffes als Graphit wieder abgeschieden hat. Um das Roheisen von dem grössten Theil des Kohlenstoffes und zugleich von den übrigen reducirten Stoffen, wie Mangan, Chrom, Titan, Kupfer, Alumium, Calcium, Arsen, Kiesel, Phosphor und Schwefel zu befreien, wird es dem Frischen unterworfen, wobei die fremden Stoffe durch die Hitze theils oxydirt und verbrannt, theils von den Schlacken angezogen werden. Das so erhaltene Frischeisen wird dann unter den Hammer gebracht, wobei noch fremde Stoffe ausgedrückt werden, und so in Stabeisen verwandelt, welches bei gehöriger Ausführung der verschiedenen Arbeiten als das reinste im Grossen zu isolirende Eisen betrachtet werden kann.

Für den medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch verwendet man nur Stabeisen und zwar in Form von Nägeln, Bändern, wie die Preuss. Pharmakopöe verordnet, in Form von Draht, Feilicht (das *Ferrum limatum* der Oestreich. Pharmakopöe) und Drehspänen; für den innerlichen Gebrauch des metallischen Eisens wird nach beiden Pharmakopöen *Ferrum pulveratum (Limatura Martis alkoholisata s. praeparata)* benutzt. Man erhält das gepulverte Eisen dadurch, dass man reines rostfreies Eisenfeilicht, das durch leichtes Reiben und Schwingen von Staub und Spänen befreit worden ist, in einem reinen eisernen Mörser kräftig stösst, dann absiebt und das so erhaltene feine Pulver durch feine Leinwand beutelt; um dem gebeutelten Pulver einen Metallglanz zu ertheilen, wird es schliesslich in einem glatten Mörser mit starkem

Druck gerieben und dann in vollkommen trocknen, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Prüfung des Eisenpulvers, wie überhaupt jeder Form des Stabeisens, geschieht auf Kupfer und andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle durch diese Gasart in der salzsauren Auflösung, auf Kupfer allein durch Ammoniak im Ueberschuss an der blauen Färbung der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, auf Kohle, wenn statt des Stabeisens Stahl oder Gusseisen gepulvert worden ist, durch den schwarzen Rückstand beim Lösen in Salzsäure (ein geringer schwarzer Absatz zeigt sich immer, weil auch Stabeisen etwas Kohlentoff enthält). Eine absolute Reinheit ist nicht zu verlangen.

Das reine Eisen ist im compacten Zustand zinnweiss, stark glänzend, äusserst dehnbar, auf dem Bruch muschelig-krystallinisch, von 7,84 spec. Gewicht, und äusserst strengflüssig, aber leicht schweissbar. Das Stabeisen zeigt je nach der Menge und der Art seiner Beimischungen abweichende Eigenschaften; es hat auf dem frischen Bruch eine lichtgraue, einerseits ins Weisse, anderseits ins Dunkle spielende Farbe, oberflächlich polirt einen graulich weissen Glanz bei gutbereitetem, einen bläulichen bei verbranntem Eisen, ist ursprünglich von körnig-zackiger Textur, die um so sehniger ist, je mehr der Stab gestreckt wurde, und wird in weiches und hartes Stabeisen unterschieden. Ersteres ist bei weicher und zäher Beschaffenheit langsehnig und zwischen silberweiss und blaugrau geadert von vorzüglicher Güte, bei kurzsehniger Beschaffenheit, zwischen bleigrau und schwarzgrau erscheinendem Bruch und geringer Festigkeit aber fast gar nicht brauchbar; ersteres ist zähe, nur in dünnen Stäben silberweiss, aderig und viel leichter schweissbar, überhaupt das beste Eisen. In Beziehung auf das Verhalten beim Schweissen unterscheidet man: Rothbrüchiges Eisen, welches zwar bei der gehörigen Hitze gut schweissbar ist, aber bei abnehmender Temperatur und besonders in der Rothglühhitze durch Schmieden und sonstiges Bearbeiten an den Kanten Risse und Sprünge erhält, welche üble Eigenschaft durch einen höchst geringen Gehalt von Schwefel oder durch einen grösseren von Kupfer veranlasst wird. Rohbrüchiges Eisen ist solches, das sowohl in der Kälte, wie in der Wärme brüchig wird, was Folge des unvollständigen Frischprocesses ist. Kaltbrüchiges Eisen ist nur in der Kälte brüchig, aber in der Hitze gut schweissbar, und enthält etwas Phosphor oder Zinn, Arsen, Antimon oder Chrom. Faulbrüchiges Eisen ist durch einen Gehalt von Kiesel hart und mürbe. Hadriges Eisen enthält Calcium und ist unschweissbar. Die Hämmerbarkeit und das Schweissen des Eisens wird durch etwas (bis zu $^1/_2$ %) Kohlenstoff bedingt und es wird sog. verbranntes Eisen, wenn man es lange unter dem Zutritt der Luft glüht.

Das Eisen hat unter allen Metallen die verbreitetste Anwendung und ist für die civilisirten Völker ganz unentbehrlich geworden. In medicinischer und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0417-8

pharmaceutischer Beziehung dient es als innerliches Heilmittel und zur Darstellung sehr wichtiger Eisenpräparate, ausserdem aber noch zu den verschiedenartigsten pharmaceutischen Geräthschaften, welche theils aus Stabeisen, theils aus Gusseisen, theils aus Stahl verfertigt werden.

Eisen und Sauerstoff.

Das Eisen verändert sich nicht an trockner atmosphärischer Luft; ist diese aber mit Feuchtigkeit mehr oder weniger geschwängert, so überzieht es sich nach und nach unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak mit wasserhaltigem Eisenoxyd (Fe_2O_3). Wird hingegen das Eisen an der atmosphärischen Luft erhitzt, so läuft es an und bedeckt sich beim Glühen mit einer schwarzen Kruste, welche beim Hämmern lossprungt, den Hammerschlag darstellt, eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul (FeO) ist und sich auch beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas unter lebhaftem Funkensprühen bildet. Wird dagegen Eisendraht im Knallgasgebläse erhitzt, so verwandelt es sich nur in Eisensuboxydul (Fe_4O) und wird Eisenfeile mit der doppelten Menge Salpeter geglüht oder in Kalilauge suspendirtes Eisenoxydhydrat mit Chlorgas behandelt, so entsteht die Eisensäure (FeO_3), die wenig beständig ist. Nur das Oxydul in seinen Salzen, so wie das Oxyd und dessen Verbindungen mit Oxydul oder Säuren sind von pharmaceutischem Interesse, da sie vielfach als Heilmittel und bei pharmaceutischen Arbeiten verwendet werden.

Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum . Fe O = 36,0.

Diese Oxydationsstufe des Eisens findet sich nie rein in der Natur, sondern nur in Verbindung mit Säuren oder mit veränderlichen Mengen des Oxydes. Auch lässt sich das Eisenoxydul nicht aus seinen Verbindungen rein abscheiden, wenigstens nicht trocken darstellen, weil es sofort durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes theilweise höher oxydirt wird. Es sind daher alle die Präparate, welche in älteren Pharmakopöen als *Ferrum oxydulatum* aufgeführt sind, kein reines Eisenoxydul, sondern Verbindungen von diesem mit reinem oder wasserhaltigem Eisenoxyd, zum Theil auch mit fein zertheiltem reinem oder Kohlenstoffeisen und wird desshalb auf das Eisenoxydoxydul verwiesen.

Das Eisenoxydulhydrat, wie es durch Fällung einer frisch bereiteten Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul in ausgekochtem Wasser mit einer Lösung von reinem Aetzkali in ausgekochtem Wasser als Niederschlag erhalten wird, ist weiss

und wird beim Kochen mit luftfreiem Wasser schwarz, durch Stehen an der Luft unter theilweiser Verwandlung in Eisenoxydhydrat graugrün und zuletzt bräunlichgelb.

Eisenoxydul und Sauerstoffsäuren.

Das frisch bereitete Eisenoxydulhydrat löst sich in verschiedenen Sauerstoffsäuren und bildet mit ihnen Eisenoxydulsalze, *Salia ferrosa*, welche aber gewöhnlich, wenn sie in Wasser löslich sind, durch Lösen des metallischen Eisens in der betreffenden Säure dargestellt, die unlöslichen aber durch Zersetzung der löslichen Salze mit dem betreffenden Säuresalz gebildet werden. Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustand gewöhnlich weiss, gewässert aber grün, reagiren im löslichen Zustand sauer und haben dann auch einen zusammenziehenden tintenartigen Geschmack, oxydiren sich an der Luft unter Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes höher und werden dabei erst gelblich, zuletzt bräunlichgelb gefärbt, zersetzen sich meist beim trocknen Erhitzen für sich und geben vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Soda geschmolzen ein graues magnetisches Metallpulver und mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen in der äusseren Flamme braunrothe, beim Erkalten farblos werdende, in der inneren Flamme grüne Gläser.

Die wässerigen Lösungen der reinen Eisenoxydulsalze absorbiren in grosser Menge Stickstoffoxydgas und werden dadurch braun bis schwarz und für die Absorption des Sauerstoffgases befähigt (wesshalb derartige Mischungen auch zur quantitativen Ermittlung des atmosphärischen Sauerstoffgases brauchbar sind) und geben mit Schwefelwasserstoff keinen, wohl aber mit Schwefelammonium einen schwarzen, mit reinen und kohlensauren Alkalien einen weissen, allmälig graugrün und zuletzt bräunlichgelb werdenden, mit gelbem Blutlaugensalz einen weissen, allmälig grün und zuletzt blau werdenden, mit rothen Blutlaugensalz sogleich einen blauen Niederschlag, erleiden durch Gallustinktur nur erst nach Bildung von Oxyd eine violette oder dunkelblaue Färbung und wirken auf Indig und die gelösten Verbindungen des Goldes, Platins und Silbers reducirend.

Kohlensaures Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum carbonicum* . $FeO, CO_2 = 58{,}0$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Spatheisenstein oder Eisenspath (gewöhnlich mit kohlensauren Salzen von Manganoxydul, Magnesia und Kalk) in weissen, grau- oder isabellgelben, an der Luft dunkler werdenden, durchscheinenden Rhomboëdern,

als Junckerit in rhombischen Säulen und als Sphärosiderit in derben, kugelförmigen und nierenförmigen Massen und wird durch Zersetzung eines gelösten Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Alkali erhalten, oxydirt sich aber leicht höher an der Luft unter Verlust von Kohlensäure und Bildung von Eisenoxydhydrat.

Die Darstellung eines trocknen kohlensauren Eisenoxyduls im reinen Zustand ist fast unmöglich, weil der Zutritt der atmosphärischen Luft und dadurch die Oxydation kaum verhindert werden kann. Man hat desshalb zur Verwendung dieses Präparates als Heilmittel die Einhüllung desselben in Honig oder Zucker vorgeschrieben und verfährt dabei nach der Oestreich. Pharmakopöe, die ein solches Präparat als *Ferrum carbonicum saccharatum* aufgenommen hat, auf folgende Weise: Ein Pfund krystallisirten kohlensauren Natrons wird in drei Pfund gemeinen Wassers aufgelöst und zu dem in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzten Filtrat nach und nach zehn Unzen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls gesetzt, der gebildete Niederschlag mit kochendem destillirtem Wasser ausgewaschen, dann zwischen Leinwand eingeschlagen, stark ausgepresst und der Pressrückstand mit seinem gleichem Gewicht weissen Zuckerpulvers innigst vermengt, bei gelinder Wärme ausgetrocknet und in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Bei der Vermischung von kohlensaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser findet ein Austausch der Bestandtheile statt; die Kohlensäure tritt an das Eisenoxydul, die Schwefelsäure an das Natron und es entstehen kohlensaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron;

$$NaO, CO_2 + FeO, SO_3 + xAq = FeO, CO_2 + NaO, SO_3 + xAq.$$

Die Verf. der genannten Pharmakopöe haben wahrscheinlich desshalb den Zusatz von festem schwefelsaurem Eisenoxydul verordnet, dass durch die Verringerung der Flüssigkeit das Auswaschen vermindert, und auch das Oxydiren verhindert werde. Wir können aber desshalb dieses Verfahren nicht empfehlen, weil durch das umhüllende kohlensaure Eisenoxydul die vollständige Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls verhindert, ja fast unmöglich gemacht wird. Wenn man hingegen sowohl das kohlensaure Natron in einer grösseren, als auch das schwefelsaure Eisenoxydul in der hinreichenden Menge siedenden Wassers auflöst, das zuvor durch ein halbstündiges Kochen von aller atmosphärischen Luft befreit ist, und die kochend heisse Eisensalzlösung zu der siedend zu erhaltenden Natronsalzlösung setzt, so findet eine vollständige Zersetzung zwischen beiden Salzen schnell statt und es scheidet sich das kohlensaure Eisenoxydul in mehr pulveriger Beschaffenheit ab. Es setzt sich bei der Entfernung des Kessels vom Feuer rasch ab und kann eben so schnell (mit ausgekochtem Wasser) abgewaschen werden, ohne dass eine sehr merkliche höhere Oxydation und Färbung eintritt, wenn man nur von der überstehenden Flüssigkeit so viel abgiesst, dass der Niederschlag bedeckt bleibt und das Auswaschwasser durch gehöriges Auskochen vollständig von atmosphärischer Luft befreit hat. Es kann so das Auswaschen sehr schnell vorgenommen werden (wie es überhaupt nicht etwa über Nacht unterbrochen werden darf) und der gereinigte nasse Niederschlag lässt sich zwischen Leinwand bei nur sehr langsam gesteigertem Druck der Presse sehr gut so weit entwässern, dass er nachher einen fest zusammenhängenden Kuchen bildet. Ein anderer Uebelstand in der Vorschrift der Pharmakopöe ist die Unbestimmtheit des Zuckers; man soll zwar so viel nehmen, wie der Presskuchen wiegt, aber sein Gewicht ist von der Art des Pressens abhängig, während die Menge des aus den gegebenen Quantitäten von kohlensaurem Natron und Eisensalz ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0420-4
DFG

bildeten kohlensauren Eisenoxyduls bei gehöriger Zersetzung stets dieselbe bleibt. Es wäre daher für die Herstellung eines stets eine gleiche Menge Zuckers enthaltenden Präparates nothwendig, auf eine gewisse Quantität schwefelsauren Eisenoxyduls eine bestimmte Menge Zuckers zu dem gebildeten Niederschlag mischen zu lassen.

Was die Prüfung dieses Präparates betrifft, so darf seine wässerige filtrirte Abkochung durch Chlorbaryum weder vor noch nach der Zumischung von etwas Salpetersäure einen weissen Niederschlag von kohlensaurem oder schwefelsaurem Baryt geben und nicht durch Blutlaugensalz oder Gallustinktur verändert werden; das Präparat selbst muss beim Uebergiessen mit einer Säure viel Kohlensäure entwickeln, und darf in dieser Lösung keine fremden Metalle enthalten, diese also nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Das frisch gefällte kohlensaure Eisenoxydul stellt einen weissen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft sehr bald grünlich und zuletzt braun wird, wobei er unter Kohlensäureverlust gänzlich in Eisenoxydhydrat verwandelt ist. Es löst sich in kohlensaurem Wasser zu einer tintenartigschmeckenden Flüssigkeit, welche langsam beim Stehen, schnell beim Kochen das Eisen als Eisenoxydhydrat fallen lässt. Ist ein Bestandtheil der Eisensäuerlinge.

Das gezuckerte kohlensaure Eisenoxydul wird nur als innerliches Heilmittel verwendet; das natürlich vorkommende wird auf sehr geschätztes Eisen verarbeitet und die Eisensäuerlinge, sie mögen natürliche oder künstliche, z. B. durch Einstellen von Eisendraht in stark mit Kohlensäure geschwängertes Brunnenwasser oder in gährende Flüssigkeiten dargestellt sein, werden als Heilwässer zum Trinken und Baden benutzt.

Schwefelsaures Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum sulphuricum* . $FeO, SO_3, 7HO = 139{,}0$

Dieses Salz, welches auch grüner Vitriol oder Eisenvitriol, *Vitriolum viride s. Martis*, genannt wird, findet sich als neueres Erzeugniss zerstörter Eisenkiese in Höhlen, Kohlengruben und alten Bergbauten als Kupferrauch, auch und gewöhnlich mit Kupfervitriol in Grubenwässern und wird für technische Zwecke im Grossen aus gerösteten Eisenkiesen oder aus den mittels Eisen vom Kupfer geschiedenen Grubenwässern dargestellt, häufig auch als Nebenproduct, z. B. bei der Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffentwicklung mittels Schwefelsäure aus reinem oder geschwefeltem Eisen gewonnen und für den innerlichen Gebrauch in den pharmaceutischen Laboratorien verfertigt.

Die Preuss. Pharmakopöe hat, aber nur für gewisse Zwecke, auch das auf Hütten dargestellte schwefelsaure Eisenoxydul aufgenommen; für das *Ferrum sulphuricum purum* hat sie folgende mit der der Oestreich. Pharmakopöe übereinstimmende Vorschrift aufgeführt: Zwei Pfund roher oder englischer Schwefelsäure vermischt man in einem gläsernen Kolben (unter den gehörigen Vorsichtsmassregeln) mit acht Pfund gemeinen Wassers und bringt dann ein Pfund oder so viel Eisendrahtes oder sonstigen reinen Eisens dazu, dass der letzte Theil desselben ungelöst

bleibt; die filtrirte Lösung wird mit einer halben Unze roher oder englischer Schwefelsäure vermischt zur Krystallisation verdampft. Die (nach einiger Zeit in der Kälte) gebildeten Krystalle werden abgewaschen, an der Luft getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Was den chemischen Vorgang bei der Berührung des Eisens mit wasserhaltiger Schwefelsäure betrifft, so ist dieser einfach der bei dem Wasserstoff bereits erklärte; die Affinität der Schwefelsäure zu basischen Oxyden bestimmt das Eisen, vorhandenes Wasser zu zersetzen, um sich in Eisenoxydul zu verwandeln und dadurch dem Streben der Schwefelsäure zur Verbindung mit basischen Oxyden zu genügen; der Wasserstoff wird abgeschieden:

$$Fe + SO_3 + HO = FeO, SO_3 + H.$$

Die concentrirteste Schwefelsäure enthält nun zwar schon so viel Wasser, dass dessen Sauerstoff zur Bildung von Eisenoxydul hinreichend ist, aber sie würde nur im Anfang und da sehr stürmisch auf das Eisen wirken, bald jedoch die chemische Action aufhören, weil das gebildete Salz keine Flüssigkeit vorfindet, in welchem es sich lösen könnte; es würde sich auf dem Eisen niederschlagen und dieses gegen die weitere Einwirkung der Schwefelsäure schützen.

Was hingegen die Operation selbst betrifft, so ist es unbedingt nothwendig, dass ein Theil des Eisens in der Flüssigkeit ungelöst bleibt, um etwa vorhandene fremde Metalle auszuscheiden. Dieses gelingt um so vollständiger in der Wärme, wesshalb man den die Schwefelsäure enthaltenden Kolben am besten im Sandbad und zuletzt bis zum Kochen mit dem Eisen erhitzt. Wird hierbei kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so ist die Säure vollständig neutralisirt und man verdampft nun entweder die Flüssigkeit in dem Kolben selbst bis zum Krystallpunkt, vermischt sie mit etwas Schwefelsäure und filtrirt nun kochend heiss nach dem Krystallisirgefäss, oder nimmt die Verdunstung der filtrirten Lösung in einer Porzellanschale vor. Der Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung bezweckt nur, das etwa gebildete schwefelsaure Eisenoxyd in Lösung zu erhalten.

Im Grossen gewinnt man den Eisenvitriol aus Schwefeleisen-enthaltenden Erzen, Gesteinen, Erden, Braunkohlen, Torf u. s. w., indem man dieselben (nachdem sie wie bei den Kiesen für die Schwefelgewinnung zum Theil entschwefelt worden sind) röstet oder brennt und dann auf Auslaugebühnen mit Wasser auszieht; die Lösung wird in bleiernen Pfannen bis auf einen gewissen Punkt eingesotten, dann der Klärung überlassen, nöthigen Falles durch Eisen vom Kupfer befreit, dann wieder eingesotten, geklärt und der Krystallisation überlassen. Die erhaltene Mutterlauge wird bei späteren Einsiedungen immer wieder zugesetzt und endlich entweder zur Darstellung eines gewöhnlichen Berlinerblaus oder, wenn sie reich an schwefelsaurer Thonerde ist, auf Alaun benutzt.

Unter dem Namen gemischter Vitriol kommt ein Conglomerat von Eisen- und Kupfervitriol vor, das durch Rösten von kupferhaltigem Schwefeleisen erhalten wird; im Besonderen unterscheidet man

Admonter Vitriol	aus	5	Th.	Eisenvitriols	und	1	Th.	Kupfervitriols,
Doppel-Admonter	„	„	4	„	„	„ 1	„	„
Bayreuther	„	„	7	„	„	„ 1	„	„
Salzburger	„	„	17	„	„	„ $5^3/_8$	„	„

Diese Gemische werden jetzt zweckmässiger aus ihren Bestandtheilen zusammengesetzt.

Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur in blass grünblauen, schiefen rhombischen Prismen mit dem oben angegebenen Krystallwasser, bei +

80° C. aber in geraden rhombischen Prismen mit weniger Wasser ($FeO, SO_3, 4HO$); beim Abschluss der Luft schmilzt es in seinem Krystallwasser und nach dem Entweichen desselben hinterbleibt das wasserfreie Salz als ein weisses Pulver; bei Zutritt der Luft hingegen oxydirt es sich hierbei zum Theil höher. Auch an trockner Luft entlässt der Eisenvitriol etwas Krystallwasser, wesshalb es zweckmässig für die Erhaltung des Präparates mit gleichem Wassergehalt für den innerlichen Gebrauch ist, in das Aufbewahrungsgefäss derselben etwas wässerigen Weingeist zu geben.

Der Eisenvitriol wird nur als innerliches Heilmittel verwendet, ausserdem aber sehr häufig zur Darstellung anderer Eisenpräparate, des schwefelsauren Ammoniaks, der rauchenden Schwefelsäure, des Berlinerblaus u. s. w., als Reagens und Fällungsmittel für Gold und häufig in den Künsten und Gewerben, wie z. B. zum Schwarz- und Chemischblaufärben, bei der Küpenbereitung, zur Tinte, als Mittel gegen Holzschwamm u. s. w. benutzt.

Kieselsaures Eisenoxydul.

Findet sich häufig als Mineral, aber nur im basischen Zustand, wie als Fayalit ($SiO_3, 3FeO$), als Chlorophäit ($SiO_3, 2FeO$) und gewässert als Sideroschilolith ($SiO_3, 6FeO, 2HO$), ferner als Knebelit, Krokodolith, Stilpnomelan und Karpholit mit anderen meist basischen Silicaten und als Pyrosmalith mit Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat und kieselsaurem Manganoxydul.

Phosphorsaures Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum phosphoricum*. $2FeO, HO, PO_5$ (?) = 152,0.

Die Zusammensetzung dieses officinellen Salzes ist nur im Moment seiner Bildung die angegebene, da es sich ungemein leicht an der Luft verändert.

Nach der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe erhält man dieses Präparat, welches sie als *Ferrum phosphoricum oxydulatum* aufgeführt haben, auf folgende Weise: Man löst drei Unzen reinen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls in achtzehn Unzen destillirten Wassers auf und setzt zu der nöthigen Falles filtrirten Lösung eine Lösung von fünf Unzen phosphorsauren Natrons in dreissig Unzen destillirten Wassers (nach der Oestreich. Pharmakopöe aber nur von vier Unzen phosphorsauren Natrons in der hinreichenden Menge destillirten Wassers) oder so viel von dieser Lösung zur vollständigen Fällung erforderlich ist, wäscht den gebildeten Niederschlag gehörig aus, trocknet und bewahrt ihn (in einem gut verschlossenen Glas) auf.

Der erste Erfolg bei der Einwirkung von phosphorsaurem Natron auf schwefelsaures Eisenoxydul ist ein Austausch ihrer näheren Bestandtheile, so dass schwefelsaures Natron und phosphorsaures Eisenoxydul entstehen;

$$2FeO, SO_3 + PO_5, HO, 2NaO + xAq = 2NaO, SO_3 + PO_5, HO, 2FeO + xAq.$$

Alsbald tritt aber auch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ein, so dass ein basisches Eisenoxydsalz gebildet wird, das sich durch die

blaue Färbung des Präparates kundgiebt. Zweckmässiger wäre es, wie beim kohlensauren Eisenoxydul den feuchten Niederschlag mit einer nach der Menge des angewendeten Eisenvitriols bestimmten Quantität Zuckers zu vermischen und die Lösung der Salze, so wie das Auswaschen des Niederschlags mit ausgekochtem Wasser vorzunehmen.

Die Prüfung dieses Salzes geschieht durch Ausziehen mit Wasser und Verdampfen auf unvollständiges Auswaschen, auf zu viel basisch-phosphorsaures Eisenoxyd durch die stark gelb gefärbte Lösung in Salzsäure.

Das frisch in ausgekochtem Wasser gefällte phosphorsaure Eisenoxydul ist weiss, färbt sich aber an der Luft bald blau, und ist nicht in Wasser, leicht in Säuren löslich.

Basische Salze finden sich im Mineralreich als Blaueisenerz oder Vivianit ($PO_5, 3FeO, 6HO$), als Mullicit ($PO_5, 3FeO, 8HO$) und als Anglarit ($PO_5, 4FeO, 4HO$), ferner als Triplit, Hetepozit oder Heterosit und Huraulit gewässert und als Eisenapatit mit Mangansilicat und Eisenfluorür. Das künstlich erzeugte Salz dient nur als innerliches Heilmittel.

Eisenoxydul-Chromoxyd.

Findet sich als Chromeisenstein, in welchem zum Theil Eisenoxydul durch Magnesia und Chromoxyd durch Alaunerde vertreten ist, in regelmässigen Oktaëdern und Körnern, gewöhnlich aber in derben, glänzenden, stahlgrauen bis eisenschwarzen, gar nicht oder schwach magnetischen Massen von 4,3 bis 4,5 spec. Gewicht; ist für die Eisengewinnung untauglich und wird auf chromsaures Kali verarbeitet.

Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum . $Fe_2O_3 = 80{,}0$.

Das Eisenoxyd findet sich natürlich als solches oder mit Wasser oder Säuren verbunden und bildet sich bei der Einwirkung von atmosphärischer Luft und leicht desoxydirbaren Körpern auf Eisen und Eisenoxydulverbindungen. Es wird medicinisch sowohl wasserfrei als auch gewässert benutzt.

a. Wasserfreies Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum anhydricum.

Dieses Oxyd ist das in früheren Pharmakopöen als *Ferrum oxydatum rubrum* oder *Crocus Martis adstringens*, rothes Eisenoxyd oder zusammenziehender Eisensafran, aufgeführte Präparat und der in der Oestreich. Pharmakopöe als *Ferrum oxydatum nativum rubrum* oder *Lapis Haematitis* aufgenommene Blutstein.

Das reine Eisenoxyd wird nur durch Erhitzen von reinem Eisenoxydhydrat gewonnen. Im Grossen erhält man es als Nebenproduct bei der Gewinnung der Schwefelsäure aus geröstetem Eisenvitriol als sog. Colcothar oder Todtenkopf, auch Englischroth benannt, und beim Zersetzen des

Eisenvitriols durch Kochsalz in der Hitze an der Luft. Durch Kochen eines so bereiteten Eisenoxydes mit Kalilauge kann es von einem Rückhalt an basisch schwefelsaurem Eisenoxyd befreit und durch Auswaschen mit Wasser gereinigt werden.

Das Eisenoxyd bildet ein rothbraunes, geruch- und geschmackloses, nur schwierig in Säuren lösliches Pulver. Natürlich findet es sich als Martit in regelmässigen Oktaëdern, als Eisenglanz oder Eisenglimmer in eisenschwarzen oder stahlgrauen, stark metallglänzenden Rhomboëdern oder in schuppigen, aus rothen, durchsichtigen Blättchen bestehenden Massen von 5,25 spec. Gewicht, als Rotheisenstein in stahlgrauen bis bräunlich- oder blutrothen, nierenförmigen oder traubigen Massen von concentrisch-faseriger Textur (Glaskopf und Blutstein) oder in schuppigen, meist zerreiblichen, stark abfärbenden oder derben und ockerigen Massen (Eisenschaum und Rotheisenocker) von 4,7 spec. Gew., und als Thoneisenstein mit thonigen Fossilien und kohlensaurem Kalk in derben, bräunlichen, ganze Lager bildenden Massen.

Das Eisenoxyd wird jetzt nur selten noch als innerliches und äusserliches Heilmittel oder zur Darstellung anderer Eisenpräparate benutzt. Das unreinere oder natürlich vorkommende wird vielfach in den Künsten und Gewerben verwendet, z. B. als Farbe auf Glas und Porzellan, mit Oel als Anstrich auf Holz und Mauerwerk, zum Poliren von Glas, Steinen, Stahl, Gold und Silber, als Beleg für Streichriemen, zum Bruniren der Kupfergefässe, zum Entkohlen von Stahl und Roheisen, zur Gewinnung von Eisen u. s. w.

b. Eisenoxydhydrat.

Ferrum oxydatum hydricum.

Das Eisenoxyd kann mit Wasser verschiedene Hydrate bilden, die auch im Mineralreich vorkommen; künstlich wird Eisenoxydhydrat durch Einwirkung atmosphärischer Luft (und Feuchtigkeit) auf metallisches Eisen als Eisenrost und auf Eisenoxydulhydrat oder kohlensaures Eisenoxydul gebildet und aus Eisenoxydsalzen durch reine und kohlensaure Alkalien niedergeschlagen.

Als *Ferrum hydricum*, einer jedoch ganz unpassenden Bezeichnung, hat die Preuss. Pharmakopöe mit den Synonymen *Ferrum oxydatum fuscum*, *Ferrum carbonicum* und *Crocus Martis aperitivus*, gewässertes oder kohlensaures Eisen, braunes Eisenoxyd, eröffnender Eisensafran, dasjenige Eisenoxydhydrat aufgenommen, welches sich bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf kohlensaures Eisenoxydul bildet und sie giebt hierzu folgende, in den Gewichtsverhältnissen mit der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe für *Ferrum oxydulatum carbonicum* so ziemlich stimmende, in der Ausführung aber abweichende Bereitungsmethode: Man löst ein Pfund reinen schwefelsauren Eisenoxyduls in sechs Pfund warmen destillirten Wassers und setzt zu dem erkalteten Filtrat eine filtrirte Lösung

von vierzehn Unzen rohen, kohlensauren Natrons in der vierfachen Menge destillirten Wassers, oder so viel dieser Lösung, als zur Fällung erforderlich ist, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn hier fürerst mit siedendem gemeinem, dann mit destillirtem Wasser aus, bringt ihn dann zwischen die Presse, trocknet ihn bei der gelindesten Wärme und bewahrt ihn in einem gut verschlossenen Glase auf.

Wir haben bereits oben bei der Bereitung des kohlensauren Eisenoxyduls auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche für die Darstellung eines ganz reinen kohlensauren Eisenoxyduls hinderlich sind; die Vorsichtsmassregeln, welche die Oestreich. Pharmakopöe berücksichtigt wissen will, haben wir noch weiter ausgedehnt, und doch ist bei alle dem nicht auf ein reines Präparat zu rechnen; es findet stets eine höhere Oxydation und, da Eisenoxyd für sich mit Kohlensäure nicht verbindbar ist, eine Entwicklung oder Abgabe von Kohlensäure statt. Bei der Ausführung des von der Preuss. Pharmakopöe vorgeschriebenen Verfahrens kann noch weniger ein kohlensaures Eisenoxydul erzielt werden, und die Herren Verf. derselben haben dieses wohl auch gar nicht im Sinn gehabt, was auch schon durch das aufgenommene Synonym „*Ferrum oxydatum fuscum*“ und den Hauptnamen „*Ferrum hydricum*“ und dadurch angedeutet wird, dass das Präparat rothbraun sein soll; da jedoch dasselbe auch Kohlensäure beim Uebergiessen mit Salzsäure entwickeln soll, so findet sich hier ein Widerspruch, auf den wir nicht weiter eingehen, sondern nur bemerken können, dass zwar etwas kohlensaures Eisenoxydul durch die Umhüllung mit Eisenoxydhydrat unzersetzt bleibt, die Quantität desselben aber je nach der Ausführungsweise sehr veränderlich ist, und dass daher dieses Präparat durch ein anderes, durch das der Oestreich. Pharmakopöe oder durch absichtlich darzustellendes Eisenoxydhydrat ersetzt werden möge, wozu sich am besten das getrocknete Präparat der folgenden Vorschrift eignet.

Als *Ferrum hydricum in aqua* der Preuss. oder, und mit richtiger Bezeichnung der Zusammensetzung und Verwendung, als *Ferrum oxydatum hydricum in aqua*, *Antidotum Arsenici albi*, der Oestreich. Pharmakopöe soll in den Apotheken ein breiförmiges Gemische aus Eisenoxydhydrat und Wasser in bestimmten Verhältnissen vorräthig gehalten werden. Nach der Preuss. Pharmakopöe wird ein Gemische von vier Unzen Eisenchloridlösung und vier Pfund destillirten Wassers mit sieben Unzen ätzenden Salmiakgeistes oder der nöthigen Menge davon, so dass das Ammoniak vorwaltet, gefällt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und noch breiig in eine Flasche gebracht und hier mit so viel destillirten Wassers vermischt, dass das ganze Gemenge sechszehn Unzen wiegt. Nach der Oestreich. Pharmakopöe löst man acht Unzen krystallisirten Eisenchlorides in acht Pfund gemeinen Wassers, fällt mit der hinreichenden Menge Ammoniakflüssigkeit und vermischt den ausgewaschenen breiförmigen Niederschlag mit so viel destillirten Wassers, dass das Gemische vier Pfund wiegt. Das Präparat muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt und vor der Verwendung tüchtig umgeschüttelt werden. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, dass stets in den Apotheken das ganze Gemische vorräthig gehalten und alle halbe Jahre frisch bereitet werde.

Für die Bereitung dieses Präparates ist Nichts zuzufügen und die Abscheidung des Eisenoxydhydrates aus Eisenchlorid wird dadurch erklärt, dass das Ammoniak das Chlor aus jenem unter gleichzeitiger Wasserzersetzung nebst Wasserstoff zu Salmiak anzieht und der freigewordene Sauerstoff an das Eisen tritt, das im Moment seiner Bildung aus dem vorhandenen Wasser Hydratwasser aufnimmt.

$$Fe_2Cl_3 + 3NH_3 + 6HO = 3NH_4Cl + Fe_2O_3, 3HO.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0426-8
DFG

Die Prüfung dieses Präparates geschieht mit dem überstehenden hellen Wasser auf Eisenchlorid durch Blutlaugensalz an der blauen Fällung und auf Salmiak durch Aetzkali an den auftretenden Ammoniakgeruch und durch salpetersaures Silberoxyd an den weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber, überhaupt auf unvollständige Zersetzung und Auswaschung durch Verdunsten. Das Oxydhydrat selbst wird nach der Lösung in Salzsäure in der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff auf fremde Metalle wie eine reine Eisenchloridlösung untersucht.

Das künstlich erzeugte Eisenoxydhydrat ist ein schmutzig bis braungelbes oder rostfarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver. Das natürliche Eisenoxydhydrat findet sich als Brauneisenstein in röthlichbraunen, stark glänzenden, krystallinischen, vielartig gruppirten Blättchen (Pyrosiderit und Göthit) oder in nelkenbraunen, kugeligen, nierenförmigen, traubigen Massen von schuppig-faseriger Textur (Lepidokrokit und brauner Glaskopf) oder derb, in Afterkrystallen und von muscheligem, feinkörnigem Bruch (Brauneisenocker), als Gelbeisenstein in faserigen, derben Massen, als gelber Ocker in erdigen, mehr oder weniger rothgelben Massen, als Raseneisenstein, Sumpferz oder Wiesenerz, mit kohlensaurem und phosphorsaurem Eisenoxydul, Manganoxyd, Humus u. s. w., in bräunlichgelben bis braunschwarzen, auch ockergelben, derben, erdigen, löcherigen, auf dem Bruch muscheligen Massen, mit thonigen Massen als brauner Thoneisenstein, mit viel Manganoxyd als Schwarzeisenstein und mit Thon und Sand als gelber Thoneisenstein, der oft in kugeligen Massen (Adlerstein und Klapperstein) oder in Körnern und stumpfeckigen Stücken (Bohnenerz) vorkommt.

Das Eisenoxydhydrat wird häufig als innerliches Heilmittel und in der neueren Zeit besonders bei Arsenvergiftungen, in letzterem Fall in der oben vorgeschriebenen breiigen Form oder in Ermanglung derselben bei dringenden Fällen als Schlamm aus den Löscheimern der Schmiede, verwendet. Auch benutzt man das künstlich erzeugte Eisenoxydhydrat als feine Maler-, den gelben Ocker als Anstrichfarbe und verarbeitet einige der natürlichen Oxydhydrate auf Eisen.

Eisenoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das geglühte Eisenoxyd löst sich nur schwierig, das Hydrat dagegen leicht in einigen Säuren und bildet mit ihnen überhaupt die Eisenoxydsalze, *Salia ferrica*. Diese sind röthlichgelb oder braunroth, einige auch weiss, nur zum Theil und dann schwierig krystallisirbar, röthen bei Löslichkeit in Wasser Lackmus und schmecken dann sehr herb, werden beim Glühen oder beim Kochen mit sehr viel Wasser zersetzt und durch metallisches Zink, durch Zinnchlorür und, unter Abscheidung von Schwefel, durch Schwefelwasserstoff in Oxydulsalze verwandelt, verhalten

sich vor dem Löthrohr gegen Kohle und Soda oder Borax und Phosphorsalz wie die Eisenoxydulsalze, und geben in ihren wässerigen Lösungen mit Schwefelammonium einen schwarzen, mit reinen und kohlensauren Alkalien einen gelbbraunen, mit Blutlaugensalz einen tiefblauen, und mit Gallustinktur einen blauschwarzen Niederschlag, und mit Schwefelcyankalium eine tief blutrothe Färbung, aber nicht wie die Oxydulsalze mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag.

Salpetersaures Eisenoxyd.

Ist nicht krystallisirbar und leicht in Wasser und Weingeist löslich; dient zur Bereitung von Oxyd für die Glas- und Porzellanmalerei und in der Seidenfärberei und beim Kattundruck zum Schwarzfärben.

Kohlensaures Eisenoxyd.

Für sich unbekannt, bildet aber lösliche Doppelverbindungen mit kohlensauren Alkalien, wenn Eisenoxydsalze mit doppeltkohlensaurem Alkali im Ueberschuss vermischt oder Eisenoxydhydrat damit digerirt wird. Die *Tinctura Martis alcalisata Stahlii*, erhalten durch Fällung des salpetersauren Eisenoxyds mit kohlensaurem Kali, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, enthält eine derartige Verbindung.

Schwefelsaures Eisenoxyd. *Ferrum oxydatum sulphuricum*. $Fe_2O_3, 3\,SO_3, 9\,HO = 281{,}0$.

Dieses Salz kann theils durch Lösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure, theils durch Behandlung des mit Schwefelsäure vermischten Eisenvitriols mit Salpetersäure (s. unter *Ferrum oxydato-oxydulatum*) dargestellt werden, und ist im reinen Zustand weiss und pulverig, löst sich langsam und mit gelber Farbe in Wasser, die concentrirte wässerige Lösung auch in Weingeist, und bildet mit den schwefelsauren Alkalien alaunartige Doppelsalze.

Es findet sich mit obigem Wassergehalt natürlich als Coquimbit, als basisches Salz ($Fe_2O_3, 2\,SO_3$) bei der Calcination des Eisenvitriols an der Luft ($2\,FeO, SO_3 + O = Fe_2O_3, 2\,SO_3$), und mit Eisenoxydhydrat als Apatelit ($2\,[Fe_2O_3, 3\,SO_3] + 2\,[Fe_2O_3, 3\,HO]$), ferner in rothen Krystallen in den Kupfergruben von Fahlun, als noch basischeres Salz (Fe_2O_3, SO_3), das auch neben neutralem Salz beim Stehen einer Eisenvitriollösung an der Luft entsteht, mit schwefelsaurem Kali oder Natron verbunden als Gelbeisenerz ($4\,[Fe_2O_3, SO_3] + KO\,[NaO], SO_3 + 9\,HO$) und endlich noch mehr entsäuert, aber gewässert, als Vitriolocker ($SO_3, 2\,Fe_2O_3 + 6\,HO$).

Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd dient zur Darstellung des Oxydes und seines Hydrates, des essigsauren Eisenoxydes (durch Zersetzung mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0428-9

essigsaurem Kalk oder Bleioxyd zu gewinnen), der Tinte, des Berlinerblaus und wie das basische Salz zur Gewinnung von rauchender Schwefelsäure.

Kieselsaures Eisenoxyd.

Findet sich im neutralen Zustand nur als Anthosiderit ($Fe_2O_3, 3SiO_2$), im basischen Zustand und gewässert als Nontronit und Traulith, mit Alaunerde und Wasser als Bol, Eisensteinmark, Plinthit, Rhodalith und Gelberde, mit kieselsaurem Eisenoxydul und Kalk als Wehrlit, mit diesen Silicaten und dem des Manganoxyduls als Lievrit, mit kieselsaurem Eisenoxydul und Wasser als Pinguit und Hisingerit und noch in vielen anderen Mineralien.

Phosphorsaures Eisenoxyd. *Ferrum oxydatum phosphoricum*. $HO, 2Fe_2O_3, 3PO_5 + 2HO = 400{,}0$.

Bildet sich bei der Zersetzung eines neutralen Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorides mit phosphorsaurem Natron und findet sich als basisches Salz in mehreren Mineralien.

Die Oestreich. Pharmakopöe giebt zur Darstellung dieses als *Ferrum phosphoricum oxydatum* aufgeführten Salzes folgendes Verfahren. Man soll vier Unzen Eisenchloridlösung in acht Pfund destillirten Wassers vermischt mit der hinreichenden Menge einer Lösung von phosphorsaurem Natron in destillirtem Wasser fällen und den gut ausgewaschenen Niederschlag trocknen.

Die Bildung dieses Salzes wird dadurch erklärt, dass das Natron seinen Sauerstoff an das Eisen im Eisenchlorid, dieses aber das Chlor an das Natrium abgiebt und die Phosphorsäure nebst dem Constitutionswasser des phosphorsauren Natrons an das gebildete Eisenoxyd tritt;

$$2Fe_2Cl_3 + 3[HO, 2NaO, PO_5] = [HO, 2Fe_2O_3, 3PO_5 + 2HO] + 6NaCl.$$

Das gebildete Kochsalz wird durch das Wasser beseitigt.

Die Prüfung dieses Salzes geschieht auf unvollständiges Auswaschen durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen an dem feuerbeständigen Rückstand und auf fremde Metalloxyde durch Lösen in Salpetersäure und Behandlung mit Schwefelwasserstoff an einem nicht gelben, sondern dunklen Niederschlag.

Das phosphorsaure Eisenoxyd ist weiss, pulverig und nicht in Wasser, leicht in erwärmter verdünnter Salpetersäure löslich und wird bei stärkerer Erhitzung an der Luft bräunlich. Das gewässerte Salz findet sich als Grüneisenstein ($PO_5, 2Fe_2O_3, 5HO$) und als Delvauxit ($PO_5, 2Fe_2O_3, 24HO$); das Eisenblau oder natürliche Berlinerblau ist eine Verbindung von basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd mit phosphorsaurem Eisenoxydul.

Das künstlich dargestellte Salz wird nur als innerliches Heilmittel und zwar selten angewendet, da es wegen seiner Unlöslichkeit in dem sauren Magensaft wenig wirksam ist.

Arsenigsaures Eisenoxyd.

Wird als ein sehr basisches Salz bei den Entgiftungen der Arsenigsäure mit feuchtem Eisenoxydhydrat gebildet, muss aber durch abführende Mittel

bald aus dem Magen entfernt werden, da es sich in dem sauren Magensaft lösen würde.

Arsensaures Eisenoxyd.

Findet sich gewässert als Eisensinter ($AsO_5, 2Fe_2O_3, 12HO$), mit arsensaurem Eisenoxydul als Skorodit ($2[Fe_2O_3, AsO_5] + AsO_5, 2FeO$) in lauchgrünen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Säulen und als Würfelerz ($AsO_5, 3Fe_2O_3 + AsO_3, 3Fe_2O_3 + 9HO$) in durchscheinenden, olivengrünen, perlmutterglänzenden Würfeln, und mit basischem schwefelsaurem Eisenoxyd als Eisenpecherz oder Eisenresin ($2[Fe_2O_3, AsO_5] + Fe_2O_3, 2SO_3 + 18HO$) in nierenförmigen, tropfsteinartigen, röthlichschwärzlichen oder gelblichbraunen, fettglänzenden, durchscheinenden und halbdurchsichtigen Massen.

Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Verbindungen von Eisenoxyd und Eisenoxydul können in den verschiedensten Verhältnissen und zwar insbesondere durch höhere aber nicht vollkommene Oxydation des letzteren gebildet werden. Von den constanten Verbindungen beider Oxyde sind zu nennen: Der Hammerschlag ($Fe_2O_3, 4FeO$), welcher sich nach dem Glühen des Eisens beim Hämmern ablöst, besteht in der inneren Schicht aus einer oxydulreicheren, schwarzgrauen, spröden, porösen und wenig magnetischen Verbindung ($Fe_2O_3, 6FeO$) und einer äusseren, oxydreicheren, röthlichen oder eisenschwarzen, dichten und stärker magnetischen Schicht; und der Magneteisenstein (Fe_2O_3, FeO), der in graulich-eisenschwarzen, magnetischen, regelmässigen Oktaëdern und Rhombendodekaëdern und in krystallinischen, derben und erdigen Massen vorkommt. Die verschiedenen Zwischenstufen von Eisenoxyd und Eisenoxydul bilden mit den Säuren die Eisenoxydoxydulsalze, *Salia ferroso-ferrica*, welche je nach dem Vorwalten des einen oder des anderen Oxydes bald mehr bald weniger den Eisenoxydsalzen ähnlich sind und sich ihnen ähnlich verhalten.

Der Hammerschlag wird als solcher zum Putzen von Eisen, zum Adouciren von Roheisen und als gahrmachender Zusatz beim Frischen des Eisens, der Magneteisenstein da, wo er in grösseren Quantitäten auftritt, auf Eisen und das Hydrat eines ihm gleichzusammengesetzten Eisenoxydoxyduls medicinisch (s. Nachfolgendes) verwendet.

Eisenoxydoxydulhydrat.

Ferrum oxydato-oxydulatum hydricum . $Fe_2O_3, 3HO + FeO, HO = 152{,}0$.

Dieses gewässerte Zwischenoxyd ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ferrum oxydato-oxydulatum* aufgenommen und findet sich in älteren Pharmakopöen als *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Aethiops martialis*, schwarzes Eisenoxydul oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0430-9 DFG

Eisenmohr aufgeführt. Wir haben bereits S. 406 beim Eisenoxydul angegeben, dass sich ein solches nicht rein darstellen lasse.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe erhält man ein Eisenoxydoxydulhydrat von stets gleichmässiger Zusammensetzung auf folgende Weise: Man löst vier Unzen reinen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls in einem Gemische von vier Unzen gemeinen Wassers und sechs Drachmen reiner concentrirter Schwefelsäure. Zu der (in einem Kolben) erhitzten Lösung setzt man (in kleinen Portionen und zuletzt tropfenweise) so viel roher Salpetersäure, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak sogleich einen braunrothen Niederschlag hervorbringt (zweckmässiger, bis sie nicht mehr durch rothes Blutlaugensalz blau gefällt wird). Die Flüssigkeit wird nun mit der zehnfachen Menge heissen gemeinen Wassers vermischt und ihr zwei Unzen reinen schwefelsauren Eisenoxyduls in acht Unzen gemeinen Wassers aufgelöst zugesetzt, dann mit so viel Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, hierauf in einem eisernen Kessel aufgekocht, bis der grünlichbraune voluminöse Niederschlag schwarz und pulverig geworden ist, und dieser endlich vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Wenn eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei hinreichendem Zusatz von Schwefelsäure in der Hitze mit Salpetersäure behandelt wird, so entlässt diese unter Bildung von Stickstoffoxyd $^3/_5$ ihres Sauerstoffes an das Eisenoxydul und verwandelt es in Eisenoxyd, welches mit der bereits im Eisenvitriol enthaltenen und der zugesetzten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxyd zusammentritt;

$$6\,(FeO, SO_3) + 3\,SO_3 + NO_5 + xAq = 3\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + NO_2 + xAq.$$

Wird nun die Hälfte schwefelsauren Eisenoxyduls zu dem in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelten zugesetzt, so entsteht eine Mischung von gleichen Antheilen Oxydulsalz und Oxydsalz, nemlich $Fe_2O_3, 3SO_3 + FeO, SO_3$, welcher durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Aufnahme von Wasserelementen die Säure entzogen und dagegen schwefelsaures Ammoniak und Eisenoxydoxydulhydrat gebildet wird;

$$(Fe_2O_3, 3SO_3 + FeO, SO_3) + 4NH_3 + 8HO = 4NH_4O, SO_3 + (Fe_2O_3, 3HO + FeO, HO).$$

Das schwefelsaure Ammoniak bleibt im Wasser gelöst und kann durch Verdunsten der Krystallisation gewonnen werden.

Das Eisenoxydoxydulhydrat wurde früherhin auch auf die Weise dargestellt, dass man Eisenfeile mit Wasser bedeckt in einer offenen Schale unter Ersatz des verdunstenden Wassers und unter häufigem Umrühren Monate hindurch stehen liess, bis sich eine schwarze pulverige Masse gebildet hatte, welche zerrieben und mit Wasser abgeschlemmt, das aus dem Wasser Abgesetzte aber auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde.

Als wasserfrei wurde auch das Eisenoxydoxydul aus rothem Eisenoxyd bereitet, indem man dieses gleichmässig mit Baumöl befeuchtet in einer irdenen Retorte oder einem bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Zersetzung des Oeles erhitzte und dann noch einige Zeit roth glühte.

Im ersteren Fall findet eine Oxydation des Eisens bis zu einer Zwischenstufe von Oxydul und Oxyd auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes und bedingt durch die Gegenwart des Wassers und zugleich ein Eingehen von diesem in das Oxyd statt, im letzteren Fall hingegen wird das Eisenoxyd durch den Kohlenstoff des zersetzten Oeles zum Theil bis auf einen gewissen Grad, zu Oxydul reducirt, das mit dem unzersetzten Eisenoxyd vermischt das schwarze Eisenoxydul bildet.

Bei der Prüfung des nach der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe bereiteten Präparates hat man auf einen Rückhalt von nicht ausgewaschenem schwefelsaurem Ammoniak oder unzersetztem Eisensalz zu achten, also den kochenden wässerigen Auszug zum Theil zu verdampfen, zum Theil mit Blutlaugensalz zu vermischen, das Präparat aber selbst nach der Auflösung in Schwefelsäure auf fremde Metalle wie den Eisenvitriol zu untersuchen. Eine Substituirung dieses Präparates mit dem durch Stehenlassen der Eisenfeile mit Wasser an der Luft erhaltenen lässt sich an der nicht vollständigen Löslichkeit in Salzsäure, veranlasst durch die Kohle des Eisens, und die mit dem aus Eisenoxyd erhaltenen eben so (weil stets etwas Kohle vom Oel beigemengt bleibt) und dadurch erkennen, dass dieses bei + 80° C. getrocknet, beim Erhitzen in einer Glasröhre gar kein oder nur sehr wenig Wasser giebt. Diese beiden Präparate selbst aber werden auf fremde Metalle nach der Lösung in Schwefelsäure wie der Eisenvitriol geprüft.

Das Eisenoxydoxydulhydrat ist ein feines, lockeres, fast sammetschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in Salzsäure leicht und ohne Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst.

Die Verwendung dieses Präparates als innerliches Heilmittel ist jezt nicht mehr so häufig als früher; es verdient aber gehörig bereitet noch immer die Aufmerksamkeit der Aerzte.

Eisen und Kohlenstoff.

Das Eisen kann sich mit dem Kohlenstoff in mannichfaltigen Verhältnissen verbinden und erhält selbst durch geringe Mengen desselben ganz besondere und zum Theil sehr nutzbare Eigenschaften.

Chemische Verbindungen in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen kennen wir drei, nämlich: Eisencarburet ($Fe_2 C_3$), das beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefässen entsteht; Eisenbicarburet ($Fe C_2$), welches unter gleichen Umständen aus Ammoniumeisencyanür entsteht; beide sind schwarz, pulverig und locker und verglimmen bei geringer Erwärmung an der Luft. Eisensubcarburür ($Fe_4 C$) entsteht beim Ausschmelzen der Eisenerze mit Kohle und bleibt unzersetzt, wenn es sehr schnell abgekühlt wird; es bildet das sog. Spiegeleisen oder, da es zu Stahl benutzt wird, Rohstahleisen und ist silberweiss, spröde, äusserst hart, von 7,6 spec. Gewicht und vollständig in Salzsäure auflöslich, weil das auftretende Wasserstoffgas im Moment seines Freiwerdens auch den gleichzeitig sich abscheidenden Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoff aufnimmt.

Wird das mit Kohle eingeschmolzene Eisen der langsamen Abkühlung überlassen, so scheidet es den grössten Theil des während des Schmelzens aufgenommenen Kohlenstoffes wieder in Form von Graphit ab und es hinterbleibt graues Roheisen, das ein Gemenge von fast reinem Eisen mit etwas Graphit ist, der nur beim Lösen in Salzsäure als solcher zurückbleibt. Auch beim Frischprocess wird aus dem Roheisen noch nicht aller Kohlenstoff abgeschieden und jedes Stabeisen hinterlässt, wenn auch nur selten über $^1/_4$ Procent, beim Lösen in Salzsäure eine graphitähnliche, aber magnetische Masse, die man als Eisentricarburet ($Fe C_3$) betrachten kann.

Der Stahl ist ebenfalls ein Eisen mit Kohlenstoff, dessen Gehalt die Mitte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0432-0

zwischen dem des Gusseisens und Stabeisens beträgt; er erzeugt sich als sog. Frischstahl oder Rohstahl beim nicht gehörigen Frischen des Roheisens und giebt durch Zusammenschweissen und Strecken der zu Bündeln vereinigten Streifen den Gerbstahl, in welchem der Kohlenstoff gleichmässiger verbreitet ist. Kunststahl erhält man durch mehrtägiges Glühen von dünnen Eisenstangen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen Kästen, Krügen oder Tiegeln, sog. Brennstahl oder Cämentstahl durch Leiten von Kohlenwasserstoffgas (Leuchtgas) über in mit Thon ausgefütterten Gusseisenröhren liegendes Stabeisen. Durch Schmelzen des Kunststahles unter einer Glasdecke mit $^1/_{30}$ oder ohne Kohlenpulver wird der Gussstahl und durch Zusammenschmelzen von Spiegeleisen mit Alaunerde der Wootz oder indische Stahl erhalten. Schnell bereitet man auch kleine Quantitäten Kunststahl, wenn man die betreffenden Eisenstücke beim Glühen mit gepulvertem Blutlaugensalz bestreut.

Der Stahl ist weisser, elastischer und härter als Eisen und zeigt, wenn er sehr langsam abgekühlt worden, auf den polirten Flächen nach dem Beizen mit verdünnten Säuren eine eigenthümliche Structur (Damaststahl); er ist von 7,79 bis 7,9 spec. Gewicht, nimmt schwieriger den Magnetismus an als Eisen, behält ihn aber länger zurück, liegt mit dem Schmelzpunkt zwischen Guss- und Stabeisen, rostet schwieriger, läuft aber in der Hitze leichter an als Eisen, verwandelt sich durch wiederholtes Glühen an der Luft in gewöhnliches Eisen und lässt sich mit vielen Metallen zusammenschmelzen und wird durch die meisten derselben, besonders aber durch geringe Mengen Rhodiums oder Platins, in seinen Eigenschaften sehr veredelt, durch Nickel aber, das ihm sonst einen ausgezeichneten Damast (künstlicher Meteorstahl) ertheilt, sehr zum Rosten geneigt gemacht.

Die Verwendung des Stahles zu den verschiedenartigen schneidenden und anderen roheren Werkzeugen bis zu den feinsten chirurgischen und physikalischen Instrumenten geben demselben einen durch kein anderes Metall oder eine Legirung zu ersetzenden Werth und auch in den pharmaceutischen Officinen und Laboratorien sind verschiedene Geräthschaften von Stahl in Gebrauch, die durch keine anderen ersetzt werden können.

Als Graphit, *Graphites s. Plumbago*, findet sich ein stark überkohltes Eisen (auf 5—10 Eisen 90—95 Kohlenstoff) natürlich vor und scheidet sich aus kohlenreichem Eisen beim Erkalten ab. Es ist schwärzlich grau, fast metallglänzend, von schuppiger und dichter Beschaffenheit und wird innerlich und äusserlich nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, hauptsächlich aber zur Darstellung von Schmelztiegeln und Bleistiften, zum Einschmieren der Getriebe an Maschinen und zum Anstrich von Eisenwaaren benutzt.

Eisen und Chlor.

Das Eisen hat eine sehr grosse Affinität zum Chlor und entzieht dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder rasch aus seinen Verbindungen. Wird es im feinzertheilten Zustand mit Chlorgas erhitzt, so verbindet es sich damit unter schwacher Lichtentwicklung zu Eisenchlorid (Fe_2Cl_3); wird dagegen Salzsäuregas mit erhitztem Eisen in Berührung gebracht, so wird Eisenchlorür (FeCl) gebildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0433-6

senchlorür.

Choruretum Ferri . $FeCl = 63{,}5$.

Das Eisenchlorür bildet sich auch bei der Erhitzung des Eisens mit Salmiak und beim Lösen von Eisen (unter Wasserstoffentwicklung) oder Eisenoxydul (unter Wasserbildung) in wässeriger Salzsäure.

Die Preuss. Pharmakopöe, welche das Eisenchlorür als *Ferrum chloratum* aufführt, verordnet es aus der frischbereiteten Eisenchlorürlösung durch Eindampfen bis zur Salzhaut und Eintrocknen des Rückstandes bei + 50 bis 60° C. im Dampfbad darzustellen und das trockene Präparat in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Für die Eisenchlorürlösung, *Liquor Ferri chlorati*, schreibt dieselbe Pharmakopöe vor, zwei Unzen Eisendrahtes in einer Flasche mit zehn Unzen Chlorwasserstoffsäure und fünf Unzen destillirten Wassers zu übergiessen, die Flasche unter öfterem Umschütteln an einem lauwarmen Ort stehen zu lassen, dann die Flüssigkeit rasch abzufiltriren und das ganze Filtrat mit zehn Tropfen Chlorwasserstoffsäure vermischt in zwei Unzen fassenden wohl verschlossenen Gläsern aufzubewahren.

Der Vorgang bei der Darstellung dieses Präparates ist ein ganz einfacher; das Eisen zieht das Chlor aus der Salzsäure unter Freiwerden von Wasserstoff zu löslichem Eisenchlorür an;

$$Fe + ClH + xAq = FeCl + HxAq.$$

Aber schwierig ist es, ein wirklich reines Eisenchlorür, besonders trocken, darzustellen. Wenn bei dem Lösen Eisen im Ueberschuss vorhanden ist, so findet zwar bei Zutritt der atmosphärischen Luft eine Oxydation des Eisenchlorürs und zugleich Bildung von Eisenchlorid statt, aber das vorhandene metallische Eisen zersetzt stets das sich erzeugende Eisenoxyd und Eisenchlorid und es bildet sich nach der Sättigung der Salzsäure ein basisches Eisenchlorür, das durch den Zusatz der Salzsäure selbst in neutrales Chlorür verwandelt wird; bewahrt man die gebildete Lösung in kleinen Gefässen auf, so kann nach der theilweisen Entleerung der noch vorhandene Theil der Eisenchlorürlösung durch den Einfluss der atmosphärischen Luft oxydirt und muss dann beseitigt werden.

Bei der Bereitung des trocknen Eisenchlorürs ist die Bildung des Eisenoxychlorürs noch weniger zu vermeiden, besonders wenn, wie die Pharmakopöe vorschreibt, die nicht sehr concentrirt bereitete Eisenchlorürlösung verdampft werden soll. Da es nun hier nur auf die Darstellung eines möglichst von Eisenoxychlorid freien Eisenchlorürs ankommt, so bereitet man sich die Eisenchlorürlösung sogleich concentrirter, indem man das Eisen in einem Kolben in erwärmter unverdünnter Salzsäure so auflöst, dass ein Ueberschuss des ersteren bleibt, dann die heisse Lösung möglichst schnell in einen kurzhalsigen Kolben filtrirt, hier mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt so weit rasch verdampft, bis in der Flüssigkeit durch Ausscheidung von Eisenchlorür eine Trübung entsteht, und sie nun in einer Porzellanschale unter Umrühren beim Siedepunkt des Wassers eindampft, bis der Brei beim Erkalten vollständig erstarrt, worauf man bis dahin umrührt und die Salzmasse in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Die Prüfung dieses Eisenchlorürs geschieht durch Auflösen in wenig Wasser auf zurückbleibendes Eisenoxychlorid und auf fremde Metalle in der schwach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0434-2

angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff; die wässerige Lösung darf nur schwach die Reactionen von Eisenoxydsalzen zeigen.

Das wasserfreie Eisenchlorür ist weissgrau, atlasglänzend, in Blättchen und Würfeln krystallisirbar, schmelzbar und flüchtig, zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Aus Wasser krystallisirt das Eisenchlorür wasserhaltig ($FeCl, 4HO$) in bläulichgrünen, geraden rhombischen Säulen, Tafeln oder Oktaëdern; beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine gelblichgrüne Salzmasse. Das wasserfreie Eisenchlorür zerfällt beim Erhitzen an der Luft in verdampfendes Eisenchlorid und zurückbleibendes Oxyd, das wasserhaltige hingegen in Salzsäure, wasserfreies Chlorür und Oxychlorid.

Das Eisenchlorür wird sowohl in fester Form wie in der Lösung in Wasser und in Weingeist (in der älteren Preuss. Pharmakopöe als *Tinctura Ferri muriatici oxydulati* aufgeführt) als innerliches Heilmittel, technisch bei der Anstellung der Indigküpen, bei dem Kattundruck zu Fayenceblau und zum Bruniren der Flintenläufe benutzt. Es ist auch ein Bestandtheil des *Spiritus Ferri chlorati* der Preuss. Pharmakopöe.

Eisenchlorid.

Chloretum Ferri . $Fe_2Cl_3 = 162{,}5$.

Das Eisenchlorid bildet sich bei der Einwirkung von Chlor oder Königswasser auf Eisen oder Eisenchlorür, beim Glühen des basisch-schwefelsauren Eisenoxydes mit Chlorcalcium und beim Lösen von Eisenoxyd in Salzsäure.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat zur Darstellung des wasserhaltigen Eisenchlorids, das sie als *Ferrum sesquichloratum crystallisatum* aufführt, die zweckmässigste und einfachste Vorschrift aufgenommen. Man soll vier Unzen präparirten natürlichen rothen Eisenoxyds (Blutsteins) in einem Glaskolben mit sechszehn Unzen roher Salzsäure bei gelinder Wärme digeriren und die gebildete Lösung hell vom Bodensatz abgiessen, in einer Porzellanschale bis zur Syrupsconsistenz verdampfen, den Rückstand in einem bedeckten Gefäss an einen kühlen Ort stellen und die sich hierbei bildenden Krystalle von der Mutterlauge getrennt in einem vollständig trocknen, gut verschlossenen Glase aufbewahren.

Der Vorgang der Bildung des Eisenchlorides aus dem Blutstein und der Salzsäure ist durch einen einfachen Austausch der Elemente bedingt; das Eisen zieht das Chlor, der Wasserstoff den Sauerstoff an;

$$Fe_2O_3 + 3ClH + xAq = Fe_2Cl_3 + 3HO + xAq.$$

Bei der Verfolgung dieses Verfahrens hat man aber darauf zu sehen, dass der Blutstein gehörig fein zertheilt und rein ist. Das erstere erzielt man dadurch, dass man den Blutstein glühend in heisses Wasser wirft, wodurch er mürbe und leicht pulverisirbar wird; das feine Pulver wird zur Entfernung von Kalk fürerst mit verdünnter Salzsäure digerirt und nach der Entfernung der kalkhaltigen Flüssigkeit in einem Kolben mit der vierfachen Menge roher Salzsäure im Dampfbad längere Zeit erwärmt und zuletzt bis zum Sieden erhitzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0435-7

Man giesst nun die helle Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand im Kolben noch einige Male auf gleiche Weise mit Salzsäure, bis er fast vollständig gelöst ist, worauf man ihn noch mit Wasser auswäscht und die gesammten Lösungen mit dem Waschwasser vermischt der Klärung überlässt. Um nun einen etwaigen Gehalt von Eisenchlorür (aus dem im Blutstein etwa enthaltenen Eisenoxydul gebildet) zu beseitigen, wird die hell abgegossene Lösung einige Zeit mit Chlorgas behandelt, bis sie einen dauernden Geruch danach erhält und endlich in einer Porzellanschale bis zum Krystallisirpunkt verdunstet. Diesen richtig zu treffen, ist eine Schwierigkeit, indem das Eisenchlorid bei einem gewissen Punkt mit 12, bei einer stärkeren Concentration der Lösung aber nur mit 5 Antheilen Wasser krystallisirt. Die wasserreichere Verbindung soll aber für den phamaceutischen Gebrauch dargestellt werden, wesshalb die Flüssigkeit nicht zu sehr concentrirt werden darf (hat man die Menge des ungelöst gebliebenen Blutsteins bestimmt, so kann man aus dem Gewicht der concentrirten Flüssigkeit leicht den Krystallisationspunkt des 12- oder 5wasserantheiligen Eisenchlorides bestimmen; eine Unze gelöster Blutstein muss wenigstens drei und eine drittel Unze Salzlösung geben, wenn das wasserreichere Eisenchlorid krystallisiren soll; bei einem geringeren Gewicht der concentrirten Lösung krystallisirt das wasserärmere Chlorid). Die concentrirte Lösung wird am besten in einer nur zur Hälfte davon angefüllten und mit einer Glasscheibe bedeckten Porzellanschale der Krystallisation überlassen, was an einem trocknen kühlen Ort geschehen muss. Ist diese beendigt, so entfernt man die Mutterlauge durch Abtröpfelnlassen vollständig und hebt nun die fest ansitzende Krystallmasse durch gelindes Erwärmen der Porzellanschale im Dampfbad, wobei jene an der der Schalenwand zugekehrten Seite schmilzt, heraus und bringt sie zerschlagen schnell in gut zu verschliessende Gläser.

Als *Ferrum sesquichloratum solutum* oder *Oleum Martis* verordnet die Oestreich. Pharmakopöe die Lösung von einer Unze krystallisirten Eisenchlorids in einer Unze destillirten Wassers. Nach der Preuss. Pharmakopöe wird diese als *Liquor Ferri sesquichlorati* aufgeführte Lösung auf folgende Weise bereitet. Man erwärmt in einem Porzellangefäss ein Gemische aus zwölf Unzen Eisenchlorürlösung und drei Unzen Salzsäure und setzt nach und nach (zuletzt nur tropfenweise) drei und eine halbe Unze oder so viel Salpetersäure hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit von rothem Blutlaugensalz weder blau noch grün gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird nun so weit verdampft, bis sie in der Kälte erstarrt. Die erstarrte Salzmasse wird in sechs Unzen destillirten Wassers gelöst und dabei so viel Salzsäure zugesetzt, dass der ungelöst bleibende Theil sich in der Wärme löst. Diese Lösung wird bis auf sechs Unzen eingedampft und dann mit ein und einer halben Unze oder so viel destillirten Wassers vermischt, dass sie ein spec. Gewicht von 1,535 bis 1,540 zeigt, worauf sie filtrirt und in einem mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Glas aufbewahrt wird.

Wenn, wie in dem angegebenen Verfahren, ein Gemische von Eisenchlorürlösung und Salzsäure in kleinen Portionen mit Salpetersäure in der Wärme in Berührung kommt, so wird die letztere jedesmal aus der entsprechenden Quantität Salzsäure Chlor entwickeln, indem $^3/_5$ des Sauerstoffs der Salpetersäure den mit der Salzsäure verbundenen Wasserstoff anzieht, während das Chlor an das Eisenchlorür tritt und dieses in Eisenchlorid verwandelt;

$$6\,FeCl + 3\,ClH + NO_5 + x\,Aq = 3\,Fe_2Cl_3 + NO_2 + 3\,HO + x\,Aq.$$

Bis zu diesem Punkt hat die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe das Fehlerhafte, dass die Eisenchlorürlösung zu verdünnt und nicht hinreichend Salzsäure zur Bildung von Eisenchlorid gegeben ist; man kann schneller und besser zu dem Ziele gelangen, wenn man in concentrirter Salzsäure Eisendraht bis

zur Sättigung auflöst, hierauf halb so viel Salzsäure als zur Lösung des Eisens verwendet wurde, zusetzt und dann die Mischung in der Hitze mit Salpetersäure auf die angegebene Weise behandelt. Man hat in diesem Fall weniger Flüssigkeit zu verdampfen und zugleich wird alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt, während bei dem Verfahren der Preuss. Pharmakopöe wegen Mangel an Salzsäure beim Verdampfen ein Eisenoxychlorid abgeschieden werden muss, wesshalb später dieses durch Zusatz von Salzsäure gelöst werden soll. Da die Pharmakopöe nur die Eisenchloridlösung vorräthig zu halten verordnet, so kommt beim Eindampfen und Krystallisiren wenig darauf an, ob das Eisenchlorid mit 5 oder mit 12 Antheilen Wasser zu einer festen Masse erstarrt; überhaupt ist aber die Krystallisation wohl nur desshalb als nothwendig betrachtet worden, um die freie Salpetersäure zu beseitigen, wo aber doch Mutterlauge bleiben müsste, was aus der Vorschrift der Pharmakopöe nicht ersichtlich ist. Ein anderer Uebelstand des Präparates ist endlich die zu starke Concentration, wodurch das Abwiegen viel ungenauer wird und, wie vorgeschrieben, ein Filtriren ganz unmöglich ist.

Die Prüfung dieses Präparates auf fremde Metalle wird in der sehr verdünnten wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff, der in Eisenchloridlösung nur Schwefel abscheidet, ausgeführt und der Gehalt der officinellen Lösungen durch das spec. Gewicht ermittelt.

Das wasserfreie Eisenchlorid stellt braune oder eisenschwarze, metallglänzende, irisirende Tafeln dar, zerfliesst leicht an der Luft und löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser, auch in Weingeist und Aether; die ätherische Lösung ist gelb, wird aber am Sonnenlicht unter Bildung von Eisenchlorür und Salzsäure farblos, im Dunkeln jedoch wieder gelb. Aus Wasser krystallisirt das Eisenchlorid unter geeigneten Umständen in rothen, durchsichtigen, zerfliesslichen Tafeln ($Fe_2Cl_3, 12HO$), welche beim Stehen über Schwefelsäure unter Zerfliessen und Wasserverdampfung morgenrothe Tafeln ($Fe_2Cl_3, 5HO$) geben. Durch mehrmaliges Lösen und Verdampfen findet eine Abscheidung von Oxychlorid statt, so wie überhaupt das Eisenchlorid sich in mehreren Verhältnissen mit Eisenoxyd verbinden kann.

Das Eisenchlorid wird als solches jetzt nur noch selten als Heilmittel verwendet, dient aber zur Darstellung sehr wichtiger Eisenpräparate, wie des Eisenoxydhydrates, des Eisensalmiaks, des chloreisenhaltigen Aetherweingeists u. s. w. Ausserdem wird es in der Seidenfärberei und zum Bruniren des Eisens benutzt.

Eisen und Iod.

Das Eisen verbindet sich unter denselben Verhältnissen mit dem Iod wie das Chlor und bildet mit ihm ein Eisenjodür (FeI) und ein Eisenjodid (Fe_2I_3); nur das erstere ist officinell.

Eisenjodür.

Ioduretum Ferri . FeI = 154,845.

Das Eisenjodür ist für sich wenig haltbar und wird zur Ver-

meidung der Zersetzung jetzt mit Milchzucker vermischt als *Ferrum iodatum saccharatum* zum arzneilichen Gebrauch vorräthig gehalten.

Die Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe geben gleichlautende Vorschriften für die Zusammensetzung des Präparates, weichen aber schliesslich im Verfahren beim Eintrocknen ab. Man soll in einem passenden Gefäss eine Drachme gepulverten Eisens oder Eisenfeile mit fünf Drachmen destillirten Wassers übergiessen, dann allmälig eine halbe Unze Iodes zufügen, in gelinde Wärme stellen und unter öfterem Umrühren so lange stehen lassen, bis sich die braunrothe Farbe der Flüssigkeit in Blassgrün verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird so schnell wie möglich filtrirt, das Filter mit wenig destillirtem Wasser abgespült und das Filtrat sogleich mit zwei und einer halben Unze Milchzuckerpulvers vermischt und möglichst schnell zur Trockne verdunstet. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet, das Filtrat fürerst mit ein und einer halben Unze Milchzuckerpulvers vermischt im Dampfbad bei 40 bis 50° C. zu verdunsten und die zähe Masse unter Zusatz von einer Unze Milchzuckers zu einem Pulver zu zerreiben. In jedem Fall ist das Präparat in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren. — Bei der Vorschrift zur Bereitung des *Syrupus Ferri iodati* giebt die Oestreich. Pharmakopöe von den obigen abweichende Verhältnisse zur Darstellung der wässerigen Eisenjodürlösung an: es sollen nemlich drei Drachmen Iodes und eine Drachme gepulverten Eisens mit einer Unze destillirten Wassers in einem Glasmörser bis zur Lösung zusammengerieben, das Gemische filtrirt und das Filtrum mit einer halben Unze destillirten Wassers abgewaschen werden (in dem Filtrat sind bei gelinder Wärme zwei Unzen weissen Zuckers zu lösen; das Gewicht des fertigen Syrups soll dreissig Drachmen betragen).

Das Eisen verbindet sich mit Iod in den gegebenen Verhältnissen so energisch, dass bei der geringen Menge Wassers leicht eine Verdampfung von Iod stattfindet. Man muss desshalb etwas mehr Wasser und, wie die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, statt des Eisenpulvers die gröbere Eisenfeile nehmen, wo dann die Verbindung ganz ohne Verlust von Iod stattfindet und nöthigen Falls durch Erwärmung unterstützt werden kann. Die filtrirende Eisenjodürlösung und das Waschwasser des Filters lässt man sogleich in die Porzellanschale, welche einen Theil der vorgeschriebenen Menge Milchzuckerpulver enthält, ablaufen und vermengt sie innig damit, wodurch jeder Oxydation des Eisenjodürs vorgebeugt wird. Das Gemische kann nun sogar bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, ohne dass eine Oxydation eintritt, und muss sogar bei einer solchen Temperatur eingedampft werden, wenn es überhaupt schnell trocken werden soll. Bei dem Verdampfen im Wasserbad bei 40 bis 50° C. ist nemlich eine Eintrocknung kaum möglich, da sich eine zähe, das Wasser ungemein fest bindende Masse bildet. Es ist ganz ohne Gefahr für die Veränderung des Präparates das Eintrocknen über trockner Hitze und zwar über einer Weingeistlampe vorzunehmen, wenn man nur das Gefäss mit der einzutrocknenden Masse gehörig weit von der Flamme aufstellt und jene mittels eines Porzellanspatels immer vom Boden losarbeitet, während dem den Rest des Milchzuckers zusetzt und umrührt, bis die Masse beim Erkalten einer Probe sich zum Pulvern geeignet zeigt. Man bringt sie nun auf flachen Tellern ausgebreitet und bedeckt im Trockenofen und zerreibt sie nach dem Erkalten (Eisen und Iod verbinden sich in dem Verhältnisse von 28 : 127 oder wie 1 : 4½; desshalb ist das Verhältniss des Iodes, welches ausserdem immer etwas Feuchtigkeit enthält, bei den obigen Vorschriften, namentlich bei der für die Eisenjodürlösung zum *Syrupus Ferri iodati*, zu gering und kann da-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0438-4
DFG

durch leicht zur Bildung von Eisenoxyiodür und dadurch zu Verlust Anlass gegeben werden).

Das so bereitete Präparat ist ein weiss-gelbliches, an der Luft feucht werdendes, $^1/_6$ Iod enthaltendes Pulver, das einen styptischen tintenartigen Geschmack besitzt und in 7 Th. Wassers löslich ist. Die Lösung des reinen Eisenіodürs hat eine blassgelbe Farbe und zieht an der Luft rasch Sauerstoffgas unter Gelb- und Braunwerden an, eine Eigenschaft, die durch den Zusatz von Milchzucker fast gänzlich aufgehoben wird.

Das zuckerhaltige Eisenіodür wird als das sicherste Iodmittel innerlich angewendet und am zweckmässigsten in Pillenform verordnet. Da es durch Alkalien, mehrere Metallsalze und viele organische Substanzen zersetzt wird, so muss dieses Verhalten in ärztlicher Beziehung berücksichtigt werden.

Das Eisenіodid (Fe_2I_3) entsteht, wenn zu Eisenіodür noch halb so viel Iod gesetzt wird, als es bereits enthält. Es bildet mit Wasser eine rothbraune, in allen Verhältnissen mit Weingeist vermischbare Lösung, ist aber ungemein leicht zersetzbar, so dass man auch der Ansicht ist, das Iod bilde mit dem Eisenіodür wie mit Iodkalium, Kochsalz und Salmiak nur eine Lösung.

Eisenbromür (FeBr) und Eisenbromid (Fe_2Br_3) entstehen unter gleichen Umständen und sind den Iodverbindungen ähnlich.

Eisen und Schwefel.

Wenn Eisen in Form von Draht, dünnem Blech u. s. w. mit Schwefel erhitzt oder ein Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit etwas Wasser befeuchtet erwärmt wird, so bildet sich unter plötzlichem heftigem Erglühen Eisensulphür (FeS), das auf nassem Wege bei der Einwirkung eines Schwefelalkalimetalles auf eine Eisenoxydullösung erzeugt wird und dann ein schwarzes, an der Luft leicht oxydirbares Pulver, auf trocknem Wege aber gebildet eine graugelbliche, etwas metallglänzende, magnetische und nur bei starker Glühhitze schmelzbare Masse darstellt.

Das Eisensulphür wird als Schwefeleisen, *Ferrum sulphuratum*, zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases benutzt und zu diesem Zweck durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Schwefels mit $1^3/_4$ Th. Eisenfeile bis zum Eintreten des Glühens als eine feste Masse, durch Bestreichen einer glühenden Eisenstange mit Schwefel über Wasser von tropfenartiger Beschaffenheit erhalten.

Ein in der Zusammensetzung dem Eisenoxyd entsprechendes Eisensulphid (Fe_2S_3) bildet sich beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über erhitztes Eisenoxyd als ein schwarzes, nicht magnetisches, an feuchter Luft leicht oxydirbares Pulver und findet sich mit Kupfersulphür als Kupferkies (Fe_2S_3, Cu_2S) und Buntkupfererz ($Fe_2S_3, 3Cu_2S$), mit Nickelsulphür als Eisennickelkies; die beiden ersteren Erze werden auf Kupfer und Eisenvitriol bearbeitet.

Beim Erhitzen des Eisensulphürs mit $^1/_3$ Schwefel bildet sich Eisensupersulphid (FeS_2), welches sich natürlich als Schwefelkies oder Eisenkies in speisgelben, metallglänzenden, oft bunt oder messinggelb angelaufenen Wür-

feln, Oktaëdern u. s. w., auch in drüsigen, kugeligen, nierenförmigen, zelligen und derben Massen oder eingesprengt findet, und als Strahlkies, Wasserkies oder Speerkies in licht speisgelben, metallglänzenden, geraden rhombischen Säulen oder kugeligen, nierenförmigen, traubigen, knolligen und derben Massen vorfindet. Diese Erze werden auf Schwefel, Eisenvitriol, bei der Alaungewinnung, als Beschickung für Kupferkies, bei der Bearbeitung armer Silbererze u. s. w. benutzt; sie entlassen beim Erhitzen in verschlossenen Räumen $^3/_8$ Schwefel und hinterlassen Eisensulphürsupersulphid (Fe_7S_8 oder $FeS_2, 6FeS$), welches sich natürlich als Magnetkies oder Leberkies in gelben oder rothen, metallglänzenden, magnetischen, sechsseitigen Säulen findet.

Andere nur künstlich zu erzeugende Verbindungen mit Schwefel sind zwei Eisensubsulphüre (Fe_6S und Fe_2S) und eine Eisensulphsäure (FeS_3), welche nur in Verbindung mit Schwefelalkalimetallen besteht.

Eisen und die übrigen nichtmetallischen Stoffe.

Das Eisen verbindet sich auch mit Stickstoff, Fluor, Kiesel, Phosphor, Arsen und Antimon.

Stickstoffeisen (Fe_4N und Fe_5N) ist weiss, spröde, leicht zerreiblich, leicht in Wasser und an der Luft veränderlich und verhält sich gegen den Magnet und die Säuren wie reines Eisen. Kieseleisen ist oft ein Bestandtheil des Roheisens, Kieselstahl ziemlich weiss. Phosphoreisen (Fe_4P und Fe_3P_2) ist ein Bestandtheil des kaltbrüchigen Eisens und für sich weisser als Stahl, äusserst hart, spröde und leichtflüssiger als Gusseisen. Arseneisen ist weiss, sehr spröde und leicht pulverisirbar, lässt sich aber nicht schmelzen; Eisenarsenür findet sich als Arsenikalkies oder Giftkies eingesprengt, mit Eisensupersulphid als harter Arsenikalkies oder Giftkies, auch Misspickel ($FeAs, FeS_2$) benannt, in silberweissen bis messinggelben, metallglänzenden, geraden rhombischen Säulen, auch nadelförmig, derb und eingesprengt, und mit Arsenkobalt (und Arsennickel) als Speiskobalt ($11CoAs, 2FeAs$ und $8CoAs, 7FeAs, NiAs$) in zinnweissen bis stahlgrauen, bunt angelaufenen, metallglänzenden, regelmässigen Oktaëdern und derben Massen von 6,13 bis 7,0 spec. Gewicht. Antimoneisen ist sehr spröde und wenig magnetisch und giebt als Fe_2Sb beim Feilen Funken.

Eisen und Metalle.

Das Eisen lässt sich nur schwierig mit anderen Metallen in erheblichen Mengen zusammenschmelzen, während es selbst, besonders im Moment seiner Reduction, geringe Mengen sehr verschiedener Metalle aufnimmt.

Von seinen Legirungen ist das Zinneisen zu erwähnen, da es sich bei der Anfertigung des Weissbleches oder verzinnten Eisenbleches bildet. Nickeleisen mit 10 % Nickel ist etwas gelblich und weniger schmiedbar, aber auch weniger dem Rosten unterworfen als reines Eisen.

Mangan.

Manganium . M = 27,5 oder 343,75.

Das Mangan findet sich nur mit anderen Körpern verbunden, auch in der Pflanzenasche, und wird durch das heftigste Glühen

seines Oxyduls mit Kienruss erhalten. Es ist graulichweiss, sehr glänzend, feinkörnig, hart, brüchig und von 8,0 spec. Gewicht; es schmilzt nur bei der heftigsten Ofenhitze. Von seinen Verbindungen sind nur wenige von pharmaceutischem oder allgemeinerem Interesse.

Mangan und Sauerstoff.

Das Mangan verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft oder, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, des Wassers; im luftfreien Wasser bedeckt es sich nach längerer Zeit mit einem grünen Ueberzug, der als Mangansuboxydul (Mn_2O) betrachtet werden könnte, wenn er sich in Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas lösen würde. Bei der Einwirkung wässeriger Säuren auf Mangan entsteht Manganoxydul (MnO), welches wie das Eisenoxydul sich sehr leicht höher oxydirt und in Manganoxyd (Mn_2O_3) übergeht; durch besondere Behandlung gewisser Manganverbindungen entsteht Mangansuperoxyd (MnO_2), das beim starken Glühen für sich in Manganoxydoxydul ($Mn_3O_4 = 2\,Mn_2O_3$, MnO) und Sauerstoff zerfällt, und beim Glühen mit reinen oder salpetersauren Alkalien in Mangansäure (MnO_3) übergeht, die durch Aufnahme von Sauerstoff zu Uebermangansäure (Mn_2O_7) oxydirt wird.

Manganoxydul.

Manganum oxydulatum . $MnO = 35{,}5$.

Findet sich nur gesäuert oder mit Oxyd verbunden und bildet sich beim Glühen des Mangansuperoxydes mit Wasserstoffgas oder beim Erhitzen von Manganchlorür mit kohlensaurem Natron und wird durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls bei Abschluss der Luft als ein graugrünes, an der Luft langsam sich höher oxydirendes Pulver erhalten. Es bildet mit Wasser ein weisses Hydrat und mit den Sauerstoffsäuren theils mittelbar, theils unmittelbar die Manganoxydulsalze, *Salia manganosa*. Diese sind weiss oder blass rosenroth, nur zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich, und dann von bitterlich zusammenziehendem Geschmack, geben mit Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohr geschmolzen in der äusseren Flamme eine amethystrothe, in der inneren Flamme eine farblose Perle und werden in ihren wässerigen Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff verändert, aber durch Schwefelammonium fleischfarben, durch reine Alkalien weiss, bald bräunlich werdend, und durch kohlensaure

Alkalien und Blutlaugensalz weiss gefällt; nur der durch reines und kohlensaures Ammoniak erzeugte und im ersten Fall noch nicht bräunlich gewordene Niederschlag ist in Salmiak löslich.

Kohlensaures Manganoxydul.

Wird wasserhaltig ($2MnO, CO_2 + HO$, also vielleicht als $MnO, CO_2 + MnO, HO$) aus Manganoxydulsalzen durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen und findet sich mit kohlensauren Salzen von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia natürlich als Manganspath oder Rothmanganerz in rosen- bis fleischrothen stumpfen Rhomboëdern, kugeligen und derben Massen; ist auch ein Bestandtheil mancher Mineralwässer.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Wird als Nebenproduct rein bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein mittels Schwefelsäure und nebst schwefelsaurem Natron bei der Chlorbereituug aus Kochsalz mittels Braunstein und Schwefelsäure erhalten, krystallisirt unter + 6° C. mit 7 Antheilen Wasser in schiefen rhomboidalen Säulen, zwischen + 6 und 20° C. mit 5 Antheilen Wasser in rhombischen Säulen und zwischen + 20 und 30° C. mit 4 Antheilen Wasser in geraden rhombischen Prismen, ist hellröthlichweiss, entlässt den letzten Antheil Wasser nur bei hoher Temperatur, löst sich leichter in kaltem als in heissem Wasser und bildet mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze. Es wird in der Kattundruckerei zum Bister verwendet und bei der Prüfung der doppelt-kohlensauren Alkalien (vergl. doppelt-kohlensaures Natron) benutzt.

Kieselsaures Manganoxydul findet sich im basischen Zustand als rother und schwarzer Mangankiesel ($3MnO + 2SiO_3$ und $3MnO + SiO_3 + 3HO$), mit kieselsaurem Eisenoxydul als Trostit und mit Silicaten des Eisenoxydes und der Beryllerde und mit Manganoxysulphür als Helvin. **Phosphorsaures Manganoxydul** findet sich in einem französischen Sumpferz und **Arsensaures Manganoxydul** kommt als Berzelit mit basischen Silicaten von Kalk und Magnesia vor.

Manganoxyd.

Manganum oxydatum . $Mn_2O_3 = 69{,}0$.

Das Manganoxyd entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Manganoxydul als ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver, findet sich natürlich als Braunit in braunschwarzen, halbmetallglänzenden, spitzen Quadratoktaëdern und bildet mit Wasser ein leberbraunes Hydrat, das als Manganit in grossen, stahlgrauen, rhombischen Säulen vorkommt, und mit einigen Sauerstoffsäuren die Manganoxydsalze, *Salia manganica*. Es verbindet sich auch mit mehreren basischen Oxyden und kommt mit Manganoxydul verbunden als Hausmannit (auch Psilomelan, Schwarzeisenstein oder schwarzer Glaskopf benannt) in braunen derben Massen, mit Kupferoxydhydrat als Kupfermanganerz, mit den Eisenoxyden und Zinkoxyd als Franklinit und mit Eisenoxydhydrat und Baryt als Wad vor.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0442-6
DFG

Mangansuperoxyd.

Manganium superoxydatum . $MnO_2 = 43{,}5$.

Es ist dieses die einzige Manganverbindung, welche officinell und von der Oestreich. Pharmakopöe als *Manganum hyperoxydatum nativum*, von der Preuss. als *Manganum oxydatum nativum*, Braunstein, aufgeführt ist. Findet sich sehr häufig als Braunstein, Pyrolusit, Grau- oder Weichmanganerz, aber häufig mit kohlensaurem Kalk oder eisenoxydhaltigem Thon vermengt.

Die Prüfung des Braunsteins auf kohlensauren Kalk ist leicht durch Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure, wodurch Aufbrausen entstehen würde, auszuführen. Die Ermittlung des wirklichen Gehaltes an Mangansuperoxyd geschieht auf folgende Weise: Eine bestimmte Quantität fein zerriebenen Braunsteins wird in einem Glas mit Wasser und Schwefelsäure übergossen und nebst der in einem anderen Glas befindlichen, in Wasser gelösten dreifachen Menge Oxalsäure abtarirt, worauf man von der Oxalsäure in kleinen Quantitäten zu der Mischung unter Schütteln setzt, bis die schwarze Farbe vollständig verschwunden ist und keine Luftblasen mehr entwickelt werden, und nun den Gewichtsverlust bestimmt, der durch die gebildete Kohlensäure bedingt ist. Bei diesem Vorgang wird nemlich durch die Gegenwart der Schwefelsäure diejenige Menge von Sauerstoff, welche im Braunstein mehr als zur Bildung von Manganoxydul erforderlich ist, bestimmt, die ihr entsprechende Menge von Oxalsäure in Kohlensäure zu verwandeln;

$$MnO_2 + SO_3, HO + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2CO_2 + HO.$$

Da nun das chemische Gewicht von 2 Antheilen Kohlensäure sehr nahe mit dem von 1 Antheil Mangansuperoxyd stimmt (in der Wirklichkeit sich wie 44 : 43,5 verhält), so braucht man nur den Gewichtsverlust zu bestimmen, um in diesem den wirklichen Gehalt von Mangansuperoxyd in der zur Untersuchung gezogenen Quantität Braunstein anzugeben. Bei dieser Ausführung giebt sich zugleich die Gegenwart von eisenoxydhaltigem Thon durch die Farbe des Ungelösten kund, während kohlensaurer Kalk (der zur Anstellung obigen Versuches aber fürerst durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden muss) als Gyps ungelöst bleiben würde.

Das Mangansuperoxyd findet sich in stahlgrauen bis eisenschwarzen, geraden rhombischen Säulen oder strahlig krystallinischen Massen, ist oft metallglänzend, sehr schwer und leicht zerreiblich, färbt ungemein stark ab, leitet gut die Elektricität und ist selbst ein guter negativer Elektromotor, zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas und Manganoxydoxydul, löst sich in Salzsäure unter Bildung von Manganchlorür und Wasser und mit Entwicklung von Chlorgas und in concentrirter Schwefelsäure zu einer purpurrothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen Sauerstoffgas ausgiebt und farblos wird; es bildet mit Wasser mehrere Hydrate, von denen eins natürlich als Groroilit und mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden als Manganoxydaluminit vorkommt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0443-2

Das Mangansuperoxyd dient pharmaceutisch und chemisch zur Gewinnung von Chlor und Sauerstoff und als Oxydationsmittel; technisch verwendet man es zur Entfärbung von Glas, zur Erzeugung einer schwarzen Glasur und violetter Farben auf Töpferzeug und irdenen Gefässen u. s. w.

Mangansäure und Uebermangansäure.

$MnO_3 = 51{,}5$ und $Mn_2O_7 = 111{,}00$.

Die Mangansäure ist für sich unbekannt und bildet, wie sie durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Salpeter erhalten wird, ein Kalisalz, dessen Lösung in Wasser grün ist, aber allmälig roth, violett und farblos (desshalb mineralisches Chamäleon benannt) wird, wobei sich Mangansuperoxydhydrat abscheidet. Die rothe Kalisalzlösung enthält aber Uebermangansäure, welche für sich als eine dunkel carminrothe, süsslich, dann bitter und herb schmeckende, strahlige Krystallmasse erhalten werden kann, deren intensiv rothe wässerige Lösung schon bei + 30°, so wie im Sonnenlicht, durch die meisten Grundstoffe und alle organische Substanzen zersetzt wird; die Salze dieser Säure sind ebenfalls krystallisirbar, dunkel purpurroth und leicht zersetzbar.

Mangan und andere Elemente.

Das Mangan verbindet sich mit Kohlenstoff zu einer dem Graphit sehr ähnlichen und in Höhlungen von Roheisen, das aus manganhaltigen Erzen gewonnen, angeblich vorkommenden Masse, mit Chlor zu Manganchlorür, Manganchlorid und Mangansuperchlorid ($MnCl$, Mn_2Cl_3 und Mn_2Cl_7), von denen das erstere bei der Chlorbereitung abfallend im Kattundruck als Manganbister benutzt wird, und mit Schwefel zu Mangansulphür (MnS), das als Nebenproduct bei der Gewinnung der Schwefligsäure aus Braunstein und Schwefel als ein grünes, zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu verwendendes Pulver, aus Manganoxydulsalzen durch Schwefelammonium als ein fleischfarbener Niederschlag erhalten wird und natürlich als Schwarzerz oder Manganglanz in eisenschwarzen, ein dunkelgrünes Pulver gebenden Würfeln vorkommt. Arsenmangan (Mn_3As) findet sich natürlich in grauweissen, harten Krystallen. Die Legirungen des Mangans sind spröde, strengflüssig und selbst die mit Kupfer und Gold weiss.

Alumium oder Thonmetall.

Alumium . $Al = 13{,}75$ oder 171,875.

Dieses Metall gehört zu den verbreitetsten, denn es ist ein Bestandtheil des Thons, Lehms und vieler Mineralien, in welchen es stets oxydirt und meist mit Kieselerde verbunden ist. Man hat es zuerst durch Zersetzung der Chlorverbindung mit Kalium isolirt.

Das Thonmetall ist grau, pulverig und unter dem Polirstahl zinnweiss oder bildet metallglänzende, sehr geschmeidige Kugeln von 2,6 spec. Gewicht.

In der neuesten Zeit hat man es auch in grösseren cohärenten Massen darzustellen gewusst und verarbeitet es jetzt statt des Silbers zu verschiedenen Geräthschaften.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0444-7
DFG

Alumium und Sauerstoff.

Das Alumium ist an der Luft unveränderlich und nur bei sehr starker Erhitzung verbrennt es mit glänzender Flamme zu Alumiumoxyd (Al_2O_3). In kochendem Wasser entwickelt es Wasserstoffgas (wenn dieses auch mit dem jetzt im Grossen gewonnenen Metall der Fall ist, so würde dadurch seine Verarbeitung zu gewissen Geräthschaften beschränkt sein, da die Entwicklung von Wasserstoffgas in kochendem Wasser selbstverständlich mit einer Oxydation des Metalls verbunden ist). Man kennt keine weitere Oxydationsstufe dieses Metalles.

Alumiumoxyd.

Alumium oxydatum . $Al_2O_3 = 51{,}5$.

Dieses Oxyd ist ein Hauptbestandtheil des Thons und die basische Grundlage des gewöhnlichen Alauns, wesshalb es auch Thonerde oder Alaunerde, *Terra argillacea s. Aluminis, Alumia*, benannt wird. Es findet sich in der Natur nur selten rein und gewässert, sondern meist mit Säuren, besonders mit Kieselsäure, so wie auch mit Basen verbunden, und wird aus seinen Salzen durch Alkalien abgeschieden.

Man gewinnt die Alaunerde rein aus Alaun, wenn man dessen wässerige Lösung mit Ammoniak fällt, den gebildeten Niederschlag nach dem Auswaschen in reiner Salzsäure auflöst und diese Lösung wiederum durch Ammoniak fällt, worauf der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wird.

Die Zersetzung des Alauns ($KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3$) durch das Ammoniak erstreckt sich bloss auf die in jenem enthaltene schwefelsaure Alaunerde, indem das Ammoniak deren Säure und Wasser anzieht;

$$(KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3) + 3NH_3 + 6HO = 3(NH_4O, SO_3) + Al_2O_3, 3HO.$$

Da aber mit dem Alaunerdehydrat zugleich basisch schwefelsaure Alaunerde niedergeschlagen wird und diese nicht durch Auswaschen zu entfernen ist, so muss der Niederschlag in Salzsäure gelöst werden, aus welcher Lösung durch Ammoniak reines Alaunerdehydrat gefällt wird.

Das Alaunerdehydrat ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses, an der Zunge klebendes, in Wasser unlösliches Pulver von 2,8 spec. Gewicht; es findet sich natürlich als Gibbsit in stalactitischen, durchscheinenden, faserigen, und mit einem geringeren Wassergehalt als Diaspor (Al_2O_3, HO) in durchscheinenden, körnig-krystallinischen Massen. Beim Glühen zieht sich das Hydrat unter Verlust des Wassers stark zusammen, bleibt aber locker und pulverig. Die wasserfreie Alaunerde ist nur vor dem Knallgasgebläse schmelzbar und nach dem heftigsten Glühen von 4,15 (?) spec. Gewicht; natürlich findet sie sich fast rein im Korund, und zwar 1) als Saphyr farblos (Leukosaphyr)

oder gestreift und von blauer (Saphyr im engeren Sinn), rother (orientalischer Rubin), gelber (orientalischer Topas), violetter (orientalischer Amethyst) und grüner (orientalischer Smaragd) Farbe; 2) als Demantspath in haarbraunen, schwach durchscheinenden Krystallen oder derben Massen, und 3) als Smirgel in dunkel bläulichgrauen, durchscheinenden, schimmernden, kleinen Stücken; diese sämmtlichen Arten bilden nächst dem Diamant die härtesten Körper und sind von 3,9 bis 4,1 spec. Gewicht.

Die reine Alaunerde ist statt der gewöhnlichen Streupulver beim Wundwerden der Kinder vorgeschlagen worden; der Korund bildet in den edlen Varietäten sehr geschätzte Edelsteine, welche auch früher in der Arzneischaft aufgenommen waren; der Demantspath und Smirgel dienen zum Zerschneiden, Schleifen und Poliren der Edelsteine, letzterer auch zum Feinschleifen der Glas- und Stahlwaaren, zur Entfernung des Rostes u. s. w.

Alumiumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Alaunerdehydrat löst sich in den meisten Sauerstoffsäuren leicht, nach dem Glühen aber schwierig oder gar nicht, und bildet damit die Alaunerde- oder Thonerdesalze, *Salia alumica*. Diese sind farblos oder weiss, schwierig oder gar nicht krystallisirbar und zeigen, wenn sie in Wasser löslich sind, saure Reaction und einen süsslichen zusammenziehenden Geschmack. Sie werden mit Ausnahme der mit feuerbeständigen Säuren beim Glühen zersetzt, geben beim Befeuchten mit salpetersaurem Kobaltoxydul und vor dem Löthrohr geglüht blaue Pulver und in der concentrirten wässerigen Lösung mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak einen krystallinischen, in Wasser löslichen und auch in den verdünnten Lösungen mit reinen und kohlensauren Alkalien einen weissen, in Kali oder Natron löslichen Niederschlag und werden nicht durch Schwefelwasserstoff verändert.

Schwefelsaure Alaunerde. *Alumia sulphurica* . $Al O_3$, $3 S O_3 = 171{,}5$.

Findet sich natürlich als Federalaun, Davyt oder Haarsalz und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 18 Antheilen Wasser nur schwierig in perlmutterglänzenden Blättchen, ist luftbeständig und nur nach dem Erhitzen schwierig, sonst leicht in Wasser löslich. Es bildet mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, die Alaune genannt werden. Durch Digestion mit Alaunerdehydrat giebt sie zweidrittel basische schwefelsaure Alaunerde, die beim Kochen mit Wasser wieder zerfällt und sich mit etwas Eisenvitriol natürlich vorfindet; die drittel basische schwefelsaure Alaunerde bildet sich bei der Vermischung des neutralen Salzes mit Ammoniak, ist in Wasser unlöslich und findet sich gewässert als Aluminit ($Al_2 O_3, S O_3, 9 H O$) in weissen, feinerdigen, undurchsichtigen Stücken. Auch diese basischen Salze bilden mit schwefelsauren Alkalien Doppelsalze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0446-9
DFG

Die schwefelsaure Alaunerde wird als Reagens auf Kali- und Ammoniaksalze, zur Alaunbereitung und in der Färberei benutzt.

Kieselsaure Alaunerde.

Dieses Salz findet sich 1) im neutralen Zustand als Agalmatholit (Al_2O_3, $3SiO_3$) und Cimolit (Al_2O_3, $3SiO_3$, $3HO$) und mit kieselsaurem Kali oder Natron verbunden im Feldspath und Albit; 2) im zweidrittel basischen Zustand und gewässert als Razoumoffskit (Al_2O_3, $2SiO_3$ $3HO$) und als Bol oder Erinit (Al_2O_3, $2SiO_3$, $6HO$) und mit kieselsaurem Kali, Natron und Lithon im Spodumen, Leucit und Analcim; 3) im drittel basischen Zustand als Bucholzit (Al_2O_3, SiO_3) und gewässert oder mit Hydrat als Pholerit (Al_2O_3, SiO_3, $2HO$) und als Wörthit ($5[Al_2O_3, SiO_3] + Al_2O_3, 3HO$) und mit kieselsaurem Kali, Natron und Lithon, zum Theil auch Kalk im Labrador oder Glaukolith, Ryakolith, Nephelin, Natrolith, Petalith, Sodalith, Cancrinit, Diploit und Comptonit, und 4) im noch basischeren Zustand als Talksteinmark, Disthen und Chiastolith ($3Al_2O_3 + 2SiO_3$), als Cyanit (SiO_3, $2Al_2O_3$), als Andalusit ($4Al_2O_3 + 3SiO_3$), als Kaolin ($4Al_2O_3 + 3SiO_3 + 6HO$), als Kollyrit (SiO_3, $3Al_2O_3$) und in den Thonarten (im Allgemeinen SiO_3, $3Al_2O_3 + 6HO$).

Zu den Thonarten, welche nichts Anderes als die Verwitterungsproducte anderer mehr zusammengesetzter Alaunerdemineralien durch den Wechsel der Witterung und den Einfluss von Wasser und Kohlensäure sind, gehören zwei mineralische Rohstoffe, die als *Bolus alba* und *Bolus armena s. rubra*, weisser und rother oder armenischer Bolus, von der Preuss., letzterer auch von der Oestreich. Pharmakopöe, aufgeführt sind. Der weisse Bolus, auch *Argilla* benannt, stellt eine weisse, abfärbende, im feuchten Zustand etwas zähe, im Wasser zerfallende, der rothe Bolus aber eine gelbrothe, fettig anzufühlende, zerreibliche, zusammenhängende Erde dar; letzterer hat die Farbe durch Eisenoxyd.

Der weisse Bolus wird als Streupulver für Kinder, der rothe Bolus mitunter als Zusatz für andere Pulver verwendet; früherhin wurde ihnen als Lemnische Erde oder Siegelerde, *Terra lemnia s. sigillata alba et rubra*, eine hohe Wichtigkeit beigelegt und noch ist in manchen Gegenden das verwandte Steinmark, *Medulla saxorum*, ein beliebtes Volksmittel.

Die Thonarten, wohin als feinste Varietät der Porzellanthon, ferner der gewöhnlichere Töpferthon und der Lehm gehören, werden zu den mannichfaltigsten Geräthschaften verarbeitet und gebrannt, sind also auch in dieser Beziehung von pharmaceutischem Interesse.

Phosphorsaure Alaunerde.

Findet sich natürlich als Wawellit ($3Al_2O_3 + 2PO_5 + 12HO$) und mit Alaunerdehydrat als Türkis oder Kalaït ($2[Al_2O_3, 3HO] + 4Al_2O_3 + 3PO_5 + 9HO$) in schön himmel- oder smalteblauen, nur an den Kanten durchscheinenden Steinen, die zu Schmucksachen verarbeitet werden, ferner mit Lithon als Amblygonit, mit Magnesia und Eisenoxydul als Lazulith und auch mit phosphorsaurem Ammoniak in einer vulkanischen Höhle auf Bourbon.

Alumiumoxyd und Sauerstoffbasen.

Die Alaunerde löst sich als Hydrat in bedeutender Menge in wässerigen feuerbeständigen Alkalien und spielt gegen diese

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0447-4

die Rolle einer Säure. Sie lässt sich aber auch auf trocknem Wege mit den Alkalien und selbst auch mit anderen Oxyden verbinden.

Mehrere solcher Verbindungen kommen natürlich vor, wie z. B. **Alaunerde-Bleioxyd** gewässert als Bleigummi von Huelgoet ($PbO, 2Al_2O_3, 6HO$), **Alaunerde-Eisenoxydul** mit Magnesia als Pleonast ($MgO[FeO], Al_2O_3$), mit dieser und Zinkoxyd als Gahnit ($MgO[FeO], ZnO, Al_2O_3$), mit kieselsaurem Eisenoxydul als Chloritspath ($3[FeO, 2Al_2O_3]+3FeO+4SiO_3$) und als Chamoisit ($Al_2O_3, 6FeO + 12HO + 2SiO_3 + 6FeO$), und **Alaunerde-Beryllerde** als Chrysoberyll (Be_2O_3, 3 und $6Al_2O_3$) in grünen oder spargel- bis olivengrünen, halb bis ganz durchsichtigen Krystallen, dessen helle Varietäten als Edelsteine geschätzt werden.

Alumium und andere Elemente.

Von den übrigen Verbindungen des Alumiums sind zu erwähnen: Chloralumium (Al_2Cl_3), der wasserfrei beim Leiten von trocknem Chlorgas über ein stark glühendes Gemenge von Alaunerde mit Russ als eine blättrig krystallinische, blass grünlichgelbe, leicht schmelzbare, flüchtige, an der Luft rauchende und zerfliessende Masse entsteht, zur Bereitung von Alumium dient und in Wasser gelöst in sechsseitigen Prismen mit 12 Antheilen Wasser krystallisirt, beim völligen Eintrocknen aber in Salzsäure und Alaunerde zerfällt; Fluoralumium (Al_2F_3) findet sich mit kieselsaurer Alaunerde als Topas ($2Al_2F_3 + SiO_3, 5Al_2O_2$ und $Al_2O_3, 2Al_2F_3 + SiO_3, 6Al_2O_3$) in durchsichtigen, weissen, grünen, gelben, rothen, blauen und rauchartig erscheinenden, als Edelsteine geschätzten Krystallen und als Pyknit, mit phosphorsaurer Alaunerde als Kakoxen und mit Fluornatrium als Kryolith vor. Alumiumeisen ist ein Bestandtheil des indischen Stahls.

Talkerdemetall oder **Magnesium.**

Magnesium . Mg = 12,0 oder 150,00.

Das Magnesium, wohl auch Magnium oder Talcium benannt, findet sich nie frei, sondern stets mit Sauerstoff, Chlor, Brom oder Iod verbunden und wird aus seiner Verbindung mit Chlor durch Kalium abgeschieden. Es ist silberweiss, glänzend, hart und dehnbar, schmilzt bei der Rothglühhitze und ist nicht flüchtig.

Magnesium und **Sauerstoff.**

Das Magnesium ist an trockner Luft und im luftfreien Wasser unveränderlich; an feuchter Luft oder in lufthaltigem Wasser, noch rascher beim Kochen mit Wasser und sehr schnell bei Gegenwart einer Säure wird es oxydirt und in Magnesiumoxyd (MgO) verwandelt, welches sich beim Erhitzen des Metalles an der Luft unter Funkensprühen bildet; es ist die einzige bekannte Oxydationsstufe dieses Metalles.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0448-0

Magnesiumoxyd.

Magnesium oxydatum . Mg O = 20,0.

Dieses Oxyd findet sich in der Natur theils frei, theils mit Säuren verbunden und wird, da es die basische Grundlage der weissen Magnesia, des Bittersalzes und des Talks ist, auch Magnesia, Bittererde oder Talkerde, *Magnesia*, *Terra amara s. Talcia*, genannt und in den Pharmakopöen und Recepten als *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, aufgeführt; man gewinnt es durch Glühen des kohlensauren Magnesiahydrates.

Das gewöhnliche, auch in der Oestreich. und Preuss. Pharmokopöe aufgenommene Verfahren zur Gewinnung der gebrannten Magnesia besteht darin, dass man eine beliebige Menge kohlensaurer Magnesia in einem bedeckten Tiegel oder in einem unglasürten Topf mit gleichem Deckel zwischen mässigem Kohlenfeuer so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe gehörig mit Wasser angerührt beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust; nach dem Erkalten wird das Präparat in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Die Umänderung der sog. kohlensauren Magnesia, welche eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat ist, in Magnesiumoxyd wird dadurch erklärt, dass sowohl das Wasser des Hydrates als die Kohlensäure nicht sehr fest gebunden ist, ersteres schon lange vor dem Glühen und letztere bei einer dem Glühen nahe liegenden Temperatur ausgetrieben wird.

Die Prüfung dieses Präparates geschieht mittels verdünnter Schwefelsäure auf Kohlensäure an dem Aufbrausen, auf Kieselerde durch deren Unlöslichkeit in der Säure, auf schwefelsaures Kali oder Natron und Chlorkalium oder Chlornatrium in der salpetersauren Auflösung durch Barytsalze und salpetersaures Silberoxyd. Mangan- und Eisenoxyd ertheilen dem Präparat eine gelbliche Farbe.

Die gebrannte Magnesia ist ein weisses, lockeres, unschmelzbares, aber vor dem Knallgasgebläse zu einer gleich dem Diamant das Glas ritzenden Fritte zusammensickerndes Pulver von 3,65 spec. Gewicht, hat weder Geruch noch Geschmack, verändert im befeuchteten Zustand gleich den Alkalien einige zarte Pflanzenfarben und löst sich in 5000 Th. kalten und nur in 36000 Th. kochenden Wassers. Natürlich findet sich das Magnesiumoxyd als Periklas in Oktaëdern krystallisirt. Mit Wasser längerer Zeit befeuchtet verwandelt sich dieses Oxyd in ein Hydrat, das sich natürlich als Brucit in weichen, weissen, perlglänzenden, durchscheinenden Krystallen findet, die nicht, wie das künstlich erzeugte Hydrat, Kohlensäure anziehen.

Die gebrannte Magnesia wird nur als innerliches Heilmittel besonders bei übermässiger Magensäurebildung und mit Wasser (nach der Oestreich. Pharmakopöe auf zwei Unzen frisch gebrannter Magnesia mit einem Pfund destillirten Wassers abgerieben als *Antidotum Arsenici albi*) bei Arsenvergiftungen verwendet; man benutzt sie auch zum Reinigen des Oeles für die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0449-9

Firnissbereitung und um den Speiseölen den ranzigen Geruch und Geschmack zu nehmen.

Magnesiumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Magnesiumoxyd und sein Hydrat lösen sich in vielen Sauerstoffsäuren (frisch gebrannte Magnesia und rauchende Schwefelsäure verbinden sich unter Lichtentwicklung) und bilden mit ihnen die Magnesiasalze, *Salia magnesica*. Diese sind meist farblos und krystallisirbar, zum Theil in Wasser löslich und dann von bitterlich-salzigem Geschmack und im neutralen Zustand ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In der Hitze werden die mit flüchtigen Säuren, mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes zersetzt und geben mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet vor dem Löthrohr erhitzt ein fleischrothes Pulver. Die Lösungen werden nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und saure kohlensaure Alkalien verändert und von ätzenden und kohlensauren Alkalien weiss und voluminös, von phosphorsaurem Natronammoniak krystallinisch, mitunter aber erst nach längerem Stehen oder beim starken Umrühren gefällt.

Salpetersaure Magnesia.

Dieses Salz findet sich mitunter an Gesteinen und Mauerwerken (als Mauersalpeter), so wie auch an Salpeterplantagen ausgewittert und in manchem Brunnenwasser gelöst, krystallisirt schwierig in geschobenen Säulen, zerfliesst leicht an der Luft und ist sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich. Bei der Salpetergewinnung aus der Erde der Plantagen wird es durch die Pottasche in kohlensaure Magnesia und salpetersaures Kali umgesetzt; war auch früherhin officinell.

Kohlensaure Magnesia. *Magnesia carbonica*. $MgO, CO_2 = 42{,}0$.

Das Salz von dieser Zusammensetzung findet sich natürlich als Magnesit in Rhomboëdern krystallisirt und wird beim Verdunsten der sauren kohlensauren Magnesia in der Wärme in mikroskopischen Krystallen von der Form des Arragonits, beim freiwilligen Verdunsten aber als Hydrat ($MgO, CO_2, 3HO$) als ein büschelförmig vereinigter Absatz und bei sehr niedriger Temperatur als ein mehr gewässerter ($MgO, CO_2, 5HO$) krystallinischer Niederschlag erhalten. Sie verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Magnesiahydrat oder stellt ein mehr basisches Salz dar; so entsteht bei der Fällung der schwefelsauren Magnesia mit vorwaltendem kohlensaurem Natron in der Siedhitze zweidrittel kohlensaure Magnesia ($3MgO + 2CO_2 + 3HO$), beim Kochen der sauren kohlensauren Magnesia drei-

viertel kohlensaure Magnesia, welche auch natürlich als Hydromagnesit in kreideartigen Massen vorkommt, und beim anhaltenden Kochen der sauren kohlensauren Magnesia vierfünftel kohlensaure Magnesia ($5MgO + 4CO_4 + 5HO$). Diese beiden letzteren Verbindungen werden aber auch als kohlensaures Magnesiahydrat ($4[MgO, CO_2, HO] + MgO, HO$ und $3[MgO, CO_2, HO] + MgO, HO$) betrachtet und stellen die officinelle *Magnesia carbonica* dar. Werden sie in Wasser vertheilt und mit Kohlensäuregas behandelt, so lösen sie sich nach und nach zu saurer kohlensaurer Magnesia ($MgO, 2CO_2$) und bilden eine Flüssigkeit, welche sich bei + 75° C. trübt, beim Erkalten aber wieder aufhellt, und durch Verdampfen an der Luft, in der Wärme und beim Erhitzen die oben genannten Verbindungen fallen lässt. Die Lösung ist officinell als kohlensaures Magnesiawasser, *Aqua Magnesiae carbonica*.

Nach der Preuss. Pharmakopöe wird das kohlensaure Magnesiawasser auf folgende Weise bereitet. Man soll fünf Drachmen gereinigter schwefelsaurer Magnesia in sechs Unzen destillirten Wassers lösen, zu der Lösung eine andere aus einer halben Unze gereinigten kohlensauren Natrons in drei Unzen destillirten Wassers oder so viel davon zusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen gut ausgewaschen noch feucht mit zehn Unzen destillirten Wassers anrühren und das Gemische in eine dreissig Pfund Wassers fassende, aber mit Kohlensäuregas angefüllte Flasche geben, hier gut verschlossen tüchtig umschütteln und dann die filtrirte Flüssigkeit in kleinen gut verschlossenen Gläsern aufbewahren.

Diese Vorschrift hat mehrere Fehler; fürs erste ist das Verhältniss zwischen der schwefelsauren Magnesia und dem kohlensauren Natron nicht richtig angegeben, denn 123 Th. von jener bedürfen 143 Th. von diesem zur vollständigen Zersetzung und die Pharmakopöe deutet in ihrer Vorschrift selbst darauf hin, dass eine grössere Menge der kohlensauren Natronlösung nöthig sei, hätte aber auch sogleich das Verhältniss richtig und wenigstens annähernd in 6 Drachmen Bittersalzes und 7 Drachmen Soda geben können. Ein anderes fehlerhaftes Verfahren ist für die Lösung des Niederschlages in Kohlensäure vorgeschrieben, nemlich durch Schütteln bei vollständigem Verschluss. Verfährt man auf diese Weise, so muss sich mit dem Binden des Kohlensäuregases ein luftleerer oder sehr luftverdünnter Raum bilden, wobei aber, da der zweite Antheil Kohlensäure nur sehr lose gebunden ist und sowohl durch Erwärmen als durch Luftverdünnung die Verbindung theilweise oder gänzlich wieder aufgehoben werden kann, ein grösserer oder geringerer Theil Kohlensäuregas entweder gar nicht gebunden oder sogleich wieder aus der Verbindung ausgetrieben wird. Will man auf die obige Weise arbeiten, so muss man die Flasche mit dem Kohlensäuregas und dem Magnesiagemische anfangs nur einige Male schwenken und dann aufrechtstehend langsam öffnen, damit die absorbirte Kohlensäure durch atmosphärische Luft ersetzt wird und hiermit unter jedesmaligem Verschluss und immer mehr gesteigerter Bewegung so lange fortfahren, bis beim Oeffnen des Korkes keine atmosphärische Luft mehr eindringt.

Zweckmässiger ist es jedoch, den mit Wasser vertheilten Niederschlag von kohlensaurer Magnesia in ein enghalsiges Glas zu geben und hier nun auf die S. 248 angegebene Weise durch Wasser gewaschenes Kohlensäuregas unter öfterem schwachem Umschütteln so lange hindurch zu leiten, bis dieses nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0451-6

mehr lösend wirkt, worauf man das verschlossene Glas der Ruhe überlässt und die helle Flüssigkeit in kleine Flaschen abgiesst. Oder man bedient sich der in der neuesten Zeit in Gebrauch gekommenen Gaskrüge, füllt diese mit dem gleichmässigen Gemische aus kohlensaurer Magnesia und Wasser und beschickt sie dann mit dem gewöhnlichen Satz von Weinsäure und doppelt kohlensaurem Natron.

Officinelle kohlensaure Magnesia.

Magnesia carbonica officinarum: z. Th. 4 (MgO, CO_2, HO) + MgO, HO = 233,0; z. Th. 3 (MgO, CO_2, HO) + MgO, HO = 182,0.

Diese Verbindungen sind es, welche in den Pharmakopöen und so auch in der Oestreich. als *Magnesia carbonica*, in der Preuss. aber als *Magnesia hydrico-carbonica* aufgeführt sind und gewöhnlich als *Magnesia alba*, weisse Magnesia, verordnet werden. Man bezieht das Präparat aus Fabriken, weil es hier in Folge der Uebung und der Arbeit im Grossen weit schöner und billiger dargestellt werden kann.

Die weisse Magnesia wird in den Fabriken durch Zersetzung theils aus den natürlichen oder künstlichen Bittersalzlösungen, theils aus den Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers mit kohlensaurem Natron gewonnen, indem die Flüssigkeiten siedend mit einander vermischt werden, wobei eine hydrathaltige kohlensaure Magnesia nicht allein unmittelbar, sondern auch und unter Entwicklung von Kohlensäuregas aus der momentan entstehenden sauren kohlensauren Magnesia mittelbar niedergeschlagen wird:

$6MgO, SO_3 + 6NaO, CO_2 + xAq = (4[MgO, CO_2, HO] + MgO, HO) + MgO, 2CO_2 + 6NaO, SO_3 + xAq$ und $5MgO, 2CO_2 + 5Aq = (4[MgO, CO_2, HO) + MgO, HO] + 6CO_2$.

Bei der Zersetzung der Mutterlaugen, welche reich an Chlormagnesium sind, muss das gewöhnlich ebenfalls vorhandene Chlorcalcium fürerst beseitigt werden, was durch einen Zusatz von schwefelsaurem Natron oder Ammoniak geschieht, indem hierdurch schwefelsaurer Kalk abgeschieden wird;

$CaCl + NaO(H_4NO), SO_3 + xAq = CaO, SO_3 + NaCl(H_4NCl) + xAq$.

Oder man erhitzt sie mit Dolomit (kohlensaurer Kalkmagnesia), wodurch Chlorcalcium gebildet und weisse Magnesia (nebst der aus dem Dolomit) niedergeschlagen wird. Man bedient sich auch zur Fällung der gereinigten Mutterlauge oder der Bittersalzlösung des rohen kohlensauren Ammoniaks, wie es bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und Knochen, also bei der Leuchtgasbereitung und der Knochenbrennerei, abfällt. Hierbei findet aber wegen des stärkeren Gehaltes des kohlensauren Ammoniak ($2NH_4O, 3CO_2$) an Kohlensäure anfangs eine grössere Bildung von saurer kohlensaurer Magnesia statt, die erst beim Kochen weiter zersetzt wird. Während man bei Fällung mit kohlensaurem Natron schwefelsaures Natron oder Chlornatrium als Nebenproduct erhält, fällt bei der mit kohlensaurem Ammoniak schwefelsaures Ammoniak oder Chlorammonium nebenbei ab und diese Nebenproducte werden bei der fabrikmässigen Darstellung der weissen Magnesia durch Eindampfen der Flüssigkeiten und Krystallisation gewonnen.

Die Prüfung der weissen Magnesia geschieht in der salpetersauren Lösung durch Barytsalze auf Schwefelsäure, durch salpetersaures Silberoxyd auf Koch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0452-2

salz oder Salmiak und in der mit Ammoniak übersättigten Lösung durch oxalsaures Kali auf Kalk. Kohlensaure Alkalien geben sich durch die auffallend alkalische Reaction und ein Eisen- oder Mangangehalt nach dem Brennen durch die bräunliche Farbe des Rückstandes kund.

Die weisse Magnesia der Fabriken bildet blendend weisse, äusserst leichte und sehr leicht zerreibliche zusammenhängende Massen, gewöhnlich länglich viereckige Stücke, und ist ohne Geruch und Geschmack und in äusserst geringer Menge in Wasser, leicht und mit Aufbrausen in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. löslich.

Die weisse Magnesia wird wie die gebrannte Magnesia innerlich angewendet und dient zur Darstellung der verschiedenen Magnesiumverbindungen und zur Verbesserung des Mehls (auf 1 Pfund gegen 20 bis 40 Gran) von schlechtem Roggen, um aus ihm ein weisses, lockeres und gesundes Brot zu backen.

Schwefelsaure Magnesia. *Magnesia sulphurica* . $MgO, SO_3, 7HO = 123{,}0$.

Dieses Salz findet sich öfters an Gesteinen und Mauern ausgewittert und ist auch unter dem Namen *Sal amarum*, Bittersalz, bekannt. Es wird im Grossen gewonnen.

Man gewinnt das Bittersalz theils aus den Bittersalzquellen oder sog. Bitterwässern durch Gradiren und Verdampfen zur Krystallisation, theils aus der Mutterlauge der Soolen und des Meerwassers entweder, wenn sie neben Chlormagnesium auch schwefelsaures Natron enthalten, durch Eindampfen bei $+50°$ C. oder durch Vermischen mit Kochsalz und Ausstellen einer Temperatur von $-12°$ C.

In beiden letzten Fällen ist die Bildung des einen oder anderen Salzes von der Temperatur abhängig, worüber S. 40 zu vergleichen. Es wird nun entweder die bei $+50°$ C. gebildete schwefelsaure Magnesia durch weiteres Eindampfen und öfteres Umkrystallisiren von dem Rest an Chlornatrium befreit oder das bei $-10°$ sich bildende Chlormagnesium wird von dem auskrystallisirenden schwefelsauren Natron befreit und dann mit Schwefelsäure vermischt erhitzt, wobei durch Zersetzung vom Wasser einerseits Salzsäure, andererseits aber Magnesiumoxyd gebildet und letzteres von der Schwefelsäure gebunden wird;

$$MgCl + SO_3, HO = MgO, SO_3 + ClH,$$

auf welche Weise aus den Mutterlaugen alle Bestandtheile als sehr nutzbare Producte erhalten werden.

In Gegenden, wo Magnesit oder reiner Dolomit (kohlensaure Kalkmagnesia) vorkommt, benutzt man diese Mineralien ebenfalls auf Bittersalz, indem man sie mit Schwefelsäure behandelt; aus ersterem wird nur schwefelsaure Magnesia, aus letzterem zugleich schwefelsaurer Kalk unter Freiwerden von Kohlensäure gebildet und letzterer kann wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht durch Umkrystallisation getrennt werden.

Bei Genua findet sich Talkschiefer mit eingesprengtem Schwefel- und Kupferkies; dieser wird der Röstung unterworfen und dann unter einer Regendecke der Einwirkung der Luft unter öfterer Besprengung mit Wasser ausgesetzt. Hierbei bilden sich aus den Kiesen schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd, welche aber durch die im Talkschiefer enthaltene Magnesia grösstentheils zersetzt und als Oxyde abgeschieden werden. Zeigt sich auf dem Röst-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0453-7

haufen eine Salzkruste, so wird er ausgelaugt und die erhaltene Lauge fürerst mit Eisen in Berührung gebracht, um das noch vorhandene schwefelsaure Kupferoxyd zu zersetzen, dann zur Zersetzung des Eisenvitriols mit Kalkmilch vermischt und die von dem ausgeschiedenen Eisenoxydul und gebildeten schwefelsauren Kalk getrennte Flüssigkeit eingedampft und das auskrystallisirende Bittersalz durch Umkrystallisiren gereinigt.

Auch bei der Alaunbereitung aus magnesiahaltigem Alaunschiefer wird schwefelsaure Magnesia gebildet, die in der Mutterlauge von dem Alaunmehl enthalten ist und sich aus dieser sehr rein gewinnen lassen soll.

Bei diesen verschiedenen Gewinnungsarten des Bittersalzes müssen auch Verunreinigungen desselben vorkommen, wenn es nicht gehörig umkrystallisirt worden. Es kommt zwar sehr reines Bittersalz im Handel vor und die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung eines solchen, wenn es frei von Metallen und Glaubersalz ist; die Preuss. Pharmakopöe hingegen verordnet für den medicinischen Gebrauch *Magnesia sulphurica depurata*, indem man das Bittersalz in der hinreichenden Menge siedenden destillirten Wassers auflösen und die heiss filtrirte Lösung der Abkühlung überlassen soll, wobei, besonders bei niedriger Temperatur, das Salz auskrystallisirt und die Mutterlauge durch Concentriren nochmals auf den Krystallisationspunkt gebracht wird. Hierbei kann aber, wenn das käufliche Bittersalz Chlorcalcium, Chlormagnesium oder schwefelsaure Salze von Natron, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Alaunerde enthält, kein reines Salz erhalten werden, indem diese theils selbst mit krystallisiren, theils in die Zwischenräume der Krystalle aufgenommen werden. Ein vollkommen reines Bittersalz erhält man nur dann, wenn man die Lösung des käuflichen Salzes in der vierfachen Menge Wasser einige Stunden mit kohlensaurer Magnesia, die mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt war, digerirt; hierdurch werden mit Ausnahme des Natrons alle übrigen Basen abgeschieden, indem die Magnesia die Schwefelsäure anzieht oder sich als Magnesium mit dem Chlor verbindet. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und so weit verdunstet, dass sie das Doppelte des in Arbeit genommenen Bittersalzes beträgt, worauf man sie unter stetem Umrühren der Abkühlung überlässt; wegen des Umrührens bilden sich nur sehr kleine Krystalle, welche in sich Nichts von dem Chlormagnesium oder dem Glaubersalz aufnehmen. Die klein krystallinische Salzmasse wird auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter gebracht, hier mit einem passenden Stück Filtrirpapier bedeckt und dieses mit etwas reinem Wasser, noch besser aber mit einer Lösung von reinem Bittersalz selbst begossen; das durch das Papier und die Salzmasse sickernde Wasser oder die Bittersalzlösung nimmt das Chlormagnesium und Glaubersalz weg. Nach dem Abtröpfeln wird die Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und die Mutterlauge und Waschflüssigkeit durch Eindampfen u. s. w. weiter verarbeitet.

Die Prüfung des Bittersalzes geschieht mit salpetersaurem Silberoxyd in der verdünnten Lösung auf Chlormagnesium, durch Gallustinktur auf Eisen, durch Blutlaugensalz oder Schwefelwasserstoff auf Kupfer, durch schwefelsaures Kali in der concentrirten Lösung auf Alaunerde, durch Kochen mit etwas Salpetersäure und Bleisuperoxyd auf Mangan (indem dann eine rothe Lösung von Uebermangansäure entsteht) und durch Glühen des trocknen Salzes mit Kohle auf Natron, indem dann aus dem Glaubersalz alkalisch reagirendes Schwefelnatrium gebildet wird.

Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in rectangulären und rhombischen Säulen mit 7, in der Wärme mit 6 Antheilen Wasser, verwittert oberflächlich an der Luft, schmilzt beim Erhitzen in dem Krystallwasser und hin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0454-3

terlässt endlich das wasserfreie Salz als ein weisses Pulver, das sich beim Befeuchten mit Wasser bis zum Glühen erhitzt; es löst sich ungemein leicht in Wasser, nicht in Weingeist.

Das Bittersalz wird medicinisch nur als Laxirmittel und zur Darstellung von kohlensaurer Magnesia und des künstlichen Meerschaumes (mittels kieselsauren Kalis) benutzt.

Borsaure Magnesia.

Findet sich im basischen Zustand als Boracit ($3MgO + 4BO_3$) in wasserhellen Würfeln und davon abgeleiteten Formen, und als Hydroboracit mit dem entsprechenden Kalksalz und Wasser verbunden.

Kieselsaure Magnesia.

Findet sich neutral als Speckstein und gewässert als Meerschaum (MgO, SiO_3, HO), welcher auch künstlich durch Zersetzung des Bittersalzes mit kieselsaurem Natron gebildet wird, mit Magnesiahydrat als Spadaït, mit diesem und kieselsaurem Eisenoxyd als Bergholz, im basischen Zustand und gewässert als Villarsit, Pikrosmin, Monradit, Aphrodit, Pikrophyll und Dermatin, zugleich mit Magnesiahydrat als Nemalit, Asbest, Serpentin, Antigorit, Hydrophit und Chrysotil, mit Fluormagnesium als Chondrodit, mit Kalk und Eisenoxydul als Schillerspath, mit kieselsaurem Natron als Retinalith, mit kieselsaurem Eisenoxydul als Olivin, mit kieselsaurem Kalk als Hornblende, mit kieselsaurer Thonerde als Nephrit und Fahlunit, mit dieser und gewässert als Seifenstein und Kerolith, mit kieselsaurer Thonerde und Magnesiahydrat als Pennin, Ripidolith und Chlorit.

Von diesen Mineralien haben mehrere bedeutende Anwendung. Der Speckstein, bekannt auch als Spanische Kreide, *Creta hispanica*, dient zur Politur von Serpentin-, Marmor- und Gypswaaren und Spiegelgläsern, als Schminke und Reibung verminderndes Mittel für Maschinen, zum Vorzeichnen und Malen auf Glas, zu Pastellfarben, zum Ausbringen von Fettflecken aus Seiden- und Wollenzeug, als Zusatz bei der Porzellanmasse und zur Anfertigung onyxartiger Cameen, von Pfropfen, Tiegeln und Oefen zu chemischen Zwecken u. s. w. Der Meerschaum wird hauptsächlich zur Anfertigung von Pfeifenköpfen und kleiner chemischer Oefen benutzt. Aus dem Serpentin werden verschiedene pharmaceutische Geräthschaften, wie Mörser, Pistillen u. s. w. und viele andere Gegenstände verfertigt. Der Asbest dient in der zarten, langfaserigen Form zur Verfertigung unverbrennlicher Gewebe und Dochte und zur Fixirung von concentrirter Schwefelsäure für das Austrocknen der Gasarten und für die Entzündung der sog. Stipp- oder Tupfzündhölzchen. Die Hornblende wird als Zuschlag beim Ausschmelzen der Eisenerze und beim Bouteillenglassatz verwendet. Der Talk, der ebenfalls aus kieselsaurer Magnesia bestehend und die Veranlassung zur Bezeichnung Talkerde gegeben hat, wird wie der Speckstein, der Bildstein oder Agalmatolith zu den chinesischen Schnitzwerken, und der Topfstein, ein Gemenge von Glimmer, Talk, Chlorit und Magneteisenstein, zur Verfertigung verschiedener Kochgeschirre und sehr dauerhafter Ofenplatten, auch als Baustein benutzt.

Phosphorsaure Magnesia.

Dieses Salz findet sich in den Samen der Getreidearten und in sehr geringer Menge in verschiedenen Flüssigkeiten des thierischen Körpers, mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0455-9

Ammoniak verbunden im Harn und in thierischen Concretionen und im basischen Zustand mit Fluormagnesium verbunden als Wagnerit ($3[PO_5, MgO] + MgF$) im Mineralreich.

Magnesium und **Chlor, Brom** oder **Iod.**

Das Magnesium entzündet sich in Chlorgas und verbrennt zu Chlormagnesium (MgCl), das sich im Meerwasser, in den meisten Salzsoolen und einigen Mineralwässern gelöst vorfindet und durch Lösen der kohlensauren oder reinen Magnesia in Salzsäure gebildet wird; durch Verdunsten der salzsauren, mit Salmiak vermischten Lösung und Glühen des Rückstandes oder auch durch Leiten von trockenem Chlorgas über erhitzte Magnesia wird es wasserfrei als eine weisse, perlmutterglänzende, leicht schmelzbare, aber nicht flüchtige Masse erhalten, welche an der Luft sehr begierig Wasser anzieht und aus der wässerigen Lösung mit 5 Antheilen Wassers in farblosen Säulchen krystallisirt; die wässerige Lösung zerfällt beim Verdampfen und Eintrocknen in Salzsäure und Magnesia, was durch einen Zusatz von Salmiak verhindert wird.

Man benutzt das Chlormagnesium in den Mutterlaugen der Salinen und des Meerwassers zur Gewinnung von Salzsäure, kohlensaurer und schwefelsaurer Magnesia, Kochsalz, Glaubersalz, Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak, als Löschmittel bei Feuersbrünsten und zur Fixirung des Ammoniaks im animalischen Dünger.

Brommagnesium und Iodmagnesium (MgBr und MgI) sind dem Chlormagnesium ähnlich; ersteres wird aus der Mutterlauge des Meers und der mancher Soolen auf Brom benutzt.

Die übrigen Verbindungen des Magnesiums sind ohne Interesse.

Baryterdemetall oder **Baryum.**

Barytium . Ba = 68,5 oder 856,25.

Dieses Metall findet sich nur oxydirt und mit Säuren verbunden, auch mit einigen Metalloxyden und Silicaten, so wie auch in einigen Mineralwässern und wird aus seinem Oxyd durch Erhitzen mit Kalium abgeschieden. Es ist weiss wie Gusseisen, ziemlich glänzend, etwas drückbar, schwerer als Schwefelsäure, vor dem Glühen schmelzbar und nur bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Hat nur wissenschaftliches Interesse.

Baryum und **Sauerstoff.**

Das Baryum oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell an der Luft, noch schneller im Wasser und verbrennt bei gelinder Hitze an der Luft mit dunkelrothem Licht; in allen Fällen bildet sich Baryumoxyd (BaO), welches beim schwachen Erhitzen in Sauerstoffgas noch so viel Sauerstoff aufnimmt, als es bereits enthält, und sich in Baryumsuperoxyd (BaO_2) verwandelt, das mit 6 Antheilen Wassers ein Hydrat bildet und zur Bereitung von Wasserstoffsuperoxyd dient.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0456-4
DFG

Baryumoxyd.

Barytium oxydatum . BaO = 76,5.

Dieses Oxyd findet sich mit mehreren Säuren verbunden in verschiedenen Mineralien und wird gewöhnlich Baryterde oder auch kurzweg Baryt, *Baryta*, oder wegen des Vorkommens im Schwerspath Schwererde, *Terra ponderosa*, genannt. Es wird durch Zersetzung des salpetersauren Salzes für sich oder des kohlensauren Salzes mit Kohle in der Hitze abgeschieden.

Bei der Bereitung des Baryts aus dem salpetersauren Salz giebt man dieses in einen nur zur Hälfte davon angefüllt werdenden Porzellan- oder Silbertiegel (hessische oder Platintiegel sind unbrauchbar, da in ersteren leicht eine Verunreinigung mit Kieselerde, in letzteren eine Zerstörung des Metalls stattfindet), bedeckt denselben und erhitzt ihn mit seinem Inhalt zwischen Kohlenfeuer oder über der Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe anfangs gelinde, später stärker, bis der anfangs in Folge von freiwerdendem Stickstoffoxyd- und Sauerstoffgas aufschäumende Inhalt wieder eingesunken und in eine poröse erdige Masse verwandelt ist und beim Wegnehmen des Deckels ein in den leeren Raum des Tiegels gehaltener glimmender Holzspan nicht mehr entzündet wird. Der salpetersaure Baryt wird schon vor dem Glühen zersetzt und seine Säure zerfällt in Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas, welches zum Theil von dem abgeschiedenen Baryt aufgenommen wird und durch stärkeres Erhitzen wieder ausgetrieben werden muss.

Bei der Gewinnung des Baryts aus dem kohlensauren Baryt muss man diesen mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Kienruss vermengt in einem hessischen Tiegel einer nach und nach bis zum stärksten Glühen gesteigerten Hitze aussetzen. Durch die Gegenwart des Kienrusses wird die Kohlensäure bestimmt, noch 1 Antheil Kohlenstoffs aufzunehmen und als Kohlenoxyd zu entweichen,

$$BaO, CO_2 + C = BaO + 2CO,$$

während die Kohlensäure als solche sich nur schwierig und selbst bei dem heftigsten Essenfeuer nicht vollständig aus ihrer Verbindung mit Baryt reissen lässt.

Das Barythydrat lässt sich am besten dadurch darstellen, dass man Schwefelbaryum (s. unten) mit Wasser und einer hinreichenden Menge Kupferoxydes in Form von Kupferhammerschlag, aber feingerieben, so lange kocht, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd einen rein weissen, keinen farbigen Niederschlag mehr bildet. Hierbei findet ein Austausch der Bestandtheile des Schwefelbaryums und des Kupferoxydes statt und es bilden sich Baryt und Schwefelkupfer;

$$BaS + CuO + xAq = CuS + BaO + xAq.$$

Der Baryt krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit mit Wasser zum grossen Theil aus und die Mutterlauge davon wird auf irgend ein Barytsalz durch Sättigung mit einer Säure, das gebildete Schwefelkupfer aber durch Rösting auf Kupfervitriol benutzt.

Diejenigen Methoden, nach welchen das Barythydrat entweder durch Glühen des salpetersauren Baryts mit metallischem Eisen und Auslaugen des Rückstandes mit kochendem Wasser, oder durch Fällung von in der geringsten Menge Wassers gelöstem Chlorbaryum oder salpetersaurem oder essigsaurem Baryt mit concentrirter Kalilauge und Auswaschen des Niederschlags mit eiskaltem Wasser oder Weingeist erhalten wird, sind zum Theil zu umständlich, zum Theil zu kostspielig, ohne ein reines Präparat zu geben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0457-0

Der Baryt ist im wasserfreien Zustand grauweiss, erdig, von 4,0 bis 4,7 spec. Gewicht und nicht im Ofenfeuer, wohl aber vor dem Knallgebläse schmelzbar; er reagirt stark alkalisch, hat einen brennend scharfen Geschmack und wirkt giftig und ätzend. Beim Befeuchten mit Wasser erwärmt er sich sehr stark, wird weiss und verwandelt sich in Barythydrat (BaO, HO), das ohne Verlust des Wassers bei der Rothglühhitze schmilzt und in der 20fachen Menge kochenden Wassers löslich ist; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten nochmals mit Wasser in durchsichtigen Säulen ($BaO, HO + 8Aq$), die sich in 24 Th. kalten und 3 Th. kochenden Wassers, auch etwas in Weingeist lösen und bei 100° erst schmelzen und zuletzt eine poröse, zerreibliche Masse (BaO, HO, Aq) hinterlassen.

Der Baryt oder vielmehr die Lösung seines Hydrates wird nur in der analytischen Chemie zur Erkennung und Bestimmung von Kohlensäure und Schwefelsäure benutzt. Seine Verwendung zur Gewinnung der reinen wässerigen Alkalien aus den schwefelsauren Salzen hat mancherlei Schwierigkeiten und sich für die fabrikmässige Darstellung derselben nicht bewährt.

Baryumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Der Baryt hat eine sehr starke Affinität zu den Säuren (er zieht sehr begierig die Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an und muss daher wie sein Hydrat in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden) und bildet mit ihnen die Barytsalze, *Salia barytica*. Diese sind bei farbloser Säure farblos, pulverförmig oder bei Löslichkeit in Wasser krystallisirbar und mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes ziemlich leicht in Salpetersäure löslich. Sie wirken giftig, selbst die unlöslichen auf blind geborene Thiere, haben ein bedeutendes spec. Gewicht und werden in ihren wässerigen Lösungen durch kohlensaure, phosphorsaure, arsensaure, chromsaure, weinsaure und oxalsaure Alkalien und in dem äusserst verdünnten Zustand und aus sauren Lösungen durch Schwefelsäure gefällt. Der durch letztere erzeugte Niederschlag kann bei den in Wasser nicht, aber in Salpetersäure gelösten Barytsalzen getrocknet und vor dem Löthrohr auf der Kohle in der desoxydirenden Flamme behandelt zur Erkennung von Barytsalzen dienen, indem sich hierbei Schwefelbaryum erzeugt, das durch Salzsäure gelöst und weiter geprüft wird. Von den ähnlichen Strontian- und Kalksalzen unterscheiden sich die Barytsalze durch ihre Fällbarkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure und dadurch, dass sie die Weingeistflamme meist hellgrün färben; auch verursachen die Lösungen des schwefelsauren Kalks und Strontians in Wasser in wässerigen Barytsalzlösungen noch einen Niederschlag.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0458-6
DFG

Salpetersaurer Baryt.

Wird durch Lösen des kohlensauren Baryts in verdünnter Salpetersäure und Verdampfen in wasserfreien, farblosen, durchsichtigen Oktaëdern und Tetraëdern krystallisirt erhalten und löst sich ziemlich leicht in reinem, weniger in salpetersäurehaltigem Wasser, auch etwas in Weingeist.

Man benutzt dieses Salz zur Darstellung des Baryts und Baryumsuperoxydes, als Erkennungs- und Fällungsmittel für Schwefelsäure in manchen Fällen und in der Feuerwerkerei.

Kohlensaurer Baryt.

Baryta carbonica . $BaO, CO_2 = 98{,}5$.

Der kohlensaure Baryt findet sich natürlich als Witherit und wird bei der Zersetzung irgend eines gelösten Barytsalzes oder einer andern in Wasser gelösten Baryumverbindung durch kohlensaures Alkali gebildet.

Die Gewinnung des kohlensauren Baryts aus irgend einer Barytlösung, z. B. aus salpetersaurem Baryt, aus Chlor- und Schwefelbaryum ist sehr leicht; man hat diese Lösungen nur so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zu vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher gehörig ausgewaschen und dann getrocknet wird. Hierbei findet entweder, wie beim salpetersauren Baryt, ein einfacher Umtausch der näheren Bestandtheile statt und der gebildete kohlensaure Baryt scheidet sich als unlöslich ab,

$$BaO, NO_5 + NaO, CO_2 + xAq = BaO, CO_2 + NaO, NO_5 + Aq,$$

und das gleichzeitig gebildete salpetersaure Natron ist auszuwaschen, oder das Chlor oder der Schwefel der Baryumverbindung verbindet sich mit dem Natrium des Natrons, wogegen dessen Sauerstoff das Baryum oxydirt und der gebildete Baryt sich mit der Kohlensäure verbindet,

$$BaCl[S] + NaO, CO_2 + Aq = NaCl[S] + BaO, CO_2 + Aq,$$

also Chlornatrium oder Schwefelnatrium wegzuwaschen ist.

Man kann auch kohlensauren Baryt aus schwefelsaurem Baryt gewinnen, wenn man diesen im höchst feingemahlenen Zustand mit kohlensaurem Natron so lange schmilzt, bis das Ganze im dünnen feurigen Fluss ist, und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten und Pulvern so lange mit Wasser kocht, als dieses noch etwas löst; oder man kocht den feingepulverten schwefelsauren Baryt längere Zeit mit kohlensaurem Natron und Wasser und wäscht dann den pulverigen Absatz gehörig aus. In beiden Fällen bilden sich kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Natron, weil bei erhöhter Temperatur und Gegenwart einer anderen Basis die Kohlensäure eine stärkere Affinität zum Baryt als die Schwefelsäure hat; es muss desshalb das Auskochen und Auswaschen mit kochendem Wasser stattfinden, da bei niedriger Temperatur das umgekehrte Affinitätsverhältniss thätig ist und also wieder schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Natron entstehen würde. In beiden Verfahrungsweisen bleiben aber grössere oder geringere Mengen schwefelsauren Baryts unzersetzt und dem gebildeten kohlensauren Baryt beigemengt, was jedoch zur Verwendung eines so dargestellten kohlensauren Baryts für andere lösliche Barytsalze ohne Einfluss ist, wenn der Schwerspath keine fremden Oxyde enthält.

Der natürliche kohlensaure Baryt findet sich als Witherit in farblosen oder graulich weissen, gelblichen, grünlichen und röth-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0459-4

lichen, durchscheinenden, sechsseitigen Säulen; die künstliche Verbindung ist blendend weiss, pulverig, geruch- und geschmacklos, vor dem Knallgebläse unter Verlust von Kohlensäure schmelzbar und sehr wenig (zu $^1/_{4300}$) in reinem, etwas mehr in kohlensaurem Wasser löslich.

Man benutzt den natürlichen kohlensauren Baryt in England als Rattengift und das künstlich erzeugte reine Salz in der analytischen Chemie zum Aufschliessen gewisser Mineralien und, wie das unreinere, aus schwefelsaurem Baryt gewonnene und damit verunreinigte, wegen dessen Unlöslichkeit zur Darstellung anderer Barytsalze und des Chlorbaryums.

Chlorsaurer Baryt.

Dieses Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen und verbrennt mit Schwefel vermengt und erhitzt mit schön smaragdgrüner Lichtentwicklung, wesshalb es in der Feuerwerkerei benutzt wird.

Die Darstellung dieses Salzes ist etwas weitläufig, weil man die Chlorsäure dazu erst aus dem chlorsauren Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure abscheiden muss und nachdem sie von dem gebildeten Kieselfluorkalium durch Sieden und Filtriren abgeschieden worden, mit kohlensaurem Baryt zu sättigen ist, worauf zur Krystallisation verdunstet wird.

Schwefelsaurer Baryt.

Baryta sulphurica . $BaO, SO_3 = 116{,}5$.

Der schwefelsaure Baryt findet sich natürlich als Schwerspath (*Baryta sulphurica s. Spathum ponderosum* der Preuss. Pharmakopöe) in durchsichtigen bis undurchsichtigen, gelblich- oder graulichweissen, röthlichen und bläulichen Krystallen in der Kernform der geraden rhombischen Säule, auch in strahligen, faserigen, derben, körnigen und erdigen Massen, schmilzt bei hoher Temperatur zu einer weissen, undurchsichtigen und emailartigen Masse und stellt künstlich erzeugt ein weisses, schweres, geschmackloses Pulver dar; er ist in Wasser und Säuren unlöslich und geht bei der Digestion mit concentrirter Schwefelsäure in sauren schwefelsauren Baryt ($BaO, SO_3 + SO_3, HO$) über, der körnig ist, an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit in seidenglänzenden Nadeln ($BaO, SO_3 + SO_3, HO + 2Aq$) verwandelt und durch mehr Wasser zersetzt wird.

Der Schwerspath wird zur Bereitung von kohlensaurem Baryt und Chlor- und Schwefelbaryum, ferner in fein gemahlenem Zustand oder künstlich erzeugt als *Blanc fixe* für Malerfarbe und zur Vermischung des Bleiweisses, so wie zur Fabrikation einer Art englischen Steinzeuges, des Jaspisgutes und von Flaschenglas und zum Emailliren eiserner Töpfe benutzt.

Kieselsaurer Baryt.

Findet sich mit kieselsaurer Strontianerde und Alaunerde und mit Wasser als Brewsterit und mit kieselsaurem Kali, Alaunerde und Wasser als Harmotom und giebt mit kieselsaurem Alkali zusammengeschmolzen ein dichtes, das Licht stark brechendes Glas.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0460-6

Baryum und Chlor.

Beim Erwärmen von Baryum mit Chlorgas findet unter Lichtentwicklung eine Verbindung statt; es wird Chlorbaryum (BaCl) erzeugt, das sich auch beim Leiten von Chlorgas oder Salzsäuregas über erhitzten Baryt bildet; sonst kennt man keine andere Verbindung des Baryums mit Chlor.

Chlorbaryum.

Chloretum Barytii . $BaCl = 104{,}0$.

Diese Verbindung ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Baryum chloratum*, *Baryta muriatica s. Terra ponderosa salita* aufgeführt und wird nach ersterer Pharmakopöe aus Fabriken bezogen verwendet, wenn sie frei von Kalk, Strontian und Metallen ist.

Die Preuss. Pharmakopöe lässt das Chlorbaryum aus Schwefelbaryum darstellen und giebt folgende Vorschrift. Zwei Pfund feingeschlemmten Schwerspaths, ein halbes Pfund feingepulverter Holzkohle und drei Unzen Leinöles werden innigst gemengt und in einem davon erfüllt werdenden Tiegel (fest) eingedrückt; diesen bringt man bedeckt zwischen glühende Kohlen und erhitzt ihn hier anfangs bei gelinderem, später drei Stunden hindurch bei dem heftigsten Feuer. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels in ein feines Pulver verwandelt und dieses, mit Beseitigung einer Unze davon, mit acht Pfund gemeinen Wassers vermischt und erwärmt durch zwanzig Unzen Salzsäure oder so viel zersetzt, dass die Säure nach Entwicklung des Gases noch etwas vorwaltet. Das Gemische wird filtrirt, das Ungelöste ausgewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrat auf drei Pfund eingedampft, worauf man zu der Flüssigkeit so viel von der Lösung der zurückgehaltenen Unze Schwefelbaryums in der sechsfachen Menge Wassers zusetzt, dass alle etwa vorhandenen Metallsalze zersetzt werden. Das Filtrat hiervon wird zur Trockne verdunstet und die übrig bleibende Masse in der dreifachen Menge destillirten Wassers gelöst, die Lösung mit so viel Salzsäure vermischt, dass diese etwas vorwaltet, filtrirt und zur Krystallisation befördert; die Krystalle werden gesammelt, abgewaschen und getrocknet.

Das Glühen des Schwerspathes mit Kohle und Oel bedingt die Bildung von Schwefelbaryum und wird in dieser Beziehung, so wie wegen anderer Verfahrungsweisen auf S. 451 ff. verwiesen. Das gebildete Schwefelbaryum ist noch mit unzersetztem Schwerspath und mit unverbrannter Kohle vermengt und bis auf diese Theile in kochendem Wasser löslich; befeuchtet man jedoch das Gemenge nur mit wenig Wasser, so erstarrt es in kurzer Zeit zu einer steinharten Masse, welche sich sehr schwierig ab- und auflösen lässt. Man muss desshalb vorsichtig beim Zumischen des Wassers verfahren und keine Porzellan- oder Glasgeräthschaften, sondern ein eisernes Geschirre dabei verwenden; ist die Mischung mit Wasser gleichmässig, so giebt man die trübe Flüssigkeit nebst dem Bodensatz in einen geräumigen Topf und setzt nun die Salzsäure unter stetem Umrühren in kleinen Portionen zu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Durch die Salzsäure wird ein Austausch der Bestandtheile mit dem Schwefelbaryum bedingt; es entsteht einerseits Chlorbaryum, andererseits Schwefelwasserstoff;

$$BaS + ClH + xAq = BaCl + SH + xAq.$$

Desshalb muss die Zersetzung an einem gut ziehenden Ort vorgenommen werden, damit der Arbeiter keine Belästigung von dem Schwefelwasserstoff hat.

Die Pharmakopöe schreibt vor, dass die Salzsäure in der Flüssigkeit etwas vorwalten, dann filtrirt und nun die Ausscheidung der vorhandenen Chloride der schweren Metalle (z. B. Eisen, das stets im Schwerspath vorkommt und nach dem Glühen mit Kohle und Behandeln mit Salzsäure gelöst wird) durch den zurückgehaltenen Theil der Schwefelbaryumlösung vorgenommen werden soll. Dieses ist etwas umständlich und verlangt öfteres Filtriren, da schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeiten sich stets nach dem Filtriren durch Abscheiden von Schwefel wieder trüben. Es ist viel zweckmässiger, die trübe Mischung nicht vollständig durch Salzsäure zu zersetzen und um dieses sicher zu erreichen, eine kleine Quantität Schwefelbaryums bei Seite zu legen und es zuzusetzen, wenn das Hauptgemische doch zu sehr angesäuert sein sollte; dampft man dann das Gemische rasch in einem eisernen Geschirr ein und erhitzt den trocknen Rückstand stark an der Luft, so wird nicht nur ein vorhandenes Metallsalz zersetzt und abgeschieden, sondern auch durch Oxydation das unzersetzte Schwefelbaryum in unlöslichen schwefelsauren Baryt verwandelt. Durch Auflösen des Rückstandes in kochendem Wasser erhält man eine Lösung, die sich nicht wieder durch abscheidenden Schwefel trübt und sogleich zur Krystallisation befördert werden kann. Ist jedoch die durch Zersetzung des Schwefelbaryums gewonnene Flüssigkeit sauer, ohne dass man noch zur Sättigung derselben Schwefelbaryum zur Verwendung hat, so muss man sie bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aufkochen, dann filtriren, den Rückstand auswaschen, das Waschwasser mit dem Filtrat zur Trockne verdunsten und den Rückstand stark erhitzen oder glühen, wobei nicht allein die freie Salzsäure entweicht, sondern auch vorhandenes Eisenchlorid verflüchtigt oder zersetzt wird. Durch Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Erkalten des Filtrates erhält man dann reines Chlorbaryum krystallisirt und aus der Mutterlauge wird, wie in allen andern Fällen, durch Concentriren und Abkühlen der zurückgehaltene Theil grösstentheils gewonnen.

Das Schwefelbaryum ist das zweckmässigste Präparat zur Gewinnung des Chlorbaryums. Löst man jenes in kochendem Wasser möglichst vollständig aus dem Gemenge mit Schwerspath und Kohle und filtrirt ab, so bleiben alle Metalle auf dem Filter zurück und man erhält dann durch Zersetzung des Filtrates mit reiner Salzsäure, Einkochen und Filtriren der heissen Salzlauge beim Erkalten ganz reines Chlorbaryum (über die Gewinnung von Chlorbaryum und Schwefelmilch vergl. m. S. 276 und 451).

Man hat auch vorgeschlagen, den feingeschlemmten Schwerspath mit der Hälfte geschmolzenen Chlorcalciums und $^1/_4$ Kienrusses vermischt in einem hessischen Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer eine halbe Stunde oder so lange zu glühen, als noch Flämmchen aus der feurig fliessenden Salzmasse hervorbrechen. Hierbei wird der Sauerstoff und die Schwefelsäure des Schwerspathes bestimmt, an das Calcium überzugehen, während das Chlor an das Baryum tritt, der gebildete schwefelsaure Kalk aber durch die Gegenwart des Kienrusses desoxydirt und in schwer lösliches Schwefelcalcium und die Kohle in Kohlenoxydgas, das die Flamme verursacht, umgewandelt wird;

$$BaO, SO_3 + CaCl + 4C = BaCl + CaS + 4CO.$$

Die erkaltete und gestossene Salzmasse wird mit Wasser ausgezogen und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Dieses Verfahren giebt aber kein reines Präparat, weil etwas Chlorcalcium nicht in Zersetzung übergeht und durch das Wasser in die Salzlauge mit übergeführt wird.

Die Prüfung des Chlorbaryums geschieht auf freie Säure durch blaues Lackmuspapier, auf fremde Chloride, z. B. auf Chlorkalium oder Chlornatrium durch vollständiges Fällen mit Schwefelsäure, Verdampfen der hellen Flüssigkeit und Glühen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0462-7

an dem Rückstand, auf Eisen und Kupfer in der wässerigen Lösung durch Blutlaugensalz und auf Chlorstrontium oder Chlorcalcium in dem weingeistigen Auszug der Krystalle an der rothen oder gelbrothen Färbung der Flamme beim Anzünden.

Das Chlorbaryum krystallisirt mit 2 Antheilen Wassers (BaCl, 2 HO) in farblosen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen oder flachen vierseitigen, an den Ecken schräg abgestumpften Tafeln und Blättchen, ist luftbeständig, hat einen unangenehm bitteren, scharf salzigen Geschmack, wirkt ekelerregend und giftig, verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei der Rothglühhitze, ist feuerbeständig und löst sich leicht in reinem, schwieriger in salzsäurehaltigem Wasser und auch etwas in Weingeist.

Das Chlorbaryum wird mitunter als innerliches und äusserliches Heilmittel, hauptsächlich aber zur Erkennung und Fällung der Schwefelsäure und deren Salze benutzt.

Baryum und Schwefel.

Wird Baryt in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefel erhitzt oder schwefelsaurer Baryt mit Kohle geglüht, so erzeugt sich in allen Fällen Schwefelbaryum (BaS), welches durch Kochen mit hinreichendem Schwefel und Wasser in Fünffach-Schwefelbaryum (BaS_5) verwandelt wird; letzteres erzeugt sich auch neben unterschwefligsaurem Baryt beim Kochen von Baryt mit Wasser und Schwefel und kann, wie S. 275 für das Fünffach-Schwefelcalcium angegeben, auf diese oder eine andere Weise bereitet zur Gewinnung von Schwefelmilch benutzt werden, wobei zugleich bei gehörigen Vorsichtsmassregeln Chlorbaryum als Nebenproduct abfällt.

Schwefelbaryum.

Sulphidum Barytü . BaS = 84,5.

Das Schwefelbaryum wird für die pharmaceutischen Zwecke nicht rein dargestellt, was auch bei den gewöhnlichen Verfahrungsweisen unmöglich ist.

Wir haben bereits oben beim Chlorbaryum die Gewinnung des Schwefelbaryums angegeben und hier also nur noch die Erklärung seiner Bildung auf dem angegebenen Weg, sowie einige Abänderungen des Verfahrens selbst zu erörtern.

Wenn ein Gemenge von Schwerspath und Kohle einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so zieht die Kohle sowohl den Sauerstoff der Schwefelsäure wie den des Baryts an und das reducirte Baryum verbindet sich mit Schwefel zu Schwefelbaryum. Im günstigsten Falle könnte die Kohle zu Kohlensäure oxydirt werden, denn

$$BaO, SO_3 + 2C = BaS + 2CO_2.$$

Aber so gestaltet sich der Erfolg nicht in der Praxis, weil es wegen der Unschmelz-

barkeit des Gemenges und des sich bildenden Schwefelbaryums nicht möglich ist, dass die Schwerspaththeile durch und durch mit der Kohle in Berührung kommen; es findet gleichsam nur auf der Oberfläche der einzelnen Schwerspaththeile eine Desoxydation statt. Um nun diese auch mehr nach dem Innern der einzelnen Theile thätig werden zu lassen, setzt man dem Gemische Oel zu, das bei der Hitze die Schwerspaththeilchen mehr durchdringt und bei der Zersetzung in der gesteigerten Temperatur die feinsten Kohlentheile zurücklässt. Zugleich wird auch ein Uebermass von Kohle gegeben, damit sich die im ersten Moment entstehende Kohlensäure mit Kohle sättigen und in Kohlenoxydgas verwandeln kann, das wegen seiner Beweglichkeit mit unzersetztem Schwerspath in Berührung kommt und in Folge seines grösseren Kohlengehaltes auf diesen desoxydirend wirkt, also wieder in Kohlensäure und als solche mit der glühenden Kohle in Berührung kommend abermals in Kohlenoxyd übergeht, um wiederum auf Schwerspath desoxydirend zu wirken und in Kohlensäure verwandelt zu werden u. s. f. Aber trotzdem entgeht ein grosser Theil des Schwerspathes der Desoxydation, so dass man nach tagelang fortgesetztem Glühen beim Auflösen des gebildeten Schwefelbaryums und Abschlemmen der Kohlentheile noch unveränderten Schwerspath vorfindet.

Da nun der Schwerspath selbst wenig Werth hat, der unzersetzte Theil auch nicht verloren geht, sondern immer wieder neuen Zersetzungen unterworfen werden kann, seine Zersetzung selbst aber im Tiegel einen bedeutenden Aufwand von Heizmaterial in Anspruch nimmt, so kommt es auch bei der Darstellung des Schwefelbaryums nur darauf an, dieselbe mit dem geringsten Aufwand von Heizmaterial auszuführen und die Zersetzung des Schwerspathes möglichst weit auszudehnen. Beides erzielt man auf folgende Weise: man vermengt 4 Th. geschlemmten Schwerspathes mit 1 Th. Kohlenstaub oder, noch zweckmässiger, Steinkohlenruss, stösst das Gemenge mit einem dicken Kleister aus $^1/_2$ Th. Mehl mit der nöthigen Menge Wassers zu einem steifen, gleichförmigen Teig an und formt aus diesem etwa 1 Zoll dicke und in der Länge der Breite des Ofens entsprechende Stangen, welche man feucht auf einem Brett mit Mehl ausrollt und langsam, aber vollständig austrocknen lässt. Ist dieses geschehen, so bringt man sie in den Windofen auf bereits darin befindliche, etwa $^1/_2$ Fuss hoch den Rost bedeckende, bereits glimmende Kohlen als eine Lage, deren Zwischenräume etwa $^1/_2$ Zoll betragen, bedeckt sie mit einer 3 Zoll hohen Schicht Kohle, bringt auf diese wiederum, aber übers Kreuz der ersten Lage eine zweite der Stangen, bedeckt diese mit Kohlen u. s. f., als es der Ofen oder der Vorrath der Stangen gestattet und schliesst mit einer Schicht Kohlen, die durchgehends nicht über Nussgrösse sind. Hierauf bringt man die Feuerung durch vorsichtiges Oeffnen des Zuges langsam in Gang und zuletzt in volle Gluth, welche man so lange unterhält, dass wenigstens noch $^1/_{10}$ Kohlen unverbrannt ist. Dann schliesst man die Züge des Ofens vollständig, verklebt sie nöthigenfalls mit Lehm und überlässt das Ganze der Abkühlung. Man findet bei der Oeffnung des Ofens die Stangen auf dem Rost zusammengesunken, reinigt sie durch Abbürsten von anhängender Asche und verwendet sie zur Lösung und Weiterverarbeitung oder bewahrt sie in gut verchlossenen Gläsern auf.

Wenn es die Gelegenheit und Zeit gestattet, kann man das Glühen des Gemenges aus Schwerspath, Kohle und Oel oder Mehlkleister in dem Ziegel- oder Töpferofen vornehmen, muss aber dann wegen der späteren langsamen Abkühlung die Deckel bis auf eine kleine Oeffnung fest auf den Topf oder Tiegel gesetzt haben.

Wir empfehlen denjenigen Pharmaceuten, die ihre Locale durch Leuchtgas beleuchten lassen, dieses in Bezug auf den Kostenaufwand für die Darstellung des Schwefelbaryums zu prüfen. Das Leuchtgas wirkt mit Ausnahme des Stickstoffgases in allen seinen Bestandtheilen (Einfach- und Doppelt-Kohlen-

wasserstoffgas und Kohlenoxydgas) und wegen seiner Beweglichkeit durch und durch auf den Schwerspath reducirend, so dass bei hinlänglicher Erhitzung desselben in einer eisernen oder beschlagenen irdenen Röhre, durch welche das Gas über den fein gepulverten Schwerspath zu leiten ist, dieser gewiss gänzlich in Schwefelbaryum verwandelt wird. (Natürlich darf in diesem Fall die Erhitzung der Röhre mit dem Schwerspath nicht eher stattfinden, bis das Leuchtgas die atmosphärische Luft darin verdrängt hat, und ist die Zersetzung beendigt, wenn das am andern Ende der Röhre durch eine enge Glasröhre strömende Gas beim Anzünden gleichmässig fortbrennt.)

Das reine Schwefelbaryum ist röthlichgelb, locker, leuchtet nach dem Auffallen der Sonnenstrahlen ins Dunkle gebracht (heisst desshalb und weil das Leuchten zuerst in Bologna beobachtet wurde, Bologneser Leuchtstein oder Phosphor), erhält an der Luft durch Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure den Geruch nach Schwefelwasserstoff und ist in kochendem Wasser löslich, wobei jedoch eine Zersetzung von Wasser und die Bildung von reinem Baryt und Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum eintritt, denn man erhält beim Erkalten anfangs körnige ($BaS, 6HO$), dann schuppige Krystalle ($BaO, 10HO + BaS + 10HO$) und endlich farblose durchsichtige Tafeln ($BaO, 10HO + 3[BaS, 6HO]$) und zuletzt durch Verdampfen eine wasserhaltige Krystallmasse (BaS, SH).

Das Schwefelbaryum dient nur zur Bereitung von Barythydrat, salpetersaurem und kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum, die unmittelbar aus ihm durch Kochen mit Kupferoxyd, durch Zersetzung mit Salpetersäure oder Salzsäure und durch Fällung mit kohlensaurem Natron dargestellt werden können.

Die übrigen Verbindungen des Baryums sind ohne Interesse.

Strontianerdemetall oder **Strontium.**

Strontium . $Sr = 43{,}75$ oder $546{,}875$.

Dieses Metall ist in seinen Verbindungen denen des Baryums sehr ähnlich und diese werden selbst genau, wie die entsprechenden Baryumverbindungen aus dem durch Glühen von schwefelsaurem Strontian mit Kohle entstehenden Schwefelstrontium dargestellt. Das Metall selbst ist grau-weiss und weniger glänzend und schwieriger schmelzbar als Baryum.

Strontium und **Sauerstoff.**

Auch gegen die atmosphärische Luft und Wasser verhält sich das Strontium wie das Baryum und verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit rothem Lichtschein zu Strontiumoxyd (SrO), welches wegen des Vorkommens in dem Strontianit gewöhnlich Strontianerde oder kurzweg Strontian genannt wird, im Aeusseren, im Feuer (aber hier in der Löthrohrflamme ein glänzendes rothes

Licht verbreitet) und im Geschmack dem Baryt sehr ähnlich, aber weniger ätzend ist, mit Wasser befeuchtet unter Erhitzung zu einem weissen Hydrat (SrO, HO) zerfällt, das leichter als das Barythydrat in Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in farblosen, vierseitigen, in 2 Th. kochenden und 52 Th. kalten Wassers löslichen Krystallen ($SrO, HO + 8\,Aq$) krystallisirt und mit den Sauerstoffsäuren die Strontiansalze, *Salia strontica*, bildet, welche den Barytsalzen sehr ähnlich, aber darin verschieden sind, dass sie sich leichter in Wasser lösen und in diesen Lösungen nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt werden. Sie färben die Weingeistflamme purpurroth, eine Eigenschaft, die auch die Kalksalze zeigen, von denen sie sich aber durch Fällbarkeit mit Gypswasser unterscheiden. Das Strontian bildet unter denselben Umständen wie der Baryt ein Strontiumsuperoxyd.

Salpetersaurer Strontian.

Dieses Salz krystallisirt wasserfrei in luftbeständigen Oktaëdern, mit 5 Antheilen Wassers in schiefen rhombischen, leicht verwitternden Säulen, ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich und verursacht beim Erhitzen mit brennbaren Körpern das Verbrennen derselben mit purpurfarbener Lichtentwicklung, wesshalb es in der Kunstfeuerwerkerei benutzt wird.

Kohlensaurer Strontian.

Kommt natürlich als Strontianit in durchscheinenden bis halb durchsichtigen Rhomboëdern und sechsseitigen Säulen, auch in derben Massen und in Kohlensäure gelöst in einigen Mineralwässern vor und ist künstlich dargestellt ein weisses, sehr wenig in reinem, mehr in kohlensaurem Wasser lösliches Pulver.

Schwefelsaurer Strontian.

Findet sich natürlich als Cölestin theils in das Licht doppelt brechenden Krystallen, theils in strahligen, faserigen und derben, durchsichtigen bis durchscheinenden, wasserhellen oder himmelblauen, auch gelben und grauen Massen und dient zur Darstellung von Schwefelstrontium und anderer Strontiumverbindungen.

Strontium und andere nichtmetallische Stoffe.

Chlorstrontium ($SrCl$) bildet sich beim Lösen des reinen oder kohlensauren Strontians oder bei der Zersetzung des Schwefelstrontiums in Salzsäure und krystallisirt mit 6 Antheilen Wassers in langen Säulen, welche an der Luft zerfliessen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen; die weingeistige Lösung verbrennt mit schön purpurroth gefärbter Flamme und wird auf Theatern zu lang andauernder rother Beleuchtung benutzt.

Schwefelstrontium (SrS) ist dem Schwefelbaryum sehr ähnlich, leuchtet wie dieser nach der Insolation, aber mit röthlichem Schein, und löst sich in kochendem Wasser; aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Strontianhydrat, und Schwefelwasserstoff-Schwefelstrontium bleibt gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0466-0

Das Schwefelstrontium wird genau wie das Schwefelbaryum aus schwefelsaurem Strontian bereitet.

Die übrigen Verbindungen des Strontiums haben ebenfalls kein pharmaceutisches, aber auch kein allgemeines Interesse.

Kalkerdemetall oder **Calcium.**

Calcium . Ca = 20,0 oder 250,0.

Dieses Metall gehört in einigen seiner Verbindungen zu den wichtigsten und am meisten in Anwendung kommenden metallischen Elementen und findet sich ungemein verbreitet, aber stets mit anderen Stoffen verbunden, im Mineralreich, aber auch im Pflanzen- und Thierreich. Es kann aus seiner Verbindung mit Chlor abgeschieden werden und ist silberweiss und bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Calcium und **Sauerstoff.**

Das Calcium überzieht sich an der Luft schnell mit einer grauweissen Rinde, durch welche die weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes zum Theil verhindert wird und die aus Calciumoxyd (CaO) besteht; in Wasser findet die Oxydation weit rascher und unter Entwicklung von Wasserstoffgas, beim Erhitzen des Metalles an der Luft aber unter hellrother Lichtentwicklung statt. Auch besteht Calciumsuperoxyd (CaC_2), das dem Baryumsuperoxyd ähnlich ist.

Calciumoxyd.

Calcium oxydatum . CaO = 28,0.

Das Calciumoxyd findet sich ungemein häufig in allen drei Naturreichen, aber stets mit Säuren verbunden und wird gewöhnlich Kalkerde oder kurzweg Kalk, *Calcaria s. Calx*, benannt; man gewinnt es im Grossen wie im Kleinen durch Glühen des kohlensauren Kalks.

Der Kalk wird im Grossen durch Brennen von Kalksteinen, Kalkmergel, Kreide, Muschelschalen u. s. w. in Gruben oder Meilern, gewöhnlich aber in besonderen Oefen gewonnen und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung eines so bereiteten Kalks, der als *Calcaria caustica* oder *usta, Calx viva*, gebrannter oder lebendiger Kalk aufgeführt ist, natürlich wenn er gehörig gebrannt und nicht zu sehr verunreinigt ist.

Obgleich das Brennen der Kalksteine u. s. w. in nichts Anderem als der Austreibung der Kohlensäure besteht, so ist doch nicht allein von der Art der zum Brennen verwandten Kalkmaterialien, sondern auch und ganz insbesondere von der Art des Brennens die Güte des gebrannten Kalks abhängig. Ohne uns hier das auf Wesen der Kalkbrennerei weiter einzulassen, wollen wir nur bemerken, dass für den pharmaceutischen Gebrauch ein gebrannter Kalk, welcher sich nach kurzem Eintauchen in Wasser bis zur Sättigung damit bald erwärmt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0467-5

und unter Entwicklung reichlicher Wasserdämpfe zu einem blendend weissen, durchaus staubigen Pulver zerfällt und dieses mit mehr Wasser angerührt einen fettartigen Teig bildet, angewendet werden muss.

Im Kleinen kann man sich den reinen Kalk dadurch darstellen, dass man in einen Blumentopf oder hessischen Tiegel Kreide oder Austerschalen, für chemisch reinen Kalk aber Kalkspath oder Marmor giebt und zwischen Kohlen im Windofen gestellt bei langsam gesteigerter Temperatur und zuletzt unter öfterem Auftröpfeln von Wasser beim starken Glühen so lange erhitzt, bis eine Probe in Wasser vertheilt beim Uebergiessen mit Säuren keine Kohlensäure mehr entwickelt, worauf man erkalten lässt und den gebrannten Kalk in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Das Auftröpfeln von Wasser erleichtert das Entweichen der Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Kalk ungemein und sie würde für sich nur bei den heftigsten Hitzgraden ausgetrieben werden, wodurch aber der zurückbleibende Kalk die wichtigste Eigenschaft, nemlich den des Zerfallens bei der Befeuchtung mit Wasser, was das Löschen des Kalks genannt wird, verliert und er zu sog. todt gebranntem Kalk wird. Bei dem Brennen des Kalks in den Oefen würde derselbe Erfolg sein, wenn nicht die (beim Verbrennen der Heizmaterialien aus deren natürlichen Feuchtigkeit und die durch die Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten) Wasserdämpfe dieselbe Function ausüben könnten.

Der reine Kalk ist weiss oder grau-weiss, der unreinere auch grau bis bräunlich, leicht zerreiblich, von 2,3 spec. Gewicht und nur vor dem Knallgasgebläse und hier unter ungemein blendender Lichtentwicklung schmelzbar, verbreitet auch beim Erhitzen in der mit Sauerstoffgas gespeisten Weingeistflamme einen beinahe für die Augen unerträglichen Lichtglanz, hat einen laugenhaften, ätzenden Geschmack, (wesshalb er auch ätzender oder Aetzkalk genannt wird und überhaupt alle übrigen reinen Alkalien diese Vorbezeichnung haben), ist aber weniger ätzend als der Strontian und noch weniger als der Baryt. Er erhitzt sich bei gehöriger Beschaffenheit durch Befeuchten mit Wasser schnell und stark, selbst bis zum Glühen oder so weit, dass er Schiesspulver und (aber nur bei grossen Massen) selbst Holz entzünden kann, zerberstet dabei unter einem knisternden Geräusch, entwickelt Wasserdämpfe, die feine Kalktheilchen in die Höhe reissen und desshalb die Nase und Augen afficiren, und zerfällt zu weissem Kalkhydrat (CaO, HO), welches im gemeinen Leben gelöschter Kalk genannt wird. Dieser bildet mit mehr Wasser eine teigige, wie Fett zu schneidende Masse, Kalkschlamm, oder einen Brei und mit mehr Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit (Kalkbrei und Kalkmilch), welche endlich mit sehr vielem Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, indem sich das Kalkhydrat löst und das officinelle Kalkwasser, *Aqua calcariae*, darstellt.

So einfach die Bereitung des Kalkwassers erscheint, so ist sie doch nur mit Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmassregeln gut auszuführen. Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt vor, ein Pfund frisch gebrannten Kalks mit ohngefähr sechs Unzen gemeinen Wassers zu besprengen, nach dem stattgefundenen Löschen dreissig Pfund gemeinen Wassers zuzumi-

schen und das Gemische unter öfterem Umrühren in einem wohlverschlossenen Glas aufzubewahren. Vor dem Gebrauch wird die wässerige Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen und filtrirt. Es ist dieses ein ziemlich zweckmässiges Verfahren, weil durch die stetige Berührung mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat und das öftere Schütteln der etwa durch zutretende Kohlensäure abgeschiedene Kalk immer wieder ersetzt wird. Wenn man vorsichtig vom Bodensatz abgiesst, so ist auch das Filtriren unnöthig.

Die Preuss. Pharmakopöe verordnet, dass ein Pfund frisch gebrannten Kalks nach und nach mit dreissig Pfund gemeinen Wassers übergossen, wenn das Aufwallen (d. h. die durch das Löschen des Kalks bedingte Bewegung) nachgelassen hat, einige Male umgerührt und nach Absetzen des überschüssigen Kalks die helle Flüssigkeit abgegossen und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden soll. Durch das öftere Oeffnen der grossen Standgefässe kann aber hier nicht der Zutritt kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft vermieden und muss also Kalk abgeschieden und das Wasser nach und nach ärmer daran werden.

Mohr empfiehlt in seinem Commentar zur Preuss. Pharmakopöe, den gebrannten Kalk in dem Standgefäss für das Kalkwasser mit lauwarmem Wasser zu übergiessen und nach stattgefundenem Löschen und Lösen zusammen aufzubewahren, den Bedarf für das Standgefäss in der Officin daraus hell abzugiessen und beim Entleeren des grössern Gefässes frisches Wasser wieder auf den darin befindlichen Kalk zu giessen. Dieses Verfahren ist aber nur für die einmalige Bereitung des Kalkwassers aus einer und derselben Quantität Wassers zulässig und der Vorschrift der Pharmakopöe entsprechend. Es finden sich nemlich nicht selten Kalksteinsorten, welche, wenn auch nur sehr geringe Quantitäten Alkali (Kali oder Natron) an Kieselsäure gebunden enthalten; diese Alkalisilicate werden aber beim Glühen mit dem überschüssigen Kalk zersetzt und die Alkalien löslich gemacht, so dass sie bei der Bereitung des Kalkwassers sogleich in dem ersten Aufguss gänzlich gelöst werden. Auch die Kalksteine, welche mit Holzfeuerung gebrannt werden, nehmen aus der Flugasche etwas Kali auf. Desshalb ist das erste Kalkwasser stets alkalischer als ein zweites von derselben Masse Kalk und desshalb darf, da die Pharmakopöen nur von einem Aufguss sprechen, derselbe Kalk nicht durch weiteres Aufgiessen von Wasser anderweit auf Kalkwasser verwendet werden. Zweckmässiger wäre es freilich, nur ein alkalifreies Kalkwasser in Gebrauch zu nehmen, da die Quantität des Alkalis eine unbestimmte ist und desshalb aus der einen Kalksorte ein wirksameres, aus einer anderen Sorte ein unwirksameres Präparat erhalten wird. Man müsste den gelöschten Kalk fürerst einmal mit Wasser ausziehen und ihn dann erst zu Kalkwasser verwenden oder, wie einige ältere italienische Pharmakopöen vorschreiben, ein erstes und ein zweites Kalkwasser vorräthig halten. Auch sollte destillirtes Wasser für die Bereitung des Kalkwassers, statt des Brunnenwassers, verwendet werden, da dieses nicht selten Alkalisalze von Schwefelsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure enthält, welche durch den Kalk zersetzt werden und so ein mehr alkalisches Kalkwasser geben.

Das Kalkhydrat löst sich in 750 Th. kalten, aber nur in 1280 Th. kochenden Wassers, wesshalb sich ein gehörig gesättigtes Kalkwasser beim Kochen trübt und beim Abkühlen wieder aufhellt. Die Lösung hat einen laugenhaften, zugleich schrumpfenden Geschmack und trübt sich an der Luft durch Anziehung von Kohlensäure und dadurch bedingtes Unlöslichwerden des Kalks.

Das Kalkwasser wird als innerliches und äusserliches Heilmittel und zur Erkennung und Bestimmung der Kohlensäure, so wie auch einiger anderen Säuren benutzt. Der Kalk selbst wird in pharmaceutischer, chemischer und

technischer Beziehung vielseitig verwendet, denn er dient nicht allein zur Darstellung der Kalkpräparate, sondern auch zur Abscheidung anderer Oxyde, namentlich der reinen Alkalien, ferner zur Absorption von Wasser- und sauren Dämpfen (schützt desshalb hineingelegte Eisen- und Stahlwaaren gegen Rost), in der Bleicherei zum Bücken der Leinwand und des Kattuns, in der Färberei zur Anstellung der Indigküpen, in der Gerberei zur Enthaarung und Entfettung, überhaupt zur Zerstörung animalischer Körper (wie auf Schlachtfeldern zum Bestreuen der in Gruben aufgeschichteten Leichname, so wie für die an epidemischen Krankheiten Verstorbenen), zum Reinigen des Pergaments, bei der Zuckergewinnung zum Klären des Saftes, zur Kittbereitung, als Putzpulver für Metalle und Glaswaaren, besonders aber und in der grössten Menge zur Bereitung der verschiedenen Mörtelarten. Jetzt wird er auch zur Erzeugung von dem intensivsten Licht benutzt.

Calciumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Der Kalk ist eine sehr mächtige Basis und zieht die Sauerstoffsäuren aus den meisten ihrer Salze an, mit ihnen die Kalksalze, *Salia calcica*, bildend. Diese sind den Baryt- und Strontiansalzen sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von den ersteren, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure, und von letzteren, dass sie nicht durch Gypswasser gefällt werden. Sie färben die Weingeistflamme schön rosenroth und zeichnen sich in ihren selbst äusserst verdünnten Lösungen dadurch aus, dass sie mit Oxalsäure einen weissen Niederschlag geben. Sie wirken nicht giftig.

Salpetersaurer Kalk.

Findet sich zuweilen und dann als wahrer Mauersalpeter oder Nitrocalcit an Mauern ausgewittert und als Bestandtheil mancher Brunnenwässer, krystallisirt nur schwierig mit 6 Antheilen Wassers in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und zerfällt beim Glühen in Salpetrigsäure und Sauerstoffgas und zurückbleibenden Kalk, der nach der Insolation im Dunkeln phosphorescirt.

Der salpetersaure Kalk wurde früherhin medicinisch angewendet; er hat jetzt noch insofern hohe Wichtigkeit, als er vorzugsweise in der Erde der Salpeterplantagen erzeugt und dann durch kohlensaures Kali auf Salpeter verarbeitet wird.

Kohlensaurer Kalk.

Calcaria carbonica . $CaO, CO_2 = 50{,}0$.

Der kohlensaure Kalk ist ungemein verbreitet in der Natur, denn er findet sich nicht allein in grossen Massen im Mineralreich und bildet hier oft mächtige Gebirgszüge, sondern auch im Thierreich, wo er den Hauptbestandtheil der Hüllen der Mollusken und der Eierschalen, mancher thierischer Concretionen u. s. w. ausmacht, und im Pflanzenreich.

Der kohlensaure Kalk findet sich im Mineralreich krystalli-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0470-1

sirt, krystallinisch, körnig, derb, erdig und pulverig, theils farblos und durchsichtig, theils weissfarbig und undurchsichtig; der künstlich erzeugte ist weiss und pulverig, zuweilen auch in wasserhaltigen, sehr spitzen Rhomboëdern oder rhombischen und unregelmässig sechsseitigen Säulen krystallisirt, geruch- und geschmacklos, sehr wenig in reinem, mehr in kohlensaurem Wasser löslich und entlässt in der Glühhitze, und besonders unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, die Kohlensäure, wobei reiner Kalk zurückbleibt.

Die wichtigsten Haupt- und Unterarten des im Mineralreich vorkommenden kohlensauren Kalks sind:

1) Der Kalkspath oder Doppelspath; er findet sich in verschiedenen Formen krystallisirt, deren Grundgestalt ein bestimmtes Rhomboëder ist; er ist theils farblos und durchsichtig, theils gelb, grau und auf andere Weise gefärbt und bricht das Licht doppelt. Seine reinsten Varietäten, der isländische Doppelspath namentlich, werden zu Versuchen über die Brechung und Polarisirung des Lichtes verwendet; der rhomboëdrische Kalkspath dient in der stenglichen, tropfsteinartigen und dichten Form zur Darstellung von reinem Kalk und der Faserkalk zur Verarbeitung für Schmucksachen. Der hierher gehörende Arragonit enthält einige Procente kohlensauren Strontians oder kohlensauren Bleioxyds und findet sich in regelmässigen Oktaëdern und spiessigen Krystallen.

2) Der körnige Kalk oder Urkalk; er ist von körnig-blättrigem Gefüge bis höchst fein körnig, weiss oder verschiedenartig gefärbt, gefleckt oder marmorirt und wenigstens an den Kanten durchscheinend. Hierher gehören die verschiedenen Arten des Marmors, die zu Bildhauerarbeiten, architektonischen Werken, Zierrathen u. s. w., die weniger feinen Arten zum Kalkbrennen, zu verschiedenen chemischen Präparaten, zur Entwicklung von Kohlensäure u. s. w. benutzt werden.

3) Der dichte Kalkstein mit den Unterarten Zechstein oder Alpenkalk, Rauchkalk, Muschelkalk, Korallenkalk und Jurakalk; er ist derb, gelblich- oder bläulich-grau und mit oder ohne Versteinerungen. Er dient vorzugsweise zum Kalkbrennen, auch als Baustein und als Zuschlag bei Eisenerzausschmelzungen und beim Frischen des phosphorhaltigen Eisens. Auch der lithographische Stein ist ein dichter Kalkstein, der bei dichtem und gleichförmigem Gefüge und horizontaler Spaltung zum Lithographiren, sonst auch zum Belegen von Fussboden und Trottoirs benutzt wird.

4) Die Kreide (*Creta alba*); sie ist theils feinkörnig und weich, theils grobkörnig und hart, weiss, mitunter ins Gelbliche und Graue ziehend, und wird in den feineren Arten zum Zeichnen und im geschlemmten Zustand (*Creta praeparata*) als Anstrichfarbe, zum Vermischen des Bleiweisses, zum Grundiren des Pergaments, zum Putzen u. s. w., in den dichteren Arten zum Kalkbrennen und selbst zu Bausteinen benutzt. Sie enthält stets etwas Thonerde, mitunter auch Eisenoxyd, selbst auch Sand. Die hierher gehörende Bergmilch oder Mondmilch ist theils schwammartig, theils derb, theils locker verbunden, theils staubartig, von gelblich weisser, ins Graue und Röthliche ziehender Farbe, dient zur Verfertigung leichter, schwimmender Bausteine und enthält kohlensauren Kalk, auch Magnesia, Thonerde und Eisenoxydul. Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird als *Calcaria carbonica depurata s. Creta depurata* die Kreide (die auch als *Calcaria carbonica cruda* aufgeführt ist) einige Male mit kochendem Wasser behandelt und dann abgeschlemmt und getrocknet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0471-7

5) Der Süsswasserkalk oder Tuff; er ist matt, undurchsichtig, porös, derb und von den mannichfaltigsten Formen und wird zu leichten Bausteinen, zum Kalkbrennen und als Zusatz bei dem Salpeterplantagenbau benutzt.

6) Der Mergel; er wird je nach dem Vorwalten in Kalkmergel, Sandmergel und Thonmergel unterschieden und ersterer in manchen Gegenden zum Kalkbrennen verwendet, ausserdem aber häufig zum Düngen benutzt.

Von den animalischen kohlensauren Kalkarten sind besonders zu erwähnen: 1) Die Austerschalen (*Conchae*), die steinartige Hülle der Austern (*Ostrea edulis*). 2) Die Krebssteine oder Krebsaugen (*Lapides s. Oculi Cancrorum*), krankhafte Concretionen der Flusskrebse und 3) die weissen und rothen Korallen, *Coralli albi et rubri*, die steinartigen Gehäuse besonderer Thiere. Auch das weisse Fischbein, *Os Sepiae*, die längliche, von der einen Seite fast flache, von der andern Seite convexe, aus dünnen, mit Hilfe sehr dünner hohler Säulchen zusammenhängenden Plättchen bestehende innere, im Rücken des Sepienfisches, *Sepia officinalis*, liegende Schale besteht fast nur aus kohlensaurem Kalk.

Lapides Cancrorum und *Coralli rubri praeparati* sind in der Oestreich., und *Conchae praeparatae* in dieser und in der Preuss. Pharmakopöe aufgenommen. Man reinigt die Austerschalen zuvor von allen Schmutztheilen und übergiesst sie dann, sowie auch die Krebssteine mit kochendem Wasser, worauf man sie wieder trocknet, pulvert und fein abgerieben aufbewahrt. Am zweckmässigsten ist es, das abgewaschene, getrocknete und gepulverte Material entweder durch feine Leinwand abzubeuteln oder das Pulver mit Wasser in einem flachen Mörser mit breiter Pistille so lange zu reiben, bis sich das Ganze in einen höchst feinen Schlamm verwandelt hat, der nach dem Abgiessen des überflüssigen Wassers auf Papier ausgebreitet, getrocknet und zerrieben wird.

Die Präparate enthalten neben kohlensaurem auch etwas phosphorsauren Kalk und werden innerlich verwendet. Auch die auf gleiche Weise erhaltenen *Coralli albi praeparati* waren früherhin officinell. Das weisse Fischbein selbst wird noch als Zusatz bei Zahnpulvern und zum Putzen von Glas und Metallen benutzt.

Die Lösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser enthält sauren kohlensauren Kalk; beim Kochen oder beim Stehen an der Luft und insbesondere in Berührung mit rauhen Körpern entweicht die zur Lösung nothwendige Menge Kohlensäure und es scheidet sich wieder kohlensaurer Kalk ab. In den natürlichen Quellwässern findet sich oft und mitunter sogar in bedeutender Menge saurer kohlensaurer Kalk; derartige Wasser geben beim Kochen einen Absatz und veranlassen in den Kochgeschirren die Bildung des Kesselsteins oder Topfsteins, fälschlich auch Salpeter benannt. Einige Quellwässer setzen diesen kohlensauren Kalk schon bei ihrem Zutagekommen ab und bilden so verschieden geformte Absonderungen oder Niederschläge, wie z. B. den Sprudelstein zu Carlsbad, den Tropfstein verschiedener Höhlen und den Tuffstein an verschiedenen Quellen. Ein solches Wasser eignet sich durchaus nicht für den pharmaceutischen Gebrauch, weil es nicht allein die Präparate verunreinigt, sondern auch ihre Darstellung zum Theil erschwert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0472-3

Der kohlensaure Kalk findet sich auch in bestimmten Verhältnissen mit anderen kohlensauren Salzen verbunden im Mineralreich vor, wie z. B. mit kohlensaurem Bleioxyd als Plumbocalcit ($CaO, CO_2 + PbO, CO_2$), mit kohlensaurem Baryt als Barytocalcit ($CaO, CO_2 + BaO, CO_2$) und mit kohlensaurer Magnesia als Dolomit und zwar als Bitterspath ($CaO, CO_2 + MgO, CO_2$), als Braunkalk ($4[CaO, CO_2] + 3[MgO, CO_2]$) und als Braunspath oder Perlspath ($5[CaO, CO_2] + 3[MgO, CO_2]$); sämmtliche Dolomite enthalten aber auch veränderliche Mengen von kohlensaurem Manganoxydul und Eisenoxydul und einige Procente Wasser und dienen in manchen Gegenden zur Bereitung der schwefelsauren Magnesia.

Unterchlorigsaurer Kalk.

Calcaria subchlorosa . $CaO, ClO = 71{,}5$.

Dieses Salz macht den ganz allein wirkenden Bestandtheil eines Gemisches aus, welches in der Oestreich. Pharmakopöe als *Calcaria chlorata*, in der Preuss. aber richtig als *Calcaria hypochlorosa* aufgeführt und sonst auch unter dem Namen Chlorkalk oder Bleichkalk bekannt ist. Beide Pharmakopöen gestatten den Bezug desselben aus chemischen Fabriken; nach Verordnung der Preuss. Pharmakopöe soll eine etwaige Lösung desselben nur filtrirt verabreicht werden. Das Salz bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat.

Die Darstellung des zur Bereitung des Chlorkalks dienenden Chlorgases wird in Fabriken auf verschiedene Weise ausgeführt, nemlich entweder durch Erwärmung eines Gemisches von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, wo dann neben schwefelsaurem Manganoxydul auch schwefelsaures Natron gebildet und dieses später durch Eindampfen und Glühen mit Kreide und Kohle auf kohlensaures Natron verarbeitet wird, oder durch Einwirkung von Braunstein auf Salzsäure, in beiden Fällen in grossen bleiernen oder steinzeugenen Retorten ausgeführt, oder endlich durch Ueberleiten von dampfförmiger Salzsäure über erhitzten, nur zerstückelten Braunstein, der hierbei nach und nach als Manganchlorür in Wasser gelöst verschwindet und durch neuen ersetzt wird (über die Erklärungen, das Freiwerden von Chlor in den angegebenen Fällen betreffend, vergl. m. S. 256).

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Chlorgas wird nun mit Kalkhydrat in Berührung gebracht, gewöhnlich aber vorher mit Wasser gewaschen, damit alle neben dem Chlor übergerissene Substanzen, wie unzersetzte oder ungebundene Säure, Salztheile und Manganchlorid, beseitigt werden. Zu diesem Zweck wird mit dem Chlorentwicklungsgefäss eine zweihalsige grosse Vorlage, welche zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt ist, durch eine in diese bis am Boden reichende gebogene Bleiröhre verbunden und von der anderen Oeffnung aus durch eine Bleiröhre das gewaschene Chlorgas nach dem Kalkhydrat geleitet. Dieses befindet sich auf Brettern oder flachen Kästen, welche auf einem Gerüste liegen, in einer etwa 30 Fuss langen, 20 Fuss breiten und 6 bis 12 Fuss hohen, aus Werkstücken gemauerten und mit Harzkitt verstrichenen Kammer, die an der einen Wand eine Thüre hat und oben mit zwei durch Wasser verschlossene Oeffnungen versehen ist. Nachdem Alles verklebt und die oberen Oeffnungen durch in Wasser tauchende Röhren verschlossen ist, wird das Gas 2 bis 3 Tage lang, was die Erfahrung lehrt, hineingeleitet und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0473-8

nach beendigter Bildung des Chlorkalks Alles geöffnet, um die Luft zu wechseln und den Chlorkalk herausnehmen zu können.

Im Kleinen haben wir die Bereitung des Chlorkalks billig und gut ausgeführt in einem Kasten mit verschiedenen Schubläden, die einer um den anderen seitwegs dicht an der Wand anstehen und flach mit Kalkhydrat bedeckt werden; an der oberen Decke ist in einem Bohrloch eine gebogene Glasröhre eingesetzt, deren äusserer Schenkel in ein Gefäss mit Wasser taucht. Das gewaschene Chlorgas wird von unten eingeleitet und muss dann über den einzelnen Schubläden und das darin befindliche Kalkhydrat wegstreichen und hier die Bildung des Chlorkalks bewirken. Da der Kasten als solcher vollkommen dicht angefertigt ist und die einzelnen Schubkästen nach dem Einsetzen durch mit Kleister bestrichene Papierstreifen verklebt werden, so kann das Gas nur bei einer zu stürmischen Entwicklung durch die am Deckel angebrachte Glasröhre entweichen, was sich leicht durch die Luftblasen erkennen lässt; man mässigt dann die Chlorentwicklung, bis endlich nach der vollständigen Umbildung des Kalkhydrates in Chlorkalk das Durchgehen des Gases im Wasser wieder lebhafter wird, wo man dann die Operation unterbricht oder den herausgenommenen Chlorkalk durch frisches Kalkhydrat ersetzt.

Der Vorgang bei der Bildung des unterchlorigsauren Kalks ist folgender: wenn je 2 Antheile Chlor und Kalk (bei Gegenwart von Hydratwasser) auf einander wirken, so wird 1 Antheil Kalk zersetzt, indem sich der Sauerstoff mit 1 Anth. Chlor zu Unterchlorigsäure und diese mit dem unzersetzten Antheil Kalk verbindet, der Calcium aber den zweiten Antheil des zutretenden Chlors aufnimmt und Chlorcalcium bildet;

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaCl + CaO, ClO.$$

Das entstehende Chlorcalcium nimmt aber noch etwas unzersetzten Kalk zu Calciumoxychlorid auf, welches die Ursache ist, dass der an und für sich in Wasser lösliche unterchlorigsaure Kalk sich nicht vollständig löst, indem jenes dabei in Chlorcalcium und Kalkhydrat zerfällt. Man hat jedoch bei der Bereitung des Chlorkalks noch darauf zu sehen, dass sich dieser bei seiner Bildung nicht erwärmt, indem dann der unterchlorigsaure Kalk in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk verwandelt wird;

$$3\,(CaO, ClO) = CaO, ClO_5 + 2\,CaCl.$$

Man darf desshalb nicht zu grosse Mengen von Chlor und Kalkhydrat auf einmal in Berührung bringen, weil durch die Verdichtung des Chlorgases Wärme entwickelt wird, und daher das Kalkhydrat nur in dünnen Lagen ausbreiten, damit die frei gewordene Wärme sich um so weniger anhäufen kann.

Die Prüfung des Chlorkalks auf den wirksamen Antheil von Chlor (denn das Chlor des gleichzeitig vorhandenen Chlorcalciums hat für seine Verwendung gar keinen Werth) gehört zu den schwierigsten Operationen der pharmaceutischen Prüfungslehre. Man bedient sich hierzu jetzt der sog. Titrirmethode, d. h. derjenigen Untersuchungsart, nach welcher ein Körper in einer Lösung durch die Menge einer Flüssigkeit bestimmt wird, welche mit jener eine gewisse Erscheinung veranlasst. Man wandte für den Chlorkalk zuerst die Lösung einer bestimmten Menge Indigs in concentrirter Schwefelsäure und dann mit Wasser verdünnt an und bestimmte nach der Menge derselben, die von der Lösung einer gewissen Quantität Chlorkalk entfärbt wurde, die Menge des wirkenden Chlors. Da jedoch der Indig nicht immer gleiche Zusammensetzung hat, also in der schwefelsauren Lösung veränderliche Mengen des reinen Indigblaus enthalten sind, so gewährt diese Methode nur wenig Sicherheit. Die zweite Titrirmethode wird mit übermangansaurem Kali ausgeführt, erfordert aber ebenfalls viel Aufmerksamkeit, wenn sie ein sicheres Resultat geben soll. Es ist daher zweckmässiger, den Gehalt an wirkendem Chlor durch ein Aequivalent eines anderen Körpers dem Gewicht nach zu bestimmen und dieses ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0474-4
DFG

schieht am besten auf die Weise, dass man den vollständigen wässerigen Auszug von einer bestimmten Quantität Chlorkalks mit einer verdünnten Auflösung von Chlorbaryum, die aber vollständig mit Schwefligsäuregas gesättigt worden ist, so lange unter beständigem Umrühren vermischt, bis der Geruch nach Schwefligsäure deutlich wahrnehmbar wird. Durch den Sauerstoff der Unterchlorigsäure wird nun die entsprechende Menge Schwefligsäure in Schwefelsäure verwandelt und diese wirkt auf das Chlorbaryum fällend. Man verjagt die überschüssige Schwefligsäure durch rasches Aufkochen und sammelt den ausgewaschenen schwefelsauren Baryt auf einem Filter, trocknet ihn und verbrennt das Filter über einem kleinen gewogenen Tiegel, in welchem auch der schwefelsaure Baryt erhitzt wird. 100 Th. schwefelsauren Baryts entsprechen $30^1/_2$ Th. wirksamen Chlors oder nahe $61^1/_3$ Th. reinen unterchlorigsauren Kalks. Die Preuss. Pharmakopöe verlangt, dass der Chlorkalk wenigstens 20% Chlor ausgebe, was aber gänzlich unverständlich ist; es soll jedenfalls heissen, dass er 20% wirksamen Chlors enthalte, dass also aus 100 Th. Chlorkalks auf die angegebene Weise mit schwefligsaurer Chlorbaryumlösung $66^2/_3$ Th. schwefelsauren Baryts erhalten werde.

Der Chlorkalk stellt ein krümliches, etwas schmutzig weisses, locker zusammenhängendes, dem Chlor zwar ähnlich, aber doch abweichend riechendes Pulver dar, welches an der Luft feucht wird und mit Hinterlassung von Kalkhydrat in Wasser löslich ist. Die Lösung, wie das Pulver selbst, wird schon durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure zersetzt, giebt beim Kochen für sich Chlorcalcium und chlorsauren Kalk und wirkt für sich, aber noch rascher nach der Vermischung mit Säuren, auf organische Substanzen zerstörend oder bleichend, indem die Unterchlorigsäure in Chlor und Sauerstoff zerfallend eines Theiles Wasserstoff, anderen Theiles Kohlenstoff anzieht.

Der Chlorkalk wird medicinisch nur äusserlich bei fauligen Wunden, ausserdem aber noch zur Zerstörung schädlicher Miasmen und stinkenden Effluvien in der atmosphärischen Luft verwendet, zu welchen Zwecken man ihn entweder nur ausstreut oder mit saurem schwefelsaurem Kali und Wasser vermischt hinstellt. Seine hauptsächlichste Benutzung ist die zum Desinficiren von Kleidungsstücken, Zimmer- und anderen Räumen, in welchen Menschen oder Thiere mit ansteckenden Krankheiten befindlich waren, zum Bleichen des Kattuns, der Leinwand, der Lumpen für Papierfabrikation und des Papierstoffes selbst; auch benutzt man ihn bei der Darstellung des Chloroforms u. s. w.

Chlorsaurer Kalk.

Dieses Salz ist nur schwierig krystallisirbar, wird an der Luft feucht, ist ungemein in Wasser löslich und wird durch Zersetzung mit Chlorkalium auf chlorsaures Kali verarbeitet (vergl. daselbst).

Unterschwefligsaurer Kalk.

Dieses Salz hat nur insofern pharmaceutisches Interesse, als es sich bei der Bereitung des zur Schwefelmilchgewinnung dienenden Fünffach-Schwefelcalciums neben diesem bildet; wir verweisen wegen eines Weiteren auf den Gegenstand (s. S. 275 und 276) selbst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0475-0

Schwefelsaurer Kalk.

Calcaria sulphurica . $CaO, SO_3 = 68{,}0$.

Dieses Salz findet sich wasserfrei als Anhydrit in durchscheinenden bis undurchsichtigen, weissen, grauen, gelb- und röthlich-weissen, geraden rechtwinkeligen Säulen oder in strahligen und körnigen Massen, mit 2 Antheilen Wassers als Gypsspath oder Marienglas in durchsichtigen, farblosen, schiefen rechtwinkeligen Säulen und als die verschiedenen Arten von Gyps, wie Alabaster, die körnige, weisse, gelblich-graue oder röthliche, gefleckte, gestreifte und geaderte Varietät, Fasergyps, die derbe, grob- oder fein-, meist geradfaserige Art, Schaumgyps, welcher schnee- oder gelblich-weiss, lose und feinschuppig ist, und die staubartige Gypserde; das künstliche Salz ist weiss und pulverig oder kleinkrystallinisch. Das wasserhaltige Salz verliert bei 100° C. sein Wasser und zerfällt zu einem Pulver, das mit Wasser angerührt wieder zu einer festen Masse (Gypsguss) erstarrt, und löst sich in 460 Theilen Wassers zu einer geschmacklosen Flüssigkeit; diese Lösung kommt häufig als solche oder auch mit anderen Salzen als Quellwasser zu Tag; sie giebt mit Seife unlöslichen fettsauren Kalk und beim Einkochen einen Rückstand (Pfannenstein und zum Theil Kesselstein) und wird in Berührung mit verwesenden oder faulenden organischen Substanzen verändert, indem aus dem Gyps Schwefelcalcium entsteht und dieses durch Einwirkung der Kohlensäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird (Bildung kalter Schwefelquellen aus Gypswasser im Moorboden).

Der Gyps wird in den Laboratorien zur Darstellung von Schwefelcalcium, in der wässerigen Lösung als Unterscheidungsmittel der Baryt- und Strontiansalze von Kalksalzen und als Reagens auf einige Pflanzensäuren, im gebrannten Zustand als rasches Austrocknungsmittel für Niederschläge und dergleichen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie auch im wasserhaltigen Zustand zur Umwandlung des kohlensauren Ammoniaks in schwefelsaures Ammoniak benutzt; ausserdem dient er bei der Porzellanfabrikation, zur Fixirung des Ammoniaks in den Düngerarten und zum Düngen selbst, die farblose und durchsichtige Varietät feingespalten statt des Fensterglases in Russland, der Alabaster zu Bauwerken und Zierrathen und der gebrannte Gyps als Mörtel und zum Estrichguss, sowie zu verschiedenen Gusswaaren.

Kieselsaurer Kalk.

Findet sich im neutralen Zustand als Kalksilicat (CaO, SiO_2) und mit kieselsaurer Thonerde und Wasser, zum Theil auch unter theilweiser Stellvertretung des Kalks durch Natron als Skolezit, Aedelforsit, Stilbit, Epistilbit, Heulandit, Brewsterit, Harringtonit, Lehuntit, Chatilith, Poonalith, Antrimolith und Leonhardit, als zweidrittel kieselsaurer Kalk rein im Wollastonit oder Tafelspath ($3CaO + 2SiO_2$), mit

etwas Magnesia und Eisenoxydul im Augit, mit kieselsaurem Manganoxydul als Bustamit, mit kieselsaurem Kali und Natron als Pektolith, mit kieselsaurer Alaunerde und, unter theilweiser Stellvertretung des Kalks durch Natron, Kali, Magnesia und Eisenoxydul, als Skorilit, Laumonit, Sphärostilbit, Glottolith, Skapolith, Barsowit, Amphodelith, Bytowit, Ledererit, Gmelinit und Phillipsit, als drittelkieselsaurer Kalk mit etwas Magnesia und Eisenoxydul im Batrachit ($SiO_3, 3CaO[MgO, FeO]$) und mit kieselsaurer Thonerde und, unter theilweisem Ersatz des Kalks durch Eisenoxydul, Kali oder Natron, als Epidot, Mejonit, Zeagonit, Indianit, Gehlenit und Prahnit und als vierdrittel kieselsaurer Kalk mit Wasser im Okenit ($3CaO + 4SiO_3 + 6HO$).

Die natürlichen Kalksilicate werden bei der Glasfabrikation und bei Erzausschmelzungen als Zuschlag benutzt und künstlich erzeugter kieselsaurer Kalk findet sich mit Ausnahme des Wasserglases in allen Glassorten und nach der Verhärtung des Kalkmörtels oder des Gemisches aus Kalkschlamm und Sand für die Mauerarbeiten und in den verschiedenen übrigen Cementarten, hier aber zum Theil fertig gebildet.

Borsaurer Kalk.

Findet sich mit kieselsaurem Kalk und Wasser als Datolith ($3[CaO, BO_3] + [3CaO + 4SiO_3] + 3HO$) in farblosen, schiefen rhombischen Säulen und als Botryolith ($3[CaO, BO_3] + [3CaO + 4SiO_3] + 6HO$) in nierenförmigen, zartfaserigen Massen.

Phosphorsaurer Kalk.

Calcaria phosphorica . $PO_5, 2CaO, HO + 3HO = 163{,}0$.

Dieses Salz bildet sich bei der Fällung des Chlorcalciums mit phosphorsaurem Natron, nicht im umgekehrten Fall, wobei ein mehr basisches Salz entsteht, und findet sich in Kohlensäure gelöst in einigen Mineralwässern.

Nach der Oesterreich. Pharmakopöe soll man dieses Salz auf folgende Weise darstellen: man fällt die Lösung von sechs Unzen geschmolzenen Chlorcalciums in vier Pfund destillirten Wassers mit einer Lösung von vierzig Unzen krystallisirten phosphorsauren Natrons in sieben Pfund destillirten Wassers (unter Umrühren); der dadurch erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen und nach dem Trocknen aufbewahrt.

Bei der Einwirkung von phosphorsaurem Natron auf Chlorcalcium in den wässerigen Lösungen wird durch das Bestreben der Phosphorsäure, sich mit dem Kalk zu verbinden, das Calcium bestimmt, aus dem Natron Sauerstoff aufzunehmen und dagegen das Chlor an das Natrium abzugeben; der sich bildende phosphorsaure Kalk nimmt aber auch das in dem phosphorsauren Natron enthaltene basische Wasser und zugleich aus dem Lösungswasser Krystallwasser auf und fällt als in Wasser unlöslich zu Boden;

$$2CaCl + (PO_5, 2NaO, HO) + xAq = 2NaCl + (PO_5, 2CaO, HO + 3Aq) + xAq.$$

Bei der Fällung hat man genau der Vorschrift zu folgen und darf nicht die Chlorcalciumlösung zum phosphorsauren Natron setzen, weil dann ein mehr basisches Salz niedergeschlagen wird.

Der neutrale phosphorsaure Kalk bildet ein blendend weisses, krystallinisches Pulver und ist nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure und Salzsäure löslich. Eine basische Verbindung macht die Hauptmasse der in der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommenen weiss gebrannten Knochen oder Knochenasche, *Ossa usta s. Cinis ossium*, ($8\,CaO + 3\,PO_5$) und, mit fein zertheilter Stickstoffkohle vermengt, der Knochenkohle, *Carbo ossium*, aus; die erstere ist grauweiss und entlässt an Wasser nur etwas phosphorsaures und kohlensaures Natron und Chlornatrium, ist aber in Salzsäure vollständig löslich und aus dieser Lösung wird durch Aetzammoniak die reine Knochenerde niedergeschlagen. Drittelphosphorsaurer Kalk (PO_5, $3\,CaO$) findet sich in den verschiedenen Arten von Apatit und Spargelstein mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium oder beiden zusammen; aus der Lösung der reineren Mineralien in Salpetersäure oder Salzsäure krystallisirt beim Verdampfen ein schuppiges saures Salz (CaO, PO_5), welches sich auch in derjenigen Knochenphosphorsäure findet, die bei der unvollständigen Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure (auf 16 Th. Knochenasche nicht weniger als 10 und nicht mehr als 15 Th. concentrirter Schwefelsäure) gewonnen wird.

Der künstlich erzeugte neutrale phosphorsaure Kalk wird als innerliches Heilmittel angewendet; früher benutzte man als solches auch die weissgebrannten Knochen, sowie andere eingeäscherte oder unveränderte Knochensubstanzen, z. B. *Mandibulae Lucii piscis*, *Ebur raspatum et ustum*, *Cornu Cervi ustum*, *Cornu Alcis*, *Unicornu marinum*, *Dentes Apri*, *Granium humanum etc.*, die jetzt gänzlich obsolet sind, oder, wie das geraspelte Hirschhorn, nur noch zur Gewinnung von Gelatin verwendet werden. Jetzt dient die Knochenasche hauptsächlich zur Darstellung von Phosphorsäure und Phosphor, ausserdem aber bei der Fabrikation von Milchglas und durchscheinendem Porzellan, zur Anfertigung von Kapellen und Heerden für das Silberabtreiben, zum Putzen von Messing, als Zahnpulver und besonders für sich oder mit Schwefelsäure aufgeschlossen, was auch zu gleichem Zweck mit den Apatiten geschieht, zum Düngen, die Knochenkohle als Entfärbungsmittel für Zuckersäfte und andere Flüssigkeiten.

Arsenigsaurer Kalk.

Ist für eine Abscheidungsmethode der Arsenigsäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit; er bildet sich beim Vermischen des Kalkwassers mit wässeriger Arsenigsäure und ist in reinem Wasser schwierig, in kochsalzhaltigem Wasser mehr und in Ammoniaksalzen und verdünnten Säuren leicht löslich, was besonders bei der Untersuchung des Mageninhaltes auf Arsenigsäure durch Kalkwasser berücksichtigt werden muss.

Arsensaurer Kalk.

Findet sich natürlich als Haidingerit (AsO_5, $2\,CaO$, $3\,HO$) und Pharmakolith (AsO_5, $2\,CaO$, $6\,HO$), mit phosphorsaurer Magnesia als Pikropharmakolith ($[AsO_5, 5\,CaO] + [AsO_5, 5\,MgO] + 10\,HO$), mit Magnesia und Manganoxydul aus Berzelit ($[15\,CaO, 14\,MgO, MnO] + 10\,AsO_5$).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0478-7
DFG

Calcium und Chlor.

Das Chlor hat eine so grosse Affinität zum Calcium, dass es dasselbe beim Erhitzen des Kalks unter Freiwerden von Sauerstoff anzieht; auch beim Lösen des Kalks in Salzsäure verbindet sich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser das Chlor der letzteren mit Calcium; in beiden Fällen entsteht Chlorcalcium (CaCl), die einzige bekannte Verbindung beider Elemente.

Chlorcalcium.

Chloretum Calcii . CaCl = 55,5.

Dieses findet sich im Steinsalz, in Soolen und im Meerwasser, auch in einigen Brunnenwässern, aber stets in geringer Menge, und wird häufig als Nebenproduct, z. B. bei der Bereitung des Ammoniaks, bei der Entwicklung der Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Salzsäure, bei der Zersetzung der chlormagnesiumhaltigen salinischen Mutterlauge durch Kalkhydrat u. s. w., gewonnen. Es ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Calcium chloratum s. Calcaria muriatica*, salzsaurer Kalk, aufgeführt.

Nach genannter Pharmakopöe soll man es aus dem Rückstand von der Ammoniakbereitung gewinnen, indem man diesen mit der hinreichenden Quantität Wassers auszieht, die filtrirte Lösung bis zur vollkommenen Trockne eindampft, den Rückstaud in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel bis zum feurigen Fluss erhitzt, die fliessende Salzmasse auf einen erwärmten reinen Stein ausgiesst und nach dem Erkalten (zweckmässiger noch warm) in Stücken zerschlägt und in vollkommen verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der Rückstand von der Ammoniakentwicklung ist gewöhnlich mit überschüssigem Kalk vermengt oder enthält Calciumoxychlorid. Er muss desshalb in Wasser gelöst werden, wobei der Kalk zurückbleibt oder das Calciumoxychlorid in Chlorcalcium und Kalkhydrat zerfällt, welches durch Filtriren der Flüssigkeit beseitigt werden muss. Durch blosses Eindampfen der Lösung wird nicht alles Wasser entfernt und der Rest desselben entweicht erst beim feurigen Fluss. Die Erhitzung darf aber nicht beim Zutritt der Luft geschehen, da dann wiederum etwas Calciumoxychlorid entsteht.

Statt des Rückstandes von der Ammoniakentwicklung kann man jede andere salzsaure Kalklösung durch Eindampfen und Glühen auf Chlorcalcium verarbeiten; am besten ist die Lösung von reinem Marmor zu verwenden, wie man sie bei der Entwicklung der Kohlensäure aus demselben durch Salzsäure erhält; ist die Salzsäure rein und die Lösung mit etwas überschüssigem Marmor erwärmt worden, so erhält man ein ganz reines Präparat.

Das wasserfreie Chlorcalcium ist glas- oder porzellanartig und durchscheinend, phosphorescirt nach dem Auffallen der Sonnenstrahlen einige Zeit im Dunkeln (Homberg'scher Phosphor) zerfliesst ungemein rasch an der Luft durch Anziehung der Feuchtigkeit und löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser, auch in Weingeist, dessen Flamme eine gelbrothe Färbung ertheilend; durch Glühen an der Luft und besonders beim öfteren

Befeuchten mit Wasser entlässt es unter Bildung von Kalk etwas Chlor als Salzsäure und beim Kochen der wässerigen Lösung mit Kalkhydrat bildet sich Calciumoxychlorid ($CaCl + 3CaO + 16HO$), das sich beim Erkalten in dünnen silberglänzenden Schuppen absetzt, die aber durch Wasser und Weingeist zerlegt werden. Aus der syrupsdicken wässerigen Lösung krystallisirt das Chlorcalcium beim Erkalten mit 6 Antheilen Wassers in farblosen, langen, gestreiften, vier- und sechsseitigen Säulen, welche sich, wie auch das nur eingetrocknete Chlorcalcium in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung auflösen, und beim Erhitzen das Wasser vollständig nur erst beim starken Glühen abgeben.

Das Chlorcalcium wird zur Darstellung des neutralen phophorsauren Kalks und des Chlorbaryums, so wie auch bei der Bereitung der Weinsäure und des Salmiaks benutzt; ausserdem verwendet man es auch bei pharmaceutischen und rein chemischen Arbeiten zur Entwässerung verschiedener Flüssigkeiten, der Gasarten und selbst auch anscheinend trockner Substanzen, ferner zur Erhöhung des Siedpunktes im Wasserbad, das krystallisirte zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade (3 Th. krystallisirten Chlorcalciums mit 3 Th. Schnees vermengt verursachen ein Fallen des mit der Kugel hineingetauchten Thermometers auf — 45° C.); das unreine Chlorcalcium, wie es häufig in Fabriken abfällt, dient zur Fixirung des Ammoniaks in dem Dünger.

Calcium und Schwefel.

Das Calcium kann sich mit dem Schwefel in drei Verhältnissen verbinden und ein Einfach-, ein Dreifach- und ein Fünffach-Schwefelcalcium (CaS, CaS_3 und CaS_5) bilden. Diese Verbindungen werden aber nur mittelbar dargestellt.

Calciumsulphür.

Sulphuretum Calcii . $CaS = 36{,}0$.

Diese Verbindung wird beim Glühen des schwefelsauren Kalks in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas oder analog dem Schwefelbaryum und Schwefelstrontium durch Glühen desselben Salzes mit Kohle erzeugt und stellt eine röthlichweisse, nach der Insolation im Finstern phosphorescirende, nach faulen Eiern und alkalisch schmeckende, pulverige Masse dar, ist in 500 Theilen kochenden Wassers löslich und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Es dient zur Darstellung der Hahnemann'schen Weinprobe und zu Bädern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0480-7

Calciumsulphid.

Sulphidum Calcii . $CaS_3 = 68{,}0$.

Diese Schwefelungsstufe bildet sich beim Glühen des Kalks mit Schwefel und ist dann mit schwefelsaurem Kalk vermischt, in welcher Form es die Kalkschwefelleber, *Calcaria sulphurata* oder *Hepar sulphuris calcareum* der Oestreich. und anderer Pharmakopöen darstellt.

Man gewinnt dieses Präparat nach der Oestreich. Pharmakopöe dadurch, dass man gleiche Theile gepulverten Aetzkalks und Schwefels innigst vermengt in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel anfangs gelinde erhitzt und dann $^1/_4$ Stunde hindurch heftig glüht; nach dem Erkalten wird der Inhalt schnell gepulvert und in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Statt des Aetzkalkes kann auch gepulverter Marmor, aber dann in doppelter Menge verwendet werden.

Beim Glühen von 4 Antheilen Aetzkalks mit 10 Antheilen Schwefels werden 3 Anth. des ersteren bestimmt, ihren Sauerstoff an 1 Anth. Schwefels zu Schwefelsäure abzugeben, die sich mit dem unzersetzten 1 Anth. Kalks zu schwefelsaurem Kalk, dagegen die übrigen 9 Antheile Schwefels mit den 3 Anth. reducirten Calciums zu Dreifach-Schwefelcalcium verbinden;

$$4\,CaO + 10\,S = CaO, SO_3 + 3\,CaS_3.$$

Dieser Erfolg wird jedoch nicht erzielt, wenn man nach der Vorschrift der Pharmakopöe arbeitet, indem hier auf 14 Anth. Kalks nur 25 Anth. Schwefels, also $2^1/_2$ Anth. zu wenig vorgeschrieben sind, so dass, wenn durch Verdampfung und Verbrennug kein Schwefelverlust stattfindet, ein etwa Ca_3S_7 entsprechendes Sulphid entsteht. Wird statt des Aetzkalks kohlensaurer Kalk verarbeitet, so ist der Erfolg derselbe, nur dass dann 4 Anth. Kohlensäure entweichen und dadurch ein bedeutendes Schäumen veranlasst wird.

Das so bereitete Dreifach-Schwefelcalcium ist ein gelbliches Pulver, welches im Geschmack und in der Löslichkeit sich wie das Einfach-Schwefelcalcium verhält.

Das Präparat wird sowohl innerlich, als auch äusserlich und dann besonders zu Bädern verwendet; mit einem Zusatz von Schwefelantimon bereitet oder damit erhitzt war es früherhin als *Calcaria sulphurato-stibiata* in Gebrauch; dieses Präparat wird zweckmässiger auf die Weise bereitet, dass man 3 Th. gebrannten Kalks und 1 Th. Goldschwefels mit 24 Th. Wassers unter stetem Umrühren eindampft, wobei auf Kosten eines Theiles Schwefels aus dem Goldschwefel eine Schwefelung des Kalks stattfindet. Das Dreifach-Schwefelcalcium mit Wasser zu einem Brei angerührt und diesen auf die Haare gestrichen, erweicht dieselben so, dass sie sich mit einem stumpfen Messer abschaben lassen.

Calciumsupersulphid.

Supersulphidum Calcii . $CaS_5 = 100{,}0$.

Beim Kochen des Einfach- oder Dreifach-Schwefelcalciums mit Wasser und Schwefel werden noch 4 oder 2 Antheile des letzteren zu Fünffach-Schwefelcalcium aufgenommen und dieses mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0481-3

gelblicher Farbe in Lösung übergeführt. Dieses Fünffach-Schwefelcalcium entsteht aber auch neben unterschwefligsaurem Kalk beim Kochen von Kalkhydrat mit Wasser und vielem Schwefel. Diese Lösung wird durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von höchst fein zertheiltem Schwefel und Bildung eines Kalksalzes oder eines Haloidsalzes zersetzt und in den pharmaceutischen Laboratorien überhaupt nur zur Gewinnung der Schwefelmilch dargestellt. Da wir bereits bei diesem Artikel (s. S. 275 ff.) die Entstehung des Fünffach-Schwefelcalciums und die Abscheidung des Schwefels daraus erörtert haben, so müssen wir darauf verweisen.

Calcium und andere Elemente.

Von den Verbindungen des Calciums mit den übrigen nicht metallischen Grundstoffen sind nur die beiden folgenden zu erwähnen.

Fluorcalcium (CaF) findet sich nicht allein in geringen Mengen in verschiedenen Mineralien, im Pflanzen- und Thierreich, namentlich in dem Schmelz der Zähne und in den Knochen (wesshalb diese beim Erwärmen mit Schwefelsäure etwas Fluorwasserstoffsäure ausgeben), sondern auch rein oder fast ganz rein in einem ziemlich häufig vorkommenden Mineral, im Flussspath; dieser kommt in durchsichtigen oder durchscheinenden, farblosen, gelblichgrünen, veilchenblauen oder grauen Oktaëdern und Würfeln, auch in derben und erdigen Massen vor, verknistert beim Erhitzen und erhält dabei die Eigenschaft, im Dunkeln zu phosphoresciren (eine Art Flussspath, der Chlorophan, phosphorescirt, ohne zuvor geglüht zu sein, nach dem Auffallen der Sonnenstrahlen), schmilzt beim starken Glühen zu einem undurchsichtigen Glas und wird durch Schwefelsäure unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Der Flussspath wird beim Ausschmelzen der Eisen- und Kupfererze als flussbeförderndes Mittel (daher auch und wegen der spathigen Beschaffenheit seine Bezeichnung gebildet worden ist), und mit Gyps und Schwerspath verschmolzen zum Emailiren eiserner Geschirre und zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure benutzt. Grosse reine Stücke werden zu Vasen und dergl. verarbeitet; auch wurden sie früherhin pharmaceutisch als Edelsteine benutzt.

Phosphorcalcium bildet sich beim Eintragen von Phosphor auf schwach glühenden Aetzkalk, indem dieser zum Theil seines Sauerstoffes beraubt wird, der mit einem Theil Phosphor Phosphorsäure und diese mit dem unzersetzten Kalk phosphorsauren Kalk bildet; in diesem Gemenge ist es schwarz oder rothbraun und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches, in salzsäurehaltigem Wasser nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Sodametall oder Natrium.

Natronium s. Sodium . Na = 23,0 oder 287,50.

Dieses Metall findet sich in der grössten Menge mit Chlor, selten auch mit Brom und Iod verbunden, ferner oxydirt und an Säuren gebunden in allen drei Naturreichen, besonders aber im Mineralreich. Es wird wie das Kalium durch Zersetzung des dampfförmigen Oxydes mit metallischem Eisen oder durch Behand-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0482-8

lung des kohlensauren Salzes mit Kohle in sehr hoher Temperatur isolirt.

Die Gewinnung des Natriums geschieht ganz auf dieselbe Weise und in denselben Vorrichtungen wie die des Kaliums und wird desshalb in dieser Beziehung darauf verwiesen.

Das Natrium ist silberweiss, stark glänzend, von 0,972 spec. Gew., bei -20° ziemlich hart, bei 0° noch dehnbar und bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, wird bei 50° weich und schmilzt bei 90°, ist bei der Rothglühhitze in farblosen Dämpfen flüchtig und leitet gut die Wärme und Elektricität.

Es hat nur in wissenschaftlicher Beziehung Interesse und wird wie das Kalium zur Gewinnung des Calciums, Strontiums, Baryums und Alumiums und anderer ähnlicher Metalle benutzt.

Natrium und Sauerstoff.

Wenn das Natrium in verschlossenen Gefässen mit wenig atmosphärischer Luft in Berührung ist, so überzieht es sich mit einer grauen Haut von Natriumsuboxyd (Na_2O); an freier Luft bedeckt es sich langsam mit und beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit gelber leuchtender Flamme rasch zu Natriumoxyd (NaO), was auch beim Befeuchten des Metalles mit sehr wenig Wasser entsteht; mit mehr Wasser verschwindet es unter heftiger Bewegung und Erhitzung und unter Entwicklung von Wasserstoffgas gewöhnlich ohne, mitunter aber auch mit Lichtentwicklung, indem sich das entstehende Natriumoxydhydrat (NaO, HO) sogleich im Wasser löst. (Wegen dieser so ungemein leichten Oxydirbarkeit des Natriums kann es nicht in Luft enthaltenden Gefässen oder unter Wasser und anderen sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten, sondern muss unter sauerstofffreien Oelen, z. B. unter rectificirtem und über Chlorcalcium entwässertem Steinöl, aufbewahrt werden.) Auch kann unter gewissen Umständen ein Natriumsuperoxyd (NaO_2) erzeugt werden.

Natriumoxyd.

Natronium oxydatum . $NaO = 31{,}0$.

Das Natriumoxyd, welches gewöhnlich kurzweg Natron, *Natrum*, genannt wird, kann als solches nur durch Oxydation des Metalles an trockner Luft erhalten werden und stellt eine graue, erst bei starker Rothglühhitze schmelzbare, nur schwierig flüchtige, geruchlose Masse dar, welche beim Befeuchten mit Wasser unter bis zum Schmelzen gesteigerter Erhitzung in Natriumoxydhydrat (NaO, HO) verwandelt wird. Nur diese Verbindung wird als *Natrum hydricum s. causticum* oder in Wasser

gelöst als *Liquor Natri hydrici s. caustici*, Natronhydrat oder Aetznatron und Natronhydratflüssigkeit oder Aetznatronlauge, pharmaceutisch verwendet.

Die Preuss. Pharmakopöe bezieht sich bei der Vorschrift zur Bereitung der Aetznatronlauge in Betreff der Ausführung auf das für die Bereitung der Aetzkalilauge angegebene Verfahren und schreibt nur vor, vier Pfund rohen kohlensauren Natrons mit einem Pfund frisch gebrannten Kalks und zwanzig Pfund gemeinen Wassers zu zersetzen und die erhaltene Lauge von derselben Beschaffenheit wie die Aetzkalilauge, also von 1,335 bis 1,34 spec. Gew. herzustellen. Wir verweisen ebenfalls auf die Erörterungen, die sich auf die Bereitung der Kalklauge beziehen, und wollen nur bemerken, dass es viel leichter ist, eine reine Aetznatronlauge zu gewinnen, als eine reine Aetzkalilauge, indem das in Verwendung kommende kohlensaure Natron durch Umkrystallisiren so gereinigt werden kann, dass auch die Spuren von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, welche in dem käuflichen Salz enthalten sind, entfernt werden, also auch die aus ihm bereitete Natronlauge frei davon ist und durchaus keine fremden Stoffe enthält, wenn die Operation ihrer Bereitung richtig ausgeführt worden ist. Durch rasches Eindampfen der Lauge in einem eisernen, zuletzt aber in einem silbernen Gefäss, Eintrocknen der Salzmasse unter stetem Umrühren, Erhitzen des Rückstandes bis zum ruhigen Fluss und Ausgiessen auf eine erwärmte reine Steinplatte erhält man das Natronhydrat, *Natrum hydricum*, das noch warm in Stücke zerschlagen und rasch in ein vollkommen trocknes, gut zu verschliessendes Glas gebracht werden muss. Gelegentlich bei der Bereitung der Mandelölseife giebt die Oestreich. Pharmakopöe eine Vorschrift zur Darstellung der Natronlauge. Wird wie Kalihydrat geprüft.

Das Natronhydrat stellt eine weisse, undurchsichtige, spröde Masse von faserigem Bruch und 2,0 spec. Gewicht dar, schmilzt vor dem Rothglühen und ist in der Rothglühhitze flüchtig, hat einen sehr scharfen, ätzenden Laugengeschmack, wirkt auf thierische Stoffe zerstörend, zieht an der Luft Kohlensäure an und zerfällt dabei endlich zu kohlensaurem Natron, färbt rothes Lackmus blau und Curcumä braun, löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser, ist auch in starkem Weingeist löslich, und krystallisirt aus der concentrirten wässerigen, gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützten Lösung in farblosen, durchsichtigen, leicht schmelzbaren, vierseitigen Tafeln. Die wässerige Lösung des Aetznatrons hat denselben Geschmack und gleiche Wirkungen auf thierische Stoffe, fühlt sich wegen letzterer Eigenschaft fettig und schlüpfrig an, bildet mit den Fett-, Oel-, Wachs- und Harzarten Seifen und ist ein Lösungsmittel für Schwefel und mehrere Schwefelmetalle, für Kieselerde, Alaunerde und einige Oxyde der schweren Metalle.

Das Natronhydrat sowohl, wie auch seine wässrige Lösung kann in denselben Fällen wie das Kalihydrat und dessen Lösung medicinisch und zur Fällung der verschiedenen Metalloxyde verwendet werden und eignet sich hierzu weit besser als Kalihydrat, da es reiner und billiger dargestellt werden kann und zugleich weit wirksamer, d. h. nicht so viel zur vollständigen Fällung eines Metallsalzes erforderlich ist, denn 100 Theile Natronhydrats bewir-

ken so viel wie 165 Th. reinen Kalihydrats. In der Technik sind diese Vortheile längst in Erwägung gezogen und man verwendet hier meist Natronlauge, wo man früher Kalilauge benutzte, in der pharmaceutischen Praxis aber ist man bis jetzt noch beim Alten geblieben und die Bearbeiter der Pharmakopöen haben fast durchgehends die Anwendung des Kalihydrats beibehalten.

Natriumoxyd und Sauerstoffsalze.

Das Natron hat nächst dem Kali fast durchgehends die grösste Affinität zu den Sauerstoffsäuren und entzieht diese den innigsten Verbindungen, damit die Natronsalze, *Salia natrica*, bildend. Diese sind bei farbloser Säure farblos und mit Ausnahme eines einzigen leicht in Wasser löslich, meist und zwar gewöhnlich mit vielen Wasserantheilen krystallisirbar, verwittern aber auch durch Verlust des Krystallwassers an trockener Luft und bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, schmelzen meist beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, sind bei unorganischen Säuren feuerbeständig, färben die Löthrohrflammen gelb, wirken nicht auf das durch Nickeloxyd gelb gefärbte Boraxglas und geben in ihren wässerigen Lösungen nur mit antimonsaurem Kali einen flockigen Niederschlag, der sehr bald in quadratische Prismen übergeht.

Salpetersaures Natron.

Natrum nitricum. $NaO, NO_5 = 85{,}0$.

Dieses Salz wird wegen der besonderen Form seiner Krystalle und wegen der Basis und Säure auch Würfelsalpeter oder Natronsalpeter, *Nitrum cubicum s. natricum*, und wegen seines Vorkommens an der Küste von Chile Südseesalpeter oder Chilesalpeter, *Nitrum chilense*, genannt. Es findet sich in Spanien und Indien, aber in den mächtigsten Lagern in Chile und Peru, von wo es in grossen Quantitäten ausgeführt wird. Die Preuss. Pharmakopöe führt diesen Chilesalpeter als *Natrum nitricum crudum* auf und verordnet, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe, ihn für den medicinischen Gebrauch durch Umkrystallisiren zu reinigen und als *Natrum nitricum depuratum* aufzubewahren. Früherhin wurde das reine Salz durch Sättigung einer kohlensauren Natronlösung mit Salpetersäure dargestellt.

Der Chilesalpeter enthält im günstigsten Fall nur etwa 94% salpetersauren Natrons; die übrigen 6% bestehen in erdigen Beimengungen, je 2% Wasser und Kochsalz und ausserdem in schwefelsaurem und salpetersaurem Kali und salpetersaurer Magnesia. Für technische Zwecke ist er in den meisten Fällen hinreichend rein, zum medicinischen Gebrauch muss er hingegen gereinigt werden. Man löst ihn nur in der hinreichenden Menge kochenden destillirten Wassers, seiht die kochend heisse Lösung durch ein Papierfilter nach einem erwärmten Glas- oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0485-5

Porzellangefäss und rührt sie hier bis zum vollständigen Erkalten um; der gebildete klein krystallinische Bodensatz wird auf einen mit Baumwolle lose verstopften Glas- oder Porzellantrichter gebracht, mit einem passenden Stück Filtrirpapier belegt und dieses mit etwas destillirtem Wasser oder einer Lösung von reinem salpetersaurem Natron begossen, welche Flüssigkeiten beim Sickern durch das krystallinische Pulver die anhängende Mutterlauge wegspülen, worauf der Inhalt des Trichters auf einem Teller ausgebreitet unter öfterem Umrühren getrocknet wird.

Will man gehörig ausgebildete Krystalle haben, was aber für den pharmaceutischen Gebrauch gar nicht zweckmässig ist, da die Krystalle doch bei der Dispensation zerrieben werden müssen, so überlässt man die filtrirte Lösung der ruhigen Abkühlung in einer Porzellanschale, deren Rand aber mit Fett bestrichen ist, indem durch die entstehende Krystallmasse die Flüssigkeit zwischen dieser und der Wand der Porzellanschale in die Höhe steigt und immer wieder eine Krystallwand bildet, so dass endlich diese sich bis an und über den Rand hebt und in Folge der weiteren Flächenanziehung die Flüssigkeit aussen abläuft; durch das Bestreichen des Randes mit Fett wird jedoch dieser Uebelstand verhindert.

Die Prüfung des salpetersauren Natrons geschieht auf Kalisalze in der concentrirten Lösung durch Weinsäure, Platinchlorid oder schwefelsaure Alaunerde, in der mehr verdünnten Lösung auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Chloralkalimetalle durch salpetersaures Silberoxyd, auf Kalk durch oxalsaures Kali und auf Magnesia in der auf Kalk geprüften und beim Vorhandensein desselben vollständig ausgefällten und filtrirten Probe durch basisches phosphorsaures Ammoniak. Findet sich irgend eine dieser Beimengungen in dem gereinigten Salz vor, so muss es nochmals umkrystallisirt werden.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in wasserfreien, stumpfen, das Licht stark brechenden Rhomboëdern, die an der Luft etwas feucht werden und sich in 3 Theilen kalten, und nahe $^1/_2$ Theil kochenden Wassers lösen, hat einen salzigen, etwas scharfen Geschmack mit gleichzeitigem Gefühl von Kälte und verpufft mit brennbaren Körpern erhitzt langsam und unter Entwicklung einer pomeranzengelben Flamme.

Das salpetersaure Natron wird nicht häufig als ein innerliches Heilmittel benutzt; seine Hauptverwendung hat es zur Gewinnung von Salpetersäure und schwefelsaurem Natron durch Schwefelsäure, von kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali durch kohlensaures Kali, als Düngmaterial, zum Einpökeln des Fleisches und in der Feuerwerkerei; es kann jedoch nicht zur Fabrikation von Schiesspulver benutzt werden, da ein damit bereitetes nur langsam abbrennt und an der Luft feucht wird.

Kohlensaures Natron.

Natrum carbonicum. $NaO, CO_2, 10\,HO = 143{,}0$.

Dieses Salz heisst wegen seines Vorkommens in der Soda und im Mineralreich, so wie der alkalischen Eigenschaften halber Sodasalz oder mineralisches Laugensalz, *Sal Sodae*, *Alkali minerale*; es findet sich häufig als Ausblühung an der Erdoberfläche in Ungarn, Böhmen, Italien, Aegypten, Ostindien und Amerika, auch gelöst in einigen Seen Asiens und Afrikas und

in geringerer Menge in mehreren Mineralwässern, erzeugt sich oft durch die Einwirkungen des Kalkmörtels an natronhaltigen Gesteinen und Mauerwerk als weisse Ausblühung (Mauerfrass oder falscher Mauersalpeter) und findet sich in der Asche vieler Pflanzen, besonders aber in der der Seestrandgewächse und der Salzpflanzen. Künstlich wird es erzeugt durch Einwirkung von kohlensaurem Kalk und Kohle auf schwefelsaures Natron in hoher Temperatur oder durch Zersetzung des salpetersauren Natrons mit kohlensaurem Kali und kommt als Soda, *Sal Sodae crudum* oder *Natrum carbonicum crudum* in den Handel, dessen Verwendung von der Preuss. Pharmakopöe für manche Fälle gestattet wird.

Die Soda wurde bis zu Anfang unseres Jahrhunderts nur aus der Asche der Seestrand- und Salzgewächse gewonnen. Diese Pflanzen wurden für diesen Zweck besonders eingeäschert und die erhaltene Asche als Barillasoda, Salicorsoda, Blanquettesoda, Kelpsoda und Varecsoda entweder in den Handel gebracht oder sogleich durch Ausziehen mit Wasser, Verdampfen der Lauge und Umkrystallisiren auf kohlensaures Natron verarbeitet. Da jedoch in diesen Aschen nur geringe Mengen Soda enthalten sind, so war die Ausbeute niedrig und das Product hatte einen hohen Preis, so dass es nur für wenige Fälle mit der Pottasche concurriren konnte, welche ausserdem in den früheren Zeiten einen verhältnissmässig billigen Preis hatte.

In der neuern Zeit hat man aber das kohlensaure Natron billig zubereiten gelernt und es kommt jetzt nur noch künstlich erzeugte Soda zu sehr niedrigen Preisen in den Handel. Unter den verschiedenen Methoden, die zur Erzeugung des kohlensauren Natrons vorgeschlagen und ausgeführt worden sind, hat sich die aus Glaubersalz als die billigste bewährt und kommt fast durchgehends in den Fabriken zur Ausführung. Das aus den Mutterlaugen der Salinen durch Krystallisiren gewonnene, aus dem Pfannenstein durch Wasser ausgezogene oder das aus Kochsalz durch Schwefelsäure erzeugte schwefelsaure Natron wird im wasserfreien Zustand mit 110% feingepulverten natürlichen kohlensauren Kalks und 55% Kohlenkleie (Abfall von Holz-, Stein- oder Braunkohlen) in besonderen Oefen unter Umrühren so lange einem Flammenfeuer ausgesetzt, bis es ruhig fliesst. Hierbei findet im Anfang die Umänderung des Glaubersalzes in Schwefelnatrium statt, indem die vorhandene Kohle den Sauerstoff der Basis und der Säure zu Kohlenoxyd anzieht;

$$Na\,O, So_3 + 4C = Na\,S + 4\,CO.$$

Das Kohlenoxyd entweicht und verbrennt und verursacht das Hervorbrechen langer, bläulichweisser Flammen aus dem glühenden teigigen Gemische. Das gebildete Schwefelnatrium tritt nun mit dem gleichzeitig durch die Kohle entkohlensäuerten Kalk in Wechselwirkung; es entlässt den Schwefel an einen Theil Kalks zu Schwefelcalcium, welcher sich mit unzersetztem Kalk zu Calciumoxysulphür verbindet, während der Sauerstoff des in Schwefelcalcium verwandelten Kalks an das Natrium tritt und Aetznatron erzeugt.

$$2\,Na\,S + 3\,Ca\,O = (Ca\,O, 2\,CaS) + 2\,Na\,O.$$

Durch das Ueberstreichen der durch die Verbrennung des Heizmateriales und des Kohlenoxydes erzeugten Kohlensäure wird aber der grösste Theil des Natrons in kohlensaures Natron verwandelt. Die geglühte Masse ist nun ein Gemenge von ätzendem und kohlensaurem Natron, unverbrannter Kohle, unzersetztem Glaubersalz, anderen Substanzen und Calciumoxysulphür und kann mit Wasser ausgezogen werden, ohne dass das reine oder kohlensaure Natron wie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0487-7

der mit dem kalkhaltigen Calciumsulphür in Wechselwirkung tritt, was bei reinem Calciumsulphür der Fall sein würde. Die geglühete Masse wird nun in der Weise ausgelaugt, dass die Lösung von einer Quantität zur Ausziehung einer zweiten, dritten u. s. w. dient, bis sie sudwürdig geworden ist, d. h. beim Verdampfen nicht zu viel Heizmaterial beansprucht. Die eingedampfte Lauge wird nun entweder der Krystallisation überlassen, wobei krystallisirte Soda, *Soda crystallisata* und in der Mutterlauge eine Lösung von dieser mit ätzendem Natron und den übrigen salzigen Beimischungen erhalten wird, oder bis zur Trockne verdunstet und die trockne Salzmasse noch im Flammenfeuer erhitzt, wobei der Rest von Aetznatron in kohlensaures Natron verwandelt wird. Die so erhaltene calcinirte Soda, *Soda calcinata*, enthält zwar alle Beimengungen, ist aber insofern für den Handel geeigneter, weil sie 80 bis 85% kohlensauren Natrons, das reinste krystallisirte Salz aber wegen der grossen Menge Krystallwassers nur etwa 37% davon enthält.

Die krystallisirte Soda kommt jetzt zum Theil so rein in den Handel, dass die Oestreich. Pharmakopöe die Verwendung derselben als *Natrum carbonicum crystallisatum* gestattet, insofern nur Spuren von Kochsalz und Glaubersalz vorhanden sind. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet aber für den innerlichen Gebrauch des kohlensauren Natrons und dessen Verwendung zu verschiedenen pharmaceutischen Zwecken *Natrum carbonicum depuratum*, indem man das rohe kohlensaure Natron in der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers beim Sieden auflöst, die kochend heisse Lösung durch ein Filtrir seiht und das Filtrat der Krystallisation überlässt. Die gebildeten Krystalle spült man mit etwas Wasser ab und verdampft das Waschwasser mit der Mutterlauge nochmals zur Krystallisation. Die letzte Mutterlauge enthält das Glaubersalz und Kochsalz mit vielem kohlensaurem Natron und kann desshalb zur Fällung da verwendet werden, wo diese Salze ohne Einfluss auf das Product sind. (Ueber die Gewinnung der Soda aus salpetersaurem Natron durch kohlensaures Kali vergl. unten bei salpetersaurem Kali.)

Ein chemisch-reines kohlensaures Natron kann man sich zur Winterszeit für den ganzen Jahresbedarf darstellen, wenn man bereits durch Krystallisation gereinigte Soda in der doppelten Menge Wassers gelöst einer Temperatur von — 8° C. aussetzt, bis die Lösung gefroren ist, und dann bei + 10° aufthauen lässt, wobei das etwa vorhandene Glaubersalz und Kochsalz gänzlich in das Wasser übergehen und die zurückbleibenden Krystalle des kohlensauren Natrons nur durch Spülen mit etwas kaltem Wasser von der anhängenden Lauge gereinigt werden.

Die Prüfung der gereinigten Soda geschieht in der mit reiner Salpetersäure übersättigten Lösung auf Glaubersalz durch Chlorbaryum, auf Kochsalz durch salpetersaures Silberoxyd; das rohe kohlensaure Natron wird auf einen Gehalt von unterschwefligsaurem Natron (aus Schwefelnatrium durch den Einfluss der atmophärischen Luft entstehend) durch salpetersaures Quecksilberoxydul an dem entstehenden schwarzen Niederschlag und auf seinen Gehalt an reinem kohlensaurem Natron dadurch geprüft, dass man eine gewogene und in Wasser gelöste Quantität in ein geräumiges Gefäss giebt, dieses nebst einem anderen, eine zur Zersetzung des kohlensauren Natrons mehr als hinreichende Quantität Salzsäure enthaltenden Glas auf einer genauen Tarirwage abwiegt, dann vorsichtig die Natronlösung mit der Salzsäure übersättigt und nach dem Entweichen der Kohlensäure den Gewichtsverlust beider Gefässe zusammen bestimmt. Er zeigt die Menge der entwichenen Kohlensäure an und 100 Th. dieser entsprechen 241 Th. wasserfreien kohlensauren Natrons. Es darf natürlich hierbei kein kohlensaures Kali ins Spiel kommen und die Soda kein anderes kohlensaures Salz, von den sie jedoch durch Lösen und Filtriren befreit werden kann, enthalten (vergl. jedoch bei unterschwefligsaurem Natron). Auf diese Weise lässt sich auch in dem sonst reinen krystallisirten kohlensauren Natron die Menge des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0488-2

wasserfreien Salzes bestimmen, was für die pharmaceutische Praxis nicht unwichtig ist, da das Salz (vergl. unten) mit veränderlichen Wassermengen krystallisiren kann. Nimmt man für den einen oder den andern Fall ein Loth festen Salzes in Untersuchung, so kann man bei dünnen Gläsern auf einer Recepturwage, die bei einer Belastung von 8—12 Loth noch deutlicher Ausschlag von einem Gran giebt, ziemlich genau die Menge des kohlensauren Natrons in der calcinirten oder krystallisirten Soda bestimmen. Ein Loth (240 Gran) des reinen krystallisirten Salzes darf nicht mehr als etwas über 36 Gran Kohlensäure verlieren; ist der Verlust grösser, so ist es ein wasserärmeres Salz.

Das kohlensaure Natron krystallisirt unter den gewöhnlichen Umständen mit 10 Antheilen Wassers in farblosen, durchsichtigen; schiefen rhombischen Säulen und stellt in dieser Form das Präparat der Officinen dar; es hat einen laugenhaften Geschmack, reagirt stark alkalisch, löst sich in 2 Th. kalten und 1 Th. kochenden Wassers, nicht in Weingeist, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verwittert an trockner Luft zu einem weissen Pulver.

Zum *Natrium carbonicum siccum* wird nach der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe eine beliebige Menge gröblich zerstückelten gereinigten kohlensauren Natrons an einem mildwarmen Ort der trocknen Luft ausgesetzt, bis es zu einem vollkommen trocknen Pulver zerfallen ist, welches durch ein Sieb geschlagen und in gut verschlossenen Gläsern an einem trocknen Ort aufbewahrt wird. Man breitet das krystallisirte Salz am zweckmässigsten auf Filtrirpapier, das auf einem Spansieb liegt, aus, und bedeckt es, da die Verwittrung längere Zeit dauert, zum Schutz gegen Staub mit Filtrirpapier und bringt es im Sommer auf den Boden, im Winter in die Höhe einer geheizten Stube, wo man es sich bis zum vollständigen Zerfallen überlässt. Der Trockenofen eignet sich nicht dazu, weil bei einer etwas zu hohen Temperatur das Salz in seinem Krystallwasser schmilzt und dann nur sehr langsam verwittert.

Das kohlensaure Natron mit gewöhnlichem Gehalt an Krystallwasser giebt, wenn es bis zum Schmelzen erhitzt und der flüssige Theil desselben abgegossen worden ist, beim Verdampfen und Krystallisiren wasserärmere, schwer oder gar nicht verwitternde, rechtwinklige vierseitige Säulen ($NaO, CO_2\ 7\frac{1}{2}\ HO$). Wird eine sehr concentrirte Lösung des kohlensauren Natrons bei $+30^\circ$ C. der Krystallisation überlassen, so entstehen noch wasserärmere ($NaO, CO_2, 5\ HO$) vierseitige Tafeln.

Das krystallisirte und verwitterte kohlensaure Natron werden als innerliche Heilmittel benutzt; pharmaceutisch dient ersteres zur Darstellung anderer Natronsalze und des Aetznatrons, so wie auch anderer Präparate, technisch und dann meist das rohe Salz zur Fabrikation von Glas und Seife, zum Bleichen, in der Färberei und Kattundruckerei und überhaupt da, wo man früher Pottasche benutzte.

Doppelt-kohlensaures Natron.

Natrum bicarbonicum. $NaO, HO, 2\ CO_2 = 84{,}0$.

Durch Einwirkung von Kohlensäure auf kohlensaures Natron nimmt dieses sowohl im festen, wie im gelösten Zustand noch so

viel Kohlensäure auf, als es bereits enthält, und verwandelt sich in doppelt- oder saures kohlensaures Natron. Dieses Salz wird jetzt fabrikmässig dargestellt und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe, welche letztere es als *Natrum carbonicum acidulum* aufführt, gestatten die Verwendung des in Fabriken dargestellten Salzes, sobald es frei von Metallen, einfach kohlensaurem und schwefelsaurem Natron und Kochsalz ist.

Man verfährt bei der Darstellung des doppelt-kohlensauren Natrons verschieden, indem man entweder das krystallisirte kohlensaure Natron oder dessen Lösung mit Kohlensäure in Berührung bringt; die Kohlensäure gewinnt man als Nebenproduct bei der Gährung des Weinmostes oder des Branntweingutes in einem Fass und leitet sie zuvor durch Wasser oder wässerigen Weingeist, um sie von riechenden und schmeckenden Stoffen zu reinigen. Wendet man trockenes kohlensaures Natron an, so breitet man dieses auf einem weiten Porzellandurchschlag, welcher in einem weiteren Steingefäss ohngefähr in der Mitte eingesetzt ist, aus, bedeckt letzteres mit einem ziemlich dicht passenden durchbohrten Deckel und leitet die gewaschene Kohlensäure durch in die Bohröffnungen eingesetzte Gasleitungsröhren unmittelbar auf das kohlensaure Natron. Dieses bedeckt sich alsbald mit einer Schicht von trocknem doppelt-kohlensaurem Natron, während das hierbei abgeschiedene Krystallwasser des einfach kohlensauren Natrons die ihm zunächst liegenden Theile desselben selbst löst, die Lösung abläuft und dadurch das Salz poröser wird, neue Oberflächen der Kohlensäure darbietet und sich so nach und nach der auf dem Durchschlag liegen bleibende Theil des Salzes vollständig mit Kohlensäure sättigt. Die ablaufende Salzlösung selbst ist sehr concentrirt und bedeckt sich bei fortgesetztem Einströmen der Kohlensäure ebenfalls mit doppelt-kohlensaurem Natron, das wegen seiner Schwerlöslichkeit ungelöst bleibt, bei Anhäufung zu Boden sinkt und eine neue Fläche von kohlensaurer Natronlösung der Einwirkung der Kohlensäure aussetzt, bis endlich das ganze gegebene Salz vollkommen mit Kohlensäure gesättigt ist. Will man nicht mit einer Lösung des einfach kohlensauren Natrons zu thun haben und die Sättigung desselben in Holzgefässen vornehmen, so vermischt man 1 Th. krystallisirten gepulverten und 3 Th. zerfallenen kohlensauren Natrons mit einander, bringt das Gemenge flach ausgebreitet auf Porzellanschalen und hängt oder stellt diese in verschiedener Höhe in einem bedeckten Fass auf, durch dessen Deckel die Gasleitungsröhren eingesetzt sind. Hier sättigt sich das trocken bleibende Salz ebenfalls vollständig mit Kohlensäure.

Wird eine Lösung des kohlensauren Natrons mit Kohlensäure gesättigt so muss diese ebenfalls concentrirt und die Kohlensäure einleitende Röhre so weit sein, dass sie nicht durch das an ihrer Oeffnung sich abscheidende doppelt-kohlensaure Natron verschlossen wird. Diese Röhre lässt man nur etwa $^1/_4$ in die Salzlösung tauchen und fährt mit der Zuführung der Kohlensäure so lange fort, bis sich auf der Oberfläche der Lösung keine Krystallhaut mehr bildet, die während der Bildung alsbald zu Boden sinkt. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Salz wird mit wenig Wasser abgespült, bis das ablaufende nicht mehr alkalisch reagirt, und dann an der Luft getrocknet.

Die Prüfung des doppelt-kohlensauren Natrons auf seine vollständige Sättigung mit Kohlensäure ist schwierig, denn die gewöhnlich angegebenen Mittel, die Reaction auf Curcumäpapier oder rothes Lackmuspapier, die Nichtfällbarkeit einer schwefelsauren Magnesialösung und die Weissfällung des Quecksilberchlorides sind täuschend, da das Salz bei der gehörigen Sättigung doch noch, wenigstens nach kurzer Zeit das Curcumäpapier bräunt und rothes Lackmuspapier blau färbt, einfach-kohlensaures Natron in verdünnten und gemisch-

ten Lösungen des einfach- und doppelt-sauren Salzes in der der schwefelsauren Magnesia ebenfalls keine Fällung verursachen und der in doppelt-kohlensaurer Natronlösung durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag wie der in der einfach-sauren Lösung sogleich braun erscheinende bald braun wird. Wir haben als das sicherste Mittel zur Nachweisung der Sättigung, überhaupt der quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in dem doppelt-sauren Salz die vollkommen neutrale schwefelsaure Manganoxydullösung erprobt, die beim Vermischen mit der Lösung jenes Salzes so viel Kohlensäure entweichen lässt, als mehr zur Bildung des einfach-kohlensauren Natrons erforderlich ist. Da nun aber in dem doppelt-sauren Salz genau die doppelte Menge Kohlensäure mit dem Natron verbunden sein soll und das entstehende unlösliche kohlensaure Manganoxydul nur die Menge der zur Bildung des einfach-kohlensauren Natrons nöthige Kohlensäre aufnimmt, so muss, wenn das zu untersuchende doppelt-saure Salz wirklich mit Kohlensäure gesättigt ist, das gebildete kohlensaure Manganoxydul mit Salzsäure vermischt genau so viel Kohlensäure ausgeben, als die schwefelsaure Manganoxydullösung Kohlensäure aus dem doppelt-kohlensauren Natron entwickelt hat. Will man diese Mengen dem Gewicht nach bestimmen, so löst man 100 Gran des zu untersuchenden doppelt-kohlensauren Natrons in 6 Loth Wassers, und 150 Gran (bis zum Glühen erhitzten und aus Wasser wieder krystallisirten) schwefelsauren Manganoxyduls in 3 Loth Wassers und bringt diese Flüssigkeiten, jede in einem leichten dünnen Gläschen, nebst 2 Loth in einem dritten Glas befindlicher Salzsäure auf der Wage ins Gleichgewicht. Dann setzt man zu der Natronlösung die ganze Manganlösung in kleinen Quantitäten, erwärmt das Gefäss gelinde zum Austreiben der Kohlensäure, und bestimmt nun den Gewichtsverlust (sämmtlicher drei Gläser) auf der Wage; dann wird das gebildete kohlensaure Manganoxydul sogleich in der vorhandenen Flüssigkeit mit so viel Salzsäure vermischt, bis es sich gelöst hat, und nochmals nach stattgefundener gelinder Erwärmung der Gewichtsverlust (sämmtlicher drei Gefässe) bestimmt. Ist der Verlust in beiden Fällen gleich gross, so ist das Salz vollkommen gesättigt gewesen; hat sich aber in der letzten Operation ein grösserer Gewichtsverlust herausgestellt, so ist einfach-kohlensaures Natron vorhanden. 100 Gran doppelt-kohlensaures Natron müssen in jeder der Operationen etwas über 25,5 Gran, im Ganzen also über 53 Gran verlieren. (Es leuchtet ein, dass hier kein absolutes Resultat erzielt werden kann, indem leicht beim Erwärmen Wasserdämpfe entführt werden; arbeitet man aber unter gleichen Verhältnissen, d. h. erwärmt man bei beiden Operationen die Flüssigkeit in derselben Zeit und in demselben Glas bis auf einen gewissen Punkt, am besten im Wasserbad bis auf 60—70° C., so ist auch der Wasserverlust in beiden Fällen als gleich zu betrachten und die Menge desselben ändert die Kohlensäureverhältnisse nicht ab.)

Das doppelt-kohlensaure Natron stellt gewöhnlich krystallinische Krusten dar und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in farblosen, geschoben vierseitigen Prismen, hat einen mild salzigen Geschmack und löst sich in 13 Th. Wassers, nicht in Weingeist; durch Glühen entlässt es das Wasser und die Hälfte Kohlensäure mit Hinterlassung von wasserfreiem einfach-kohlensaurem Natron. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung entweicht nur $^1/_4$ Kohlensäure und es krystallisirt beim Verdampfen anderthalbkohlensaures Natron ($2\,NaO + 3\,CO_2 + 4\,HO$) in vierseitigen, alkalisch reagirenden und laugenhaft schmeckenden Pyramiden, die auch natürlich als Urao in Columbien und als Trona in Aegypten vorkommen (wegen der Zersetzbarkeit der Lösung des doppelt-koh-

lensauren Natrons in der Hitze darf man die Lösung dieses Salzes und das Verdampfen niemals durch Wärme unterstützen wollen).

Man verwendet das doppelt-kohlensaure Natron innerlich medicinisch und diätetisch zu den Brausepulvern, d. h. diejenigen pulverigen Mischungen von diesem (und anderen kohlensauren) Salzen mit Säuren, die beim Vermengen oder Lösen in Wasser Kohlensäuregas entwickeln und daher immer frisch bereitet und am besten Salz und Säure für sich verabreicht werden müssen. Ausserdem wird es in grossen Massen zur Bereitung von Mineralwässern und schäumenden Getränken (vergl. bei Kohlensäure), so wie auch zur Entsäuerung und zur Schaumerregung im Weissbier benutzt. Das natürlich vorkommende anderthalb-kohlensaure Salz wird wie die Soda verwendet.

Unterchlorigsaures Natron.

Natrum subchlorosum. $NaO, ClO = 106{,}0$

Dieses Salz ist nur in der wässerigen Lösung und mit Chlornatrium und doppelt-kohlensaurem Natron vermischt als Javelli'sche Lauge bekannt.

Diese Flüssigkeit wird auf die Weise bereitet, dass man in eine mässig verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron so lange gewaschenes Chlorgas einleitet, bis ein Streifen Lackmuspapiers nicht mehr tiefer blau gefärbt, sondern augenblicklich gebleicht wird; hierbei werden 4 Antheile Natrons durch 2 Antheile Chlors so gespalten und theilweise zersetzt, dass sich 1 Anth. Chlors mit dem Sauerstoff von 1 Anth. Natrons zu Unterchlorigsäure und diese mit einem unzersetzten Anth. Natrons zu unterchlorigsaurem Natron, dagegen der zweite Antheil Chlors mit dem Natrium zu Chlornatrium und die aus den beiden Antheilen Natrons abgeschiedene Kohlensäure mit den unzersetzten beiden Antheilen einfach-kohlensauren Natrons zu doppelt-kohlensaurem Natron verbindet;

$$4(NaO + CO_2) + 2\,Cl + x\,Aq = NaCl + NaO, ClO + 2(NaO, HO, 2\,CO_2) + x\,Aq.$$

Die Javelli'sche Lauge ist eine blassgelbliche, schwach und nicht unangenehm nach Unterchlorigsäure riechende, eigenthümlich salzig schmeckende und Pflanzenfarben schnell bleichende Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit wurde früher zum Bleichen der Leinwand und Kattun wie jetzt die Chlorkalklösung verwendet und man benutzt sie auch jetzt noch zu Vertilgung von Obst- und Rostflecken aus Leinwand.

Unterschwefligsaures Natron.

Dieses Salz ist mitunter ein Bestandtheil der calcinirten Soda, und wird in deren Lösung durch den schwarzen Niederschlag erkannt, den salpetersaures Quecksilberoxydul darin bei seiner Gegenwart verursacht. Man hat es bei den alkalimetrischen Versuchen der Soda zu berücksichtigen, um nicht ein fehlerhaftes Resultat zu erhalten, und muss bei seinem Vorhandensein die abgewogene Sodaprobe zuerst mit chlorsaurem Kali erhitzen, um es in schwefelsaures Natron zu verwandeln.

Schwefligsaures Natron.

Das saure Salz, welches durch Einleiten von hinreichendem Schwefligsäuregas in kohlensaure Natronlösung gebildet wird, ist krystallisirbar und

dient als sog. Antichlor zur Beseitigung des Chlors aus den damit gebleichten Zeugen und zum Bleichen von Strohgeflechten und ähnlichen Gegenständen.

Schwefelsaures Natron.

Natrum sulphuricum. $NaO, SO_3, + 10\,HO = 161{,}0$.

Dieses Salz ist eben so bekannt als Glauber's Wundersalz oder kurzweg Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*, und findet sich natürlich mit einer Spur von kohlensaurem Natron als Thenardit, mit mehr davon und mit Chlornatrium und Chlorcalcium als natürliches Glaubersalz und mit veränderlichen Mengen von schwefelsaurer Magnesia als Reussit, ferner in Wasser gelöst als Bestandtheil vieler Mineralwässer und Soolen und auch in manchen Seen. Es wird bei so vielen chemischen Processen im Grossen als Nebenproduct gewonnen, z. B. bei der Bereitung der Salpetersäure und Salzsäure aus salpetersaurem Natron und Kochsalz durch Schwefelsäure, bei der Salmiakfabrikation, bei der Fällung der schwefelsauren Magnesia durch kohlensaures Natron, bei der Amalgamirarbeit des Silbers u. s. w., und ist in so grossen Massen aus der Mutterlauge und dem Pfannenstein der Salinen auszuziehen, dass man es absichtlich nur noch für die Sodabereitung darstellt, das für den Handel bestimmte aber durch Reinigung jener Abfälle zu Gute macht, was mit wenig Schwierigkeiten verbunden ist.

Das bei den chemischen Processen abfallende Glaubersalz kann in vielen Fällen durch Lösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Nur bei dem von der Salzsäure- und Salpetersäuregewinnung abfallenden Glaubersalz ist eine Operation zur Beseitigung der überschüssigen Säure nothwendig und es wird desshalb in Wasser aufgelöst mit so viel Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt; sie wird dann durchgeseihet und verdunstet, wobei sich in einem gewissen Punkt der Concentration das etwa vorhandene Kochsalz abscheidet und später beim Abkühlen das Glaubersalz krystallisirt.

Für den pharmaceutischen Verbrauch wird das *Natrum sulphuricum crudum*, wie die Preuss. Pharmakopöe das Glaubersalz des Handels aufführt, nach dieser und der Oestreich. Pharmakopöe durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt und nach dem Trocknen als *Natrum sulphuricum depuratum* aufbewahrt. Bei der Reinigung des Glaubersalzes durch Umkrystallisation hat man sein abnormes Löslichkeitsverhältniss und die Eigenschaft zu berücksichtigen, in bestimmten Fällen entweder wasserfrei oder mit geringeren Wassertheilen zu krystallisiren. Man hat das Wasser bei + 33° C., wo es die grösste Menge Glaubersalzes zu lösen vermag, damit zu sättigen und die durch ein genässtes Leinen- oder Papierfilter geseihte Lösung einer möglichst niedrigen Temperatur auszusetzen, wobei die schönsten Krystalle gebildet werden, die man nur auf einem Trichter abtröpfeln lässt und an der Luft etwas getrocknet in einem steinernen Topf an einem kühlen Ort aufbewahrt.

Da das Glaubersalz oft neben Metallsalzen und Metalloxyden abfällt, so kann es im Handel mit derartigen Salzen, wie schwefelsaurem Zink oder Quecksilberoxyd, verunreinigt vorkommen, was durch Schwefelammonium in der wässerigen Lösung erkannt wird. Ein derartiges Glaubersalz ist aber gänzlich zu

verwerfen, da seine Reinigung zu kostspielig wird. Andere Beimengungen sind: Kochsalz oder Chlormagnesium, die in der verdünnten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd erkannt werden, schwefelsaurer Kalk, der eine Fällung der Lösung mit oxalsaurem Kali bedingt, schwefelsaure Magnesia (oder Chlormagnesium wegen der Basis), welche in der durch oxalsaure Kali vom Kalk vollständig getrennten Flüssigkeit durch basisch-phosphorsaures Ammoniak nachgewiesen wird, und schwefelsaure Alaunerde, welche beim Vermischen der concentrirten Lösung mit schwefelsaurem Kali einen klein krystallinischen Niederschlag von Alaun giebt.

Das Glaubersalz bildet unter den gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt grosse, durchsichtige, farblose, vier- und sechsseitige Säulen mit 10 Antheilen Krystallwassers; es entlässt an der trocknen Luft sehr leicht alles Krystallwasser und zerfällt zu einem blendend weissen, zarten Pulver (das *Natrum sulphuricum siccum* der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe und wie das trockne kohlensaure Natron darzustellen), schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und löst sich in der grössten Menge bei $+ 33^0$ C. in Wasser, wo dieses das dreifache, bei 0^0 nur etwa ein $^1/_8$, bei $+ 18^0$ aber schon wieder das Doppelte seines Gewichtes davon aufnimmt, während das Löslichkeitsvermögen über 33^0 wieder fällt. Aus dem für sich geschmolzenen Salz setzen sich bei $+ 12^0$ vierseitige Säulen mit 8 Antheilen Wassers und aus der bei 33^0 gesättigten Lösung beim Sieden wasserfreie, nur durchscheinende Rhombenoktaëder ab. Es hat einen bitteren und kühlenden Geschmack und ist in Weingeist unlöslich.

Das gewöhnliche krystallisirte und das zerfallene schwefelsaure Natron werden innerlich als Abführungsmittel benutzt. Sonst verwendet man das Glaubersalz hauptsächlich zur Fabrikation von Soda und Glas und zur Darstellung von essigsaurem Natron aus essigsaurem Kalk.

Das Glaubersalz findet sich auch mit schwefelsaurem Kalk verbunden als Glauberit in rhombischen, wasserfreien Prismen und macht einen Bestandtheil des auf den Salinen in den Pfannen sich abscheidenden Salzsteins oder Pfannensteins, ebenfalls mit Gyps, aus. Es bildet mit mehr Schwefelsäure das saure schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + SO_3, HO + 3\,HO$), das in luftbeständigen, vier- und sechsseitigen Säulen krystallisirbar ist, beim Erhitzen Wasser und in der Glühhitze die Hälfte der Schwefelsäure verliert.

Mit schwefelsaurer Alaunerde verbunden bildet das schwefelsaure Natron den Natronalaun ($NaO, SO_3 + Al, O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO$), der jetzt statt des Kalialauns häufig benutzt wird, und sich von diesem dadurch besonders unterscheidet, dass seine dem Kalialaun gleichen Krystalle sehr leicht verwittern und zu einem weissen Pulver zerfallen.

Borsaures Natron.

Natrum boricum. $NaO, 2\,BO_3 + 10\,HO = 191{,}0$.

Dieses Salz führt gewöhnlich den Namen Borax, *Borax*, unter welcher Bezeichnung es auch in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist, und findet sich natürlich mit einer seifenartigen Masse

als Tinkal, aus dem es früherhin einzig und allein gewonnen wurde; jetzt wird es aber meist aus der natürlichen Borsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Natron dargestellt und nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe ohne Weiteres verbraucht, wenn es sonst rein ist.

Bei der Reinigung des natürlichen Boraxes wird derselbe fürerst durch Behandlung mit Kalkmilch von der seifenartigen Materie befreit, hierauf in kochendem Wasser gelöst, mit etwas Chlorcalcium vermischt, die Lösung durchgeseihet und der Abkühlung überlassen. Auch wird der rohe Borax mit einer schwachen Aetznatronlauge behandelt, bis diese farblos abläuft, dann in siedendem Wasser gelöst und unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Krystallisation gebracht.

Bei der künstlichen Darstellung des Boraxes wird eine concentrirte kohlensaure Natronlösung nach und nach mit $^5/_6$ des festen Natronsalzes Borsäure vermischt, dann die Flüssigkeit in Krystallisirgefässe abgelassen, die nach 4 Tagen gebildete Krystallmasse in kochendem Wasser gelöst und die Salzlauge mit einem Zusatz von 5% kohlensauren Natrons, wodurch eine schönere Krystallbildung bedingt wird, langsam der Krystallisation überlassen. Die Mutterlaugen werden als Lösungsmittel für kohlensaures Natron bei einer neuen Bereitung von Borax verwendet.

Der Borax krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung, verwittert an der Luft oberflächlich und wird durchscheinend, hat einen süsslichen und laugenhaften Geschmack, reagirt deutlich alkalisch, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und bläht sich unter Verlust desselben stark auf (gebrannter Borax), schmilzt dann in der Rothglühhitze zu einem farblosen durchsichtigen Glas (Boraxglas) und verflüchtigt sich bei kleinen Quantitäten vor dem Löthrohr auf einem Platindraht erhitzt mit gelber Färbung der Flamme; er ist ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung über + 33° in regelmässigen Oktaëdern mit 5 Anth. Krystallwassers. In der Glühhitze löst er verschiedene Metalloxyde mit besonderen Farben und befördert den Fluss der Kieselerde und Alaunerde.

Der Borax wird in der Medicin innerlich und äusserlich angewendet; ausserdem benutzt man ihn zum Löthen von Gold- und Silberwaaren, um die Metallflächen von Oxyd zu befreien, als Flussmittel bei der Untersuchung von Erzen und Löthrohrversuchen, zur Darstellung feiner und leichtflüssiger Glassorten und als schützenden Ueberzug gegen die flammende Verbrennung leicht feuerfangender Gegenstände.

Phosphorsaures Natron.

Natrum phosphoricum . PO_5, HO, 2 Na O + 24 HO = 358,0.

Dieses Salz, welches auch wegen der Eigenschaft, vor dem Löthrohr zu einer Perle zu schmelzen, Perlsalz, *Sal perlatum*, genannt wird, findet sich mit phosphorsaurem Ammoniak im Harn

der Menschen und einiger Thiere und wird durch Sättigen der Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt.

Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Salzes, wenn es frei von metallischen Beimengungen ist und nur Spuren von Kochsalz und schwefelsaurem Natron enthält. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet die Darstellung dieses Salzes aus reinen Materialien. Man soll ein und ein halb Pfund (flüssiger) Phosphorsäure mit eben so viel destillirten Wassers vermischen und das erwärmte Gemische in kleinen Portionen mit einem Pfund oder so viel gereinigten kohlensauren Natrons versetzen, dass dieses etwas vorwaltet; die Flüssigkeit verdampft man zur Krystallisation, wäscht die Krystalle ab, trocknet und bewahrt sie in gut verschlössenen Gläsern auf.

Bei diesem Verfahren wird ein ganz reines Salz erhalten; die aus dem Phosphor gewonnene Phosphorsäure durch Knochenphosphorsäure zu substituiren, ist ganz praktisch, da man zwar die Verunreinigungen dieser mit in das Salz überführt, aber dieses leicht davon zu reinigen vermag, indem das aus der Knochenphosphorsäure entstehende schwefelsaure Natron nicht in, sondern neben dem phosphorsauren Natron krystallisirt und auch weit löslicher ist. Hat man also Knochenphosphorsäure zur Sättigung des kohlensauren Natrons verwendet, so wird der in ihr enthaltene schwefelsaure Kalk und die phosphorsaure Magnesia zersetzt und kohlensaurer Kalk und Magnesia niedergeschlagen, die dann leicht durch Filtriren zu beseitigen sind. Beim Eindampfen des Filtrates und Abkühlen krystallisirt zuerst phosphorsaures Natron aus und in der Mutterlauge findet sich neben diesem, das durch weiteres Eindampfen gewonnen werden kann, das schwefelsaure Natron. Die sämmtlichen Krystallisationen des phosphorsauren Natrons werden nochmals in wenig kochenden Wassers gelöst und die helle Lauge der langsamen Abkühlung überlassen, wobei reines phosphorsaures Natron auskrystallisirt.

Man hat bei der Bereitung des phosphorsauren Natrons darauf zu sehen, dass keine geglühte Phosphorsäure verwendet wird, weil dann ein Salz von ganz anderer Zusammensetzung entsteht. Der kleine Ueberschuss von kohlensaurem Natron, der von der Pharmakopöe vorgeschrieben wird, ist nach gemachten Erfahrungen ein Begünstigungsmittel für die Krystallisation und bleibt zuletzt in der Mutterlauge.

Die Prüfung des phosphorsauren Natrons geschieht auf metallische Beimengungen und Arsen durch Schwefelwasserstoff, auf schwefelsaures Natron und Chlornatrium in der mit Salpetersäure vermischten Lösung durch Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd und auf Meta- oder Pyrophosphorsäure in der neutralen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd an den weissen volumiösen oder erdigen Niederschlag, während das officinelle Salz einen gelben Niederschlag geben soll.

Das gewöhnliche phosphorsaure Natron krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, ist frisch krystallisirt durchsichtig, wird aber durch schnelle Verwitterung undurchsichtig, reagirt alkalisch und hat einen milden bitterlich salzigen Geschmack; es löst sich in 4 Th. kalten und 2 Th. heissen Wassers, nicht in Weingeist. Bei 100° verliert es sämmtliches Krystallwasser, aber erst in der Glühhitze das Halhydratwasser und krystallisirt dann aus der wässerigen Lösung als pyrophosphorsauren Natron (PO_5 2 NaO + 10 HO) in luftbeständigen, nicht alkalisch reagirenden, rhombischen Säulen, wie es

auch erhalten wird, wenn geglühte Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron gesättigt wird.

Das phosphorsaure Natron wird innerlich als gelindes Abführungsmittel und im entwässerten Zustand bei Löthrohrversuchen benutzt.

Antimonsaures Natron.

Dieses Salz ist desshalb merkwürdig, weil es das einzige schwierig in Wasser lösliche Natronsalz ist; es entsteht beim Vermischen einer Natronsalzlösung mit antimonsaurem Kali als ein flockiger Niederschlag, der bald in quadratische Prismen übergeht.

Alaunerde-Natron.

Diese Verbindung bildet sich sowohl auf trocknem wie auf nassem Weg und ist im ersteren Fall schmelzartig und vollständig in Wasser löslich; sie kann als die basische Grundlage des Natronalauns oder der schwefelsauren Natron-Alaunerde ($NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3$), die dem gewöhnlichen Kalialaun sehr ähnliche Krystalle bildet und oft zur Verfälschung desselben dient, betrachtet werden und giebt auch diese Verbindung beim Sättigen mit Schwefelsäure.

Eine eigenthümliche Verbindung des Natrons mit Alaunerde, Kieselsäure, Schwefel und kohlensaurem Kalk kommt als Lasurstein mitunter krystallisirt, gewöhnlich aber in derben lasur- bis schwarzblauen Stücken vor, die theils zu Schmucksteinen, theils zerrieben unter dem Namen Ultramarin als eine hoch geschätzte Malerfarbe benutzt werden. Der Ultramarin wird jetzt auch künstlich dargestellt.

Natrium und Chlor.

Das Natrium verbrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas unter lebhaftem rothem Funkensprühen zu Chlornatrium (Na Cl.), der einzigen Chlorverbindung, die auch beim Lösen des reinen oder kohlensauren Natrons in Salzsäure entsteht.

Chlornatrium.

Chloretum Natronü. $NaCl = 58{,}5$.

Diese Verbindung findet sich natürlich mit Chloriden des Kaliums, Calciums und Magnesiums, Brommagnesium und Iodnatrium, schwefelsaurer Kalkerde und Magnesia als Steinsalz in dichten krystallisirten und krystallinischen Massen, als Steppensalz in krystallinisch-körniger Form, gelöst als Soolsalz in den Salzquellen und vielen Mineralwässern und als Meersalz oder Seesalz im Meerwasser und im Wasser verschiedener Binnenseen; auch findet es sich in verschiedenen Theilen des thierischen Körpers und in den meisten Pflanzen. Es wird wegen seiner Verwendung in der Kochkunst Kochsalz oder Küchensalz, *Sal culinare*, auch kurzweg Salz genannt und ist in der Oestreich.

und Preuss. Pharmakopöe als *Natrium chloratum s. Natrum muriaticum*, salzsaures Natron, aufgeführt.

Das Steinsalz wird bergmännisch gewonnen und entweder als solches gepulvert oder nach dem Auflösen in Wasser und Krystallisiren benutzt; das Steppensalz wird einfach zusammengekehrt und von den Nomadenvölkern als solches verwendet. Das Soolsalz wird auf den Salinen gewonnen, indem man nemlich entweder natürliche oder durch Aufleiten des Schichtwassers auf Steinsalzlager gebildete Soolwässer verarbeitet und diese theils als solche selbst, theils erst nach stattgefundener Gradirung, d. h. durch Concentriren an der Luft, indem man es über Dornen weglaufen und dabei von selbst einen grossen Theil des Wassers verdunsten lässt, bis zur Krystallisation versiedet. Das Meerwasser wird in besonderen Bassins in den heisseren Ländern durch freiwilliges Verdunsten, in den kälteren Ländern aber durch Frost concentrirt, in welchem Fall nur der grösste Theil des Wassers gefriert und eine sehr concentrirte Salzlösung übrig bleibt, die für sich eingekocht wird.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe sprechen nur von Kochsalz, das der Luft ausgesetzt nicht zu feucht werde, verstehen also darunter das Salz, wie es aus den Salzwerken kommt. Will man es rein darstellen, so bringt man es auf einen Trichter, dessen Rohr mit Baumwolle lose verstopft ist, und spült es einige Male mit wenig Wasser ab; dann wird es in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis nur noch wenig Mutterlauge übrig ist, welche abgegossen, das ausgeschiedene Salz aber noch einmal mit wenig Wasser abgespült und getrocknet wird.

Das Kochsalz und jede andere Salzart kann auf erdige Beimengungen durch Lösen in Wasser, auf schwefelsaure Salze in der wässerigen Lösung durch Chlorbaryum, auf Kalksalze durch oxalsaures Kali, auf Magnesiasalze in der von Kalk durch oxalsaures Kali vollständig befreiten Lösung durch basisch phosphorsaures Ammoniak und auf Kalisalze in der weingeistigen Lösung durch Platinchlorid geprüft werden. Brom- und Iodverbindungen erkennt man darin durch Behandeln der wässerigen Lösung mit viel Chlorgas und Uebergiessen dieser Flüssigkeit mit dünnem Stärkmehlkleister, wo sich die Berührungsfläche bei Gegenwart von Brom bald orangefarben, bei der von Iod aber blau färbt und bei der von beiden zugleich nach einander in beiden Farben zeigt.

Das reine Chlornatrium krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, treppenförmig abgesetzten, vierseitigen, hohlen Pyramiden, die an der Luft nicht feucht werden und nicht verwittern, kein Krystallwasser enthalten, aber wegen eingeschlossenen Wassers beim Erhitzen verknistern, einen rein salzigen Geschmack besitzen und vollkommen neutral sind; das Soolsalz zeigt gleiche Formen, wird aber gewöhnlich durch etwas Chlormagnesium und Chlorcalcium an der Luft feucht und hat wegen dieser Körper nicht selten einen bitterlichen Geschmack; das Meersalz ist gewöhnlich grauweiss, wird an der Luft stets feucht und hat einen weit bitterlicheren, unangenehmen Geschmack. Das Steinsalz ist zum Theil ganz rein und bildet dann luftbeständige, farblose, durchsichtige Würfel, hat aber gewöhnlich durch verschiedenartige Beimengungen verschiedene Farben und enthält in den Zwischenräumen brennbare Gasarten eingeschlossen, die beim Erhitzen oft wahre Explosionen veranlassen. Im Allgemeinen löst sich das Chlornatrium in kal-

tem und heissem Wasser gleichmässig viel, auch in wasserhaltigem Weingeist, dessen Flamme dadurch eine rein röthlich gelbe Färbung erhält; in wasserfreiem Weingeist ist es unlöslich; aus der gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es bei — 10°C. in sechsseitigen Tafeln mit 4 Antheilen Krystallwassers.

Das Kochsalz wird pharmaceutisch nur zur Darstellung von Chlor, Salzsäure und Quecksilberchlorid und mitunter zur Erhöhung des Siedepunktes im Wasserbad benutzt. Bekannt ist seine Verwendung als Gewürz für Speisen und Getränke, als ein fäulnisswidriges Mittel zum Aufbewahren von Fleisch, Gemüsen und dergl. In den Fabriken dient es zur Darstellung von Salzsäure, Glaubersalz, Soda, Salmiak u. s. w., auf den Amalgamir- und anderen Silberwerken zur Bildung von Chlorsilber beim Rösten der Erze und zum Lösen desselben, in der Seifensiederei zum Aussalzen der Natronseife und des Seifenleims, ferner zum Glasüren der Töpferwaare, in der Lohgerberei beim Schwitzen der Häute, in der Feldwirthschaft als Düngmaterial u. s. w.

Das Chlornatrium bildet mit den Chloriden des Golds, Platins und anderer elektronegativer Metalle salzartige Verbindungen, in welchen es die Rolle eines basischen Körpers spielt. Von diesen Verbindungen ist das officinelle Goldsalz und das Platinsalz zu erwähnen.

Chlorgoldnatrium.

Chloretum Natronii cum Chloreto Auri. $NaCl, AuCl_3 = 361{,}0$.

Dieses Chlorosalz ist genau das *Aurum natronato-chloratum* der Oestreich. Pharmakopöe und als ein mehr Chlornatrium enthaltendes Präparat von der Preuss. Pharmakopöe als *Auro-Natrium chloratum s. Aurum muriaticum natronatum* aufgeführt.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird eine Drachme reinen Goldes in der hinreichenden Menge Königswassers aufgelöst, die Lösung im Wasserbad zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit achtzehn Gran Chlornatriums vermischt in der hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst und die Lösung wiederum im Wasserbad eingedampft, der trockne Rückstand zerrieben und in einem mit einem gut passenden Glasstöpsel versehenen Glas an einem dunklen Ort aufbewahrt. Nach der Preuss. Pharmakopöe werden auf eine Drachme Goldes zur Lösung drei Drachmen Salzsäure und eine Drachme Salpetersäure genommen, sonst wie zuvor verfahren, das nochmals in einer Unze destillirten Wassers gelöste Goldchlorid filtrirt und das Filtrat mit einer Lösung aus hundert Gran Kochsalzes in einer Unze destillirten Wassers vermischt eingedampft u. s. w.

Die Filtration der Goldchloridlösung ist bei der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe desshalb nöthig, weil sie holländisches Dukatengold verwenden lässt, welches bei der Lösung einen Absatz von Chlorsilber giebt, das entfernt werden muss (vergl. sonst über den Vorgang der Goldlösung das Betreffende S. 326). Die Zumischung des Kochsalzes zum Goldchlorid in der wässerigen Lösung bezweckt eine innige Verbindung zwischen beiden Chloriden und der Ueberschuss von Chlornatrium in dem Präparat der Preuss. Pharmakopöe ist ganz zweckmässig, weil dadurch der Zersetzung des Goldchlorides während

des Abdampfens und der Zerfliesslichkeit des Präparates an feuchter Luft mehr vorgebeugt wird. Wir empfehlen aber, das zur Darstellung des Präparates dienende Kochsalz auf die S. 486 angegebene Weise zu reinigen.

Die Prüfung dieses Präparates geschieht auf Chlorsilber durch dessen Schwerlöslichkeit in Wasser (weil hier das auf Chlorsilber etwas löslich wirkende Kochsalz ins Spiel kommt), auf andere fremde Metalle in der durch Erhitzen mit ameisensaurem oder oxalsaurem Kali vom Gold vollständig getrennten Lösung durch Schwefelwasserstoff, auf den Gehalt an Gold durch starkes Erhitzen und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser an dem Gewicht des zurückbleibenden Goldes; das nach der Oestreich. Pharmakopöe dargestellte Präparat muss die Hälfte seines Gewichtes, das der Preuss. Pharmakopöe nahe $^1/_3$ Gold hinterlassen.

Das eingetrocknete Präparat ist ein pomeranzenfarbenes oder gelbes Pulver, von scharf metallischem Geschmack und vollständig in Wasser löslich; aus der concentrirten Lösung krystallisirt das reine Goldsalz mit 4 Antheilen Wassers in pomeranzenfarbenen oder morgengelben Säulen und Tafeln. Es wird ungemein leicht durch organische Substanzen und selbst durch Staub zersetzt und bedeckt sich im letzteren Fall mit einer Goldschicht.

Dieses Präparat wird als kräftiges Heilmittel innerlich und äusserlich angewendet und kann auch statt des reinen Goldchlorides als Reagens benutzt werden.

Chlorplatinnatrium.

Wird durch Vermischen einer Lösung von 100 Th. reinen Platins in der nöthigen Menge Königswassers mit 60 Th. Kochsalzes in Wasser gelöst beim Verdampfen und Abkühlen in morgenrothen Säulen und Tafeln mit 6 Antheilen Krystallwassers ($NaCl, PtCl_2 + 6\,HO$) krystallisirt erhalten und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich; es dient statt des reinen Platinchlorides als Reagens und Fällungsmittel für Kali und Ammoniak.

Natrium und Brom oder Iod.

Das Natrium bildet mit dem Brom und Iod dem Chlornatrium analoge Verbindungen. Bromnatrium ($NaBr$.) findet sich in der Mutterlauge mancher Soolen und diese wird dann auf Brom bearbeitet; es ist auch als Heilmittel vorgeschlagen worden. Das Iodnatrium (NaI) ist ebenfalls ein Bestandtheil mancher Soolmutterlaugen und der Mutterlauge aus eingeäscherten Seestrandgewächsen und Tangen und des Meerwassers und wird mitunter statt des Iodkaliums als Heilmittel und als Reagens, so wie auch zur Darstellung von Iod und dessen Präparaten benutzt.

Natrium und Schwefel.

Das Natrium verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel; die Verbindungen entsprechen in ihrer Bildung und Zusammensetzung genau denen des Kaliums mit Schwefel. Das Einfach-Schwefelnatrium (NaS) ist insofern von Interesse, als sich auf seiner Bildung und Zersetzung die künstliche Gewinnung der Soda basirt und weil es mit Schwefelantimon verbunden zur Darstellung des Goldschwefels benutzt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0500-8
DFG

Antimonsulphid-Schwefelnatrium.

Sulphidum Stibii cum Sulphureto Natronii. SbS_5, 3 NaS + 18 HO = 481,0.

Dieses Schwefelsalz, welches auch *Sulphostibias natricus* und *Natronium stibiato-sulphuratum*, nach seinem Entdecker und seiner Verwendung Schlippe'sches Goldschwefelsalz genannt wird, entsteht auf nassem Wege beim Kochen von Aetznatronlösung mit feinzertheiltem Schwefelantimon und Schwefel, auf trocknem Weg beim Glühen von Glaubersalz mit Kohle, Schwefelantimon und Schwefel.

Die erstere Bildungsweise ist von den Herren Verfassern der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für die Bereitung des Goldschwefels aufgenommen und von uns S. 315 ff. ihrem Wesen nach erörtert worden. Nach des Entdeckers Verfahren gewinnt man dieses Schwefelsalz dadurch, dass man 8 Theile wasserfreien und gepulverten Glaubersalzes mit 4 Theilen höchst fein zerriebenen Schwefelantimons und 2 Theilen Kohlenpulvers innigst vermengt und in einem hessischen Tiegel so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fliesst; die fliessend ausgegossene Masse wird nach dem Erhalten zerstossen und unter Zusatz von 1 Theil Schwefels so lange mit Wasser ausgekocht, als dieses etwas löst, worauf man die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft und, wie a. a. O. angeführt ist, weiter verführt.

Beim Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle und Schwefelantimon wird aus der Basis und der Säure des ersteren der Sauerstoff von der Kohle zu Kohlenoxyd angezogen und Schwefelnatrium erzeugt, das sich mit dem Schwefelantimon zu Antimonsulphür-Schwefelnatrium verbindet.

$$3\ (NaO, SO_3) + 12C + \dot{S}bS_3 = SbS_3,\ 3\ NaS + 12CO.$$

Bei den gegebenen Gewichtsverhältnissen entsteht aber hierbei ein Ueberschuss von Schwefelnatrium, welches dazu bestimmt ist, beim Kochen des geschmolzenen Gemenges mit Wasser und Schwefel von diesem aufzunehmen und sich in ein Mehrfach-Schwefelnatrium zu verwandeln, welches aber wiederum einen Theil seines Schwefels an das Antimonsulphür abgiebt, das dadurch in Antimonsulphid übergeht und als solches mit dem Schwefelnatrium verbunden bleibt. Da dieses Schwefelsalz sehr leicht, das überschüssige Einfach- oder Mehrfach-Schwefelnatrium gar nicht krystallisirt, so lassen sie sich leicht durch Krystallisation trennen.

Das Schlippe'sche Goldschwefelsalz krystallisirt in fast farblosen oder blassgelben, durchsichtigen, regelmässigen Tetraëdern mit abgestumpften Ecken, ist nur im kohlensäure- und sauerstofffreien Raum unveränderlich und wird an der Luft röthlich, hat einen bitterlich alkalischen, zugleich metallischen Geschmack und ist leicht in Wasser, gar nicht in selbst sehr wässerigem Weingeist löslich; es wird durch alle Säuren unter Abscheidung von Goldschwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und selbst durch längeres Kochen seiner wässerigen Lösung mit Schwefel unter Abscheidung eines kermesfarbigen Pulvers zersetzt. Dient nur zur Bereitung von Goldschwefel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0501-4

Natrium und die übrigen Grundstoffe.

Das Natrium kann sich auch mit den meisten der übrigen nicht metallischen Stoffe verbinden, bietet aber in diesen Verbindungen nichts für die Pharmacie oder sonst Wichtiges dar. Das Natriumamalgam, welches sich leicht durch Vermischen von schwach erwärmtem Quecksilber mit Natrium bildet, eignet sich ganz besonders zur Darstellung anderer Amalgame, wenn die concentrirten Lösungen ihrer Chloride damit in Berührung gebracht werden.

Pottaschenmetall oder Kalium.

Kalium s. Potassium. K = 39,0 oder 487,50.

Das Kalium kommt nie frei, sondern stets mit Sauerstoff und Säuren oder mit Chlor, Brom und Iod verbunden vor. Finden sich auch diese Verbindungen niemals in grossen Mengen, so sind sie doch ungemein verbreitet durch alle drei Naturreiche. Es wird aus seinem Oxyd durch Leiten dessen Dämpfe über erhitztes Eisen oder aus dem kohlensauren Salz durch Glühen mit Kohle isolirt.

Die Gewinnung des Kaliums und Natriums ist ganz gleich und wird fast nur in chemischen Fabriken ausgeführt. Wendet man die reinen Oxyde dazu an, so wird das eine oder das andere in seinem geschmolzenen Zustand in einen etwas gebogenen, an der einen Seite verschlossenen Flintenlauf am Boden gebracht, einige Zolle darüber vielfach zusammengewickelter Eisendraht eingeklemmt und die Oeffnung des Flintenlaufes, nöthigen Falles durch eine dicht ansitzende Kupferröhre unter rectificirtes Steinöl getaucht. Man erhitzt nun den Flintenlauf an den Theilen, wo das Oxyd und der Draht liegen, nach und nach im stärksten Ofenfeuer. Das hierbei sich verflüchtigende Oxyd entlässt beim Bestreichen seiner Dämpfe mit dem Eisendraht an diesen den Sauerstoff und das Alkalimetall tritt als Dampf unter das Steinöl, wo es sich verdichtet und durch vorsichtiges Erwärmen in dem Oel zu Kugeln zusammengeschmolzen werden kann.

Leichter lassen sich die Alkalimetalle aus ihren kohlensauren Salzen durch Glühen mit Kohle abscheiden. Um ein recht inniges Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kohle zu erhalten und dadurch die Zersetzung zu erleichtern, erhitzt man ein billiges pflanzensaures Salz, z. B. weinsaures Kali oder holzessigsaures Natron, in einem bedeckten hessischen Tiegel so lange beim Glühen, bis keine brennbare Gasarten mehr aufsteigen. Hierbei zersetzt sich die Pflanzensäure unter Bildung von Kohlensäure (die von dem Alkali gebunden wird), Wasser und verschiedenen brennbaren Gasarten oder Dämpfen und unter Rücklassung des überschüssigen Kohlenstoffes, welcher das kohlensaure Alkali gleichmässig durchdrungen hat. Dieses so erhaltene Gemische wird noch mit $^1/_3$ bis $^1/_4$, reines entwässertes kohlensaures Alkali aber mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ feinen Kohlenstaubes innigst in erwärmten Gefässen vermengt und dann in einer schmiedeeisernen Retorte, am besten in einer mit einem eingeschliffenen Rohr versehenen Quecksilberbüchse schnell gebracht, worauf man diese in einem gut ziehenden Ofen bei nach und nach gesteigertem Feuer bis auf den möglichst hohen Hitzgrad erhitzt, sobald aus dem Retortenhals oder aus der Röhre Metalldämpfe steigen, die sich entzünden, wird eine kupferne Vorlage eingesetzt, die aus einem dosenartigen Gefäss besteht, dessen Deckel mit einem bis an den Boden reichenden Rand und einer fast bis zum Boden reichenden,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0502-9

oben durchbrochenen Scheidewand und oben selbst an den Seiten mit drei Oeffnungen versehen ist, von denen die eine zum Einsetzen des Retortenhalses oder der Röhre, die andere zum Einsetzen einer offenen Gasleitungsröhre und die dritte, mit einem Kork verschlossen, zum Einbringen eines Drahtes dient, im Fall Verstopfungen in der Röhre vorkommen. Die Vorlage ist zur Hälfte mit rectificirtem Steinöl gefüllt und wird durch Eis abgekühlt. Bei der in der Weissglühhitze stattfindenden Zersetzung des kohlensauren Alkalis, wobei die Kohle zur Umwandlung der für sich nicht austreibbaren Kohlensäure in Kohlenoxyd, zum Theil zur Reduction des Alkalis dient, z. B.

$$NaO, CO_2 + 2C = Na + 3CO,$$

wird das Metall dampfförmig ausgetrieben und verdichtet sich in der Vorlage zu Kugeln. Zugleich entsteht durch die Einwirkung der Metalldämpfe auf das Kohlenoxyd in den weniger erhitzten Theilen, in dem Retortenhals oder der Röhre, eine schwarze Verbindung (bei Kali von Kohlenoxydkalium [K_2, $7CO$], das anfangs grün ist und später schwarz wird und an der Luft unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff in das Kalisalz der Rhodizinsäure [$C_3 O_5$] und dieses durch Erhitzen in oxalsaures Kali und das Kalisalz der Krokonsäure [$C_5 O_4$] übergeht), welche man mittels eines breitgeschlagenen und umgebogenen Drahtes, der durch die mit dem Kork verschlossene Oeffnung der Vorlage eingeführt wird, von Zeit zu Zeit beseitigt. Nach Beendigung des Processes wird das Alkalimetall in der Vorlage von dieser schwarzen Masse durch Einlegen zwischen Leinwand und Auspressen unter erhitztem Steinöl befreit und zuletzt durch Rectification mit Steinöl in einer kleinen eisernen Retorte gereinigt, indem hierbei fürerst das Oel und zuletzt bei gesteigerter Temperatur das Metall übergeht, in welchem Zeitpunkt der Hals der Retorte in das Steinöl etwas eingetaucht und von Zeit zu Zeit schwach gerüttelt wird, damit die darin befindlichen Metallkügelchen herabfallen. Das eine oder andere Alkalimetall muss stets unter rectificirtem Steinöl in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Das Kalium ist zinnweiss, stark glänzend, von 0,865 specif. Gewicht, bei 0° spröde, bei + 20° C. von Wachsconsistenz, dehnbar und geschmeidig, bei 58° C. vollkommen flüssig und vor der Rothglühhitze in grünen Dämpfen flüchtig; es leitet Wärme und Elektricität gut und dient nur wie das Natrium bei wissenschaftlichen Arbeiten.

Kalium und Sauerstoff.

Dieses Metall hat die grösste Affinität zum Sauerstoff; es überzieht sich an wenig Luft mit einer grauen Haut von Kaliumsuboxyd (K_2O), bei mehr mit einer Decke von Kaliumoxyd (KO), das rasch beim Erhitzen unter röthlicher Flamme entsteht. Mit Wasser in Berührung gebracht, entsteht augenblicklich eine Entflammung und Kaliumoxydhydrat (KO,HO) wird erzeugt, das sich augenblicklich in Wasser löst. Unter gewissen Umständen kann auch Kaliumsuperoxyd (KO_2) gebildet werden.

Kaliumoxyd.

Kalium oxydatum. KO = 47, 115.

Dieses Oxyd, welches auch und gewöhnlich Kali, *Kali*, ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0503-5

nannt wird, kann nur durch Verbrennung des Metalles erzeugt werden und ist eine dem Natriumoxyd ganz ähnliche Masse, welche durch wenig Wasser unter sehr starker Erhitzung in Kaliumoxydhydrat oder Kalihydrat (KO, HO) verwandelt wird. Diese Verbindung wird nur zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch und verschiedenen anderen Zwecken, theils als solches selbst, theils in einer gewässerten festen Verbindung, theils in der wässerigen Lösung verwendet und hierzu aus dem kohlensauren Salz durch Kalk abgeschieden.

Es ist bereits bei der Bereitung des Aetznatrons angeführt worden, dass dieses wie das Aetzkali gewonnen werde; wir machen hier nun nochmals darauf aufmerksam, dass die verschiedenen Manipulationen, deren wir hier für die Bereitung des Aetzkalis Erwähnung thun, auch für die des Aetznatrons in Anwendung kommen. Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt vor, ein Pfund Pottasche in einem eisernen Kessel in zehn Pfund kochenden Wassers zu lösen und der Lösung (unter fortwährendem Erhitzen) in kleinen Portionen ein Pfund Aetzkalkes, der mit Wasser gelöscht und in einen Brei verwandelt worden ist, zuzusetzen und dann das Gemische unter Umrühren mit einem eisernen Spatel eine Viertelstunde hindurch oder so lange zu kochen, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr mit Salzsäure vermischt aufbraust. Die trübe Flüssigkeit soll nun mit Vorsicht in eine zuvor erwärmte Glasflasche gebracht und hier gut verschlossen so lange der Ruhe überlassen werden, bis sie sich vollkommen geklärt hat, worauf man sie mittels eines Glashebers, welcher mit einer besonderen Saugröhre versehen ist, vorsichtig nach einem blanken eisernen Kessel ablaufen lässt, hier bis auf einen gewissen Punkt concentrirt und nochmals in einer gut verschlossenen Glasflasche zum Klären der Ruhe überlässt, worauf man sie, wie weiter unten angeführt, zur Trockne bringt.

Die Preuss. Pharmakopöe schreibt zweckmässigeres Material und genügendere Verhältnisse derselben vor; man soll zwei Pfund gereinigter Pottasche in der zehnfachen Menge kochend heissen gemeinen Wassers in einem eisernen Kessel lösen und zu der kochenden Lösung allmälig ein Gemische aus einem Pfund frisch gebrannten Kalks und der dreifachen Menge gemeinen Wassers zusetzen, so lange kochen, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr mit Salzsäure aufbraust, die trübe Flüssigkeit in wohl zu verschliessende Flaschen zum Absetzen hinstellen, sie dann hell abgiessen und so weit (in was?) eindampfen, bis vier Unzen derselben genau ein Glas füllen, welches drei Unzen destillirten Wasser fasst, oder dass sie ein spec. Gewicht von 1,335 bis 1,34 hat. Die so weit concentrirte Lösung wird als *Liquor Kali hydrici s. caustici*, Kalihydratflüssigkeit oder Aetzkalilauge, aufbewahrt oder wie unten angegeben weiter verarbeitet.

Die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe zeichnet sich vor der der Oestreich. dadurch aus, dass sie in der gereinigten Pottasche ein reineres Material und nur die Hälfte Kalk verwenden lässt, welche, wenn dieser gut ist, schon mehr als ausreicht, denn es sind eigentlich bei vollkommen reinen Materialien auf 100 Theile kohlensauren Kalis nur 40 Theile Kalks erforderlich. Der Vorgang ist sehr einfach, wenn, wie in den Vorschriften auch genügend angegeben, die nöthige Menge Wassers vorhanden ist; es zieht dann der Kalk aus dem kohlensaurem Kali der Pottasche die Kohlensäure zu unlöslichem kohlensaurem Kalk an und das abgeschiedene Kali bleibt gelöst;

$$KO, CO_2 + CaO + xAq. = CaO, CO_2 + KO + xAq.$$

Ist hingegen zu wenig Wasser vorhanden, so wird das kohlensaure Kali nicht vollständig oder gar nicht entkohlensäuert und es findet sogar der umgekehrte Fall statt, dass nemlich ein entkohlensäuertes Kali bei einer gewissen Concentration seiner Lösung in Berührung mit kohlensaurem Kalk diesem Kohlensäure entzieht. Man darf daher auch nicht das Gemische von Aetzkali mit kohlensaurem Kalk als solches eindampfen wollen, denn dann würde wieder ein Umtausch der Bestandtheile eintreten; eben so wenig darf man auch wegen des Verdampfens Wasser sparen wollen, denn dann würde das Kali gar nicht oder nur unvollständig isolirt werden.

Die Entkohlensäuerung der Pottasche oder überhaupt des kohlensauren Alkalis findet auch bei der hinreichenden Menge Wassers schon in gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man nur das Gemische mit dem Aetzkalk öfters tüchtig umschüttelt; aber alsdann erzeugt sich der kohlensaure Kalk als eine mehr schlammige, schwierig sich absetzende Masse, welche sehr viel Aetzalkalilösung zurückhält. Durch das Kochen des Gemisches und besonders durch das Zusetzen des Kalkbreis in kleinen Portionen zu der fortwährend im Sieden zu erhaltenden Flüssigkeit wird dem entstehenden kohlensauren Kalk eine mehr pulverige Beschaffenheit ertheilt, so dass er sich in der Ruhe leicht absetzt. Aber auch dann schliesst er noch eine wesentliche Menge der Aetzalkalilauge ein, die man durch Uebergiessen mit kochendem Wasser ausziehen kann, wenn die erste Lauge hell abgegossen ist. Die dann abgelassene schwächere Lauge wird sogleich der raschen Verdampfung unterworfen, bis sie die Concentration der ersten Lauge hat und kann dabei auf Kohlensäure geprüft werden. Enthält sie von dieser, so wird sie mit etwas frischen Kalkbreis aufgekocht und nach dem Klären zu der ersten Lauge gegossen.

Die Beseitigung der hellen Lauge von dem Bodensatz hat einige Schwierigkeiten und sie kann durch Abgiessen nie vollständig klar erhalten werden, wenn man nicht eine bedeutende Menge derselben bei dem Bodensatz lassen will; denn so wie die Neigung der Flasche zu bedeutend wird, reisst sich der Absatz vom Boden des Gefässes ab und verursacht eine Trübung der Flüssigkeit. Es ist desshalb viel zweckmässiger, sich eines hinreichend langschenkeligen Glashebers zu bedienen, der an dem äusseren Schenkel mit einer besondern angeschmolzenen Saugröhre versehen ist, die auch mittels eines zweimal durchbohrten Korkes angesetzt und dann der Kork in eine weitere, an dem entgegengesetzten Ende sich verengernde Röhre fest eingedreht werden kann. Hat der innere Schenkel des Glashebers die Oeffnung nicht unten, sondern an der Seite, so wird dann beim Ausheben der Flüssigkeit, indem man die äussere Oeffnung mit dem Finger oder einem Kork schliesst und durch die Saugröhre aufsaugt, bis die Flüssigkeit an dem Ende der äusseren, unter dem Niveau der Flüssigkeit liegenden Schenkelöffnung abfliesst, nicht die geringste Aufrührung des Bodensatzes veranlasst, wenn man nur beim Einsetzen des Hebers vorsichtig verfahren hat.

Das Eindampfen der Aetzkalilauge geschieht in einem blanken eisernen Kessel, wodurch diese, wenn sie nicht darin erkaltet und stehen bleibt, nicht im geringsten verunreinigt wird, so lange sie noch nicht zu concentrirt ist. Man giebt das Feuer so stark, dass die Flüssigkeit stets mässig aufwallt, aber nicht ins Schäumen kommt, damit sie nicht den aufliegenden Holzdeckel berührt, welcher nur den unmittelbaren Zutritt der atmosphärischen Luft und damit die Kohlensäure aus dieser oder aus dem Heizmaterial abhalten soll. Das Abdampfen muss jedoch in jedem Fall rasch hintereinander stattfinden, wenn man nicht die Lauge wieder auf verschlossene Flaschen füllen will. Hat diese endlich ein spec. Gewicht von ohngefähr 1, 185 erreicht, so ist es, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe vorschreibt, erforderlich, sie nochmals der Ruhe zu überlassen, damit der nun unlöslich gewordene Kalk sich vollständig niederschlagen kann. Die Herstellung einer solchen concentrirten Lauge, wie sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0505-6

die Preuss. Pharmakopöe zur Aufbewahrung vorschreibt, ist jedoch ganz unnöthig, da sie bei der Verwendung zum Fällen von Metalloxyden doch stets wieder mit Wasser verdünnt und für die Bereitung des trocknen und geschmolzenen Kalihydrates an und für sich sogleich vollständig eingedampft wird.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat die Aetzkaliflüssigkeit gar nicht aufgenommen, sondern verordnet, die auf die oben angegebne Weise erhaltene Lauge, die Preuss. Pharmakopöe hingegen ihre Aetzkalilauge in einem silbernen Kessel rasch einzudampfen und dann den Rückstand so weit und so lange zu erhitzen, bis er ruhig wie Oel fliesst; wird er nun auf eine erwärmte reine Steinplatte ausgegossen, so stellt er das Kalihydrat oder geschmolzene Aetzkali, *Kali hydricum s. causticum*, dar. Die Pharmakopöen verlangen jedoch wegen seiner Verwendung als trocknes Aetzmittel, dass das schmelzende Kalihydrat in die erwärmte Höllensteinform ausgegossen und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gläsern als *Kali hydricum s. causticum fusum*, *Lapis causticus chirurgorum* (Aetzstein) aufbewahrt werde.

Die Preuss. Pharmakopöe hat auch ein trocknes Kalihydrat oder Aetzkali, *Kali hydricum s. causticum siccum*, aufgenommen; es wird dadurch erhalten, dass man die Aetzlauge im Silberkessel so weit verdampft, bis eine Probe auf kaltes Metall gebracht erhärtet, worauf man den Rückstand bei gelinderem Feuer unter beständigem Umrühren mit einem silbernem Spatel so lange erhitzt, bis er sich in ein grobes Pulver verwandelt hat, welches noch warm in ein erwärmtes Glas gebracht und darin gut verschlossen aufbewahrt wird.

Bei der Eindampfung der concentrirteren Lauge, selbst schon, wenn ihr spec. Gewicht erst auf 1,20 gestiegen ist, muss ein Silbergeschirr verwendet werden, da bei dieser Concentration das Eisen sich etwas oxydirt. Glas- und Porzellangeräthschaften sind zum Eindampfen gänzlich untauglich, da die Lauge nach und nach zersetzend auf die Glas- oder Glasurmasse wirkt und durch gelöste Kieselerde verunreinigt wird. Platin darf beim Schmelzen des Kalihydrates ebenfalls nicht in Anwendung kommen, da es dabei angegriffen wird. Dass bei dem Ausgiessen des Aetzsteins die Form nicht mit Fett ausgestrichen werden darf, ist selbstverständlich.

Ein chemisch reines Kalihydrat lässt sich aber auf die angegebene Weise nicht darstellen, weil einerseits die Pottasche, selbst die gereinigte noch fremde Salze enthält, die nicht durch den Kalk zersetzt werden und in die Lauge übergehen, anderseits aber der Kalk in der Regel etwas Kieselerde oder Thonerde enthält, die sich beim Kochen mit dem ätzend gemachten Kali lösen. Bei der Aetznatronbereitung kommen, da das kohlensaure Natron weit leichter durch Krystallisation gereinigt werden kann, nur die Beimengungen des Kalks in Betracht. Will man z. B. für chemische und analytische Arbeiten ein chemisch-reines Kali- oder Natronhydrat darstellen, so muss man reines kohlensaures Kali oder Natron und einen durch Brennen von Marmor gewonnenen Aetzkalk anwenden; man kann zwar das Aetzendmachen der Lösung in einem blanken eisernen Gefäss vornehmen, muss aber die helle Lauge sogleich vom Anfang im Silberkessel eindampfen. Auf eine etwas kostspielige, aber schnelle Weise erhält man fast chemisch-reines Kali- oder Natronhydrat, wenn man das aus Pottasche oder Soda durch Kalk auf die gewöhnliche Weise gewonnene in dem stärksten, aber vollkommen gereinigten Weingeist löst und die durch Absetzen klar gewordene Lösung im Silberkessel eindampft. Der Weingeist, wenn er ziemlich wasserfrei ist, löst nemlich nur die reinen Alkalien und lässt alle salzigen Beimengungen ungelöst.

Bei der Prüfung des geschmolzenen, trocknen oder gelösten Kalihydrates kann man sein Verhalten gegen starken Weingeist zur Hülfe nehmen; man löst jene in dem stärksten Weingeist oder mischt die Kalilauge mit der sechsfachen Menge absoluten Alkohols und überlässt die Flüssigkeiten der Ruhe; in beiden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0506-2
DFG

Fällen setzen sich die fremden Salze am Boden und zum Theil in einer sehr concentrirten Lösung ab. Man entfernt den weingeistigen Theil der Lösung und prüft den Absatz in verschiedenen Proben und zwar auf Kieselerde durch Eintrocknen der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit bis zur staubigen Trockne, Befeuchten des Rückstandes mit etwas Salzsäure und Lösen in Wasser an der theilweisen Unlöslichkeit, auf Kohlensäure durch Vermischen mit Salzsäure an dem Aufbrausen, auf Salpeter durch Erhitzen der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mit einem Tropfen schwefelsaurer Indiglösung an der stattfindenden Entfärbung, auf Chloralkalimetall in der mit Salpetersäure übersättigten Probe durch salpetersaures Silberoxyd und auf schwefelsaure Salze in der mit Salpetersäure übersättigten Probe durch Chlorbaryum; eine braune Färbung des trocknen oder gelösten Kalihydrates ist durch Moderbildung aus organischen Substanzen bedingt, welche eintritt, wenn die Aetzlauge mit einem Holzspatel umgerührt wird oder beim zu scharfen Einkocheu schäumt und mit dem Holzdeckel in Berührung kommt, oder wenn sie in Flaschen mit Kork verschlossen aufbewahrt wird*) u. s. w. Auch das durch Weingeist gereinigte Kalihydrat kann eine dunkle Farbe haben, wenn der Weingeist noch Fuselöl enthält oder die Lösung lange gestanden hat.

Das Kalihydrat ist eine dem Natronhydrat sehr ähnliche farblose oder grauweisse Masse von 1,708 spec. Gewicht, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich beim Weissglühen in alkalisch riechenden Dämpfen, wird an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit und Kohlensäure feucht und zuletzt flüssig, wirkt auf die organischen Körper wie das Natronhydrat, dem es auch in dem Verhalten gegen Fette, Harze, Wachs, Schwefel und Schwefelmetalle, Kieselerde, Thonerde und einige Metalloxyde gleich ist, und löst sich leicht in Wasser und Weingeist; aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisiren beim starken Abkühlen deutliche Oktaëder oder vierseitige Tafeln mit 4 Antheilen Wassers.

Das Kalihydrat wird in fester Form nur als Aetzmittel und auch flüssig zum äusserlichen Gebrauch benutzt; früherhin diente die Lösung in Weingeist (*Tinctura kalina*) zum innerlichen Gebrauch; pharmaceutisch wird das Aetzkali oder seine Lösung zur Darstellung verschiedener Präparate verwendet. In den technisch-chemischen Gewerben, wie in den Bleichanstalten, in den Seifen siedereien, in den Färbereien u. s. w. war früher sein Verbrauch sehr gross, wird aber jetzt häufig durch den des Natrons ersetzt.

Als *Pasta caustica viennensis* hat die Oestreich. Pharmakopöe ein Aetzmittel aufgeführt, das aus fünf Drachmen trocknen Aetzkalis und sechs Drachmen Aetzkalkes zusammengesetzt und jedesmal bei Verordnung frisch bereitet ingut verschlossenen Gläsern abgegeben werden soll.

*) Die Aufbewahrung des flüssigen und selbst des festen Kali- und Natronhydrates in mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern veranlasst oft das sog. Einwachsen jener, was dadurch abgehalten werden kann, dass man die Rauhheiten der Berührungsflächen zwischen Stöpsel und Flaschenhals erst durch Nachschleifen mit feinem Smirgel und Wasser und dann durch Poliren mit feinem Blutsteinpulver und Wasser beseitigt. Ein mit Paraffin getränkter Korkstopfen ist ohne Gefahr einer Verunreinigung der ätzenden Laugen und festen Alkalien zum Verschluss deren Standgefässe brauchbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0507-8

Kaliumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Kali ist unter allen der mächtigste basische Körper und entzieht mit wenigen Ausnahmen den Salzen der übrigen Basen die Säure, damit die Kalisalze, *Salia kalica*, bildend. Diese sind durchgehend, wenn auch mitunter nur in vielem Wasser löslich und meist krystallisirbar, färben vor dem Löthrohr die Weingeistflamme violett und das durch Nickeloxyd gelb gefärbte Boraxglas blau und geben in den nicht zu verdünnten Lösungen mit Kieselfluorwasserstoffsäure, Weinsäure und schwefelsaurer Thonerde weisse, mit Platinchlorid oder Kohlenstickstoffsäure gelbe, in vielem Wasser, aber nicht in Weingeist lösliche Niederschläge.

Salpetersaures Kali.

Kali nitricum . $KO, NO_5 = 101{,}0$.

Dieses Salz heisst auch wegen der Basis oder der Form seiner Krystalle Kalisalpeter oder prismatischer Salpeter, auch kurzweg Salpeter, *Nitrum kalicum s. prismaticum*, *Nitrum*. Es findet sich im Mineral- und Pflanzenreich und bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Körper unter Gegenwart stark basischer Substanzen, die unter gewissen Umständen von selbst eintritt oder künstlich zur Salpetergewinnung eingeleitet wird.

Die Bedingungen zur Bildung von salpetersaurem Kali oder anderen salpetersauren Salzen finden sich häufig von selbst oder durch Zufälligkeiten in der Natur; in letzterer Beziehung verweisen wir nur auf die Erde der Viehställe und der Kellerböden, das Mauerwerk aus Kalk oder kalkhaltigem Lehm u. s. w., in denen sich mit der Länge der Zeit durch die Verwesung vorhandener stickstoffartiger organischer Substanzen salpetersaure Salze bilden und dann selbst mit Vortheil zur Gewinnung von Salpeter benutzt werden können, indem man sie gleich der Erde derSalpeterplantagen bearbeitet.

Diese selbstthätigen Quellen von Salpeter sind aber bei dem grossen Bedarf daran, besonders in Kriegszeiten, wenn die Zufuhr des ostindischen Salpeters und des Chilesalpeters für eine der Kriegsparteien abgeschnitten ist, nicht ausreichend und man muss dann durch die Kunst den Bedarf zu erzielen suchen. Dieses geschieht auch ohne solche Zwischenfälle in den sog. Salpeterplantagen, wo man absichtlich stickstoffhaltige organische, besonders aber thierische Substanzen mit Stroh und anderen Pflanzenresten, so wie auch mit Erde und Schutt, ausgelaugter Holzasche und gebrauchter Salpetererde vermengt in Wänden aufstellt und sie unter öfterem Befeuchten so lange stehen lässt, bis die Wände auf mehrere Zoll tief so reich an Salpeter geworden sind, dass sie sich für die Bearbeitung darauf eignen. Die Oberfläche wird dann abgekratzt, was so oft wiederholt wird, als sich nach Verlauf mehrere Monate Salpeter wieder erzeugt hat; das Abgekratzte wird als Salpetererde verarbeitet. Sie besteht neben unlöslichen erdigen Substanzen und anderen Salzen aus salpetersauren Salzen von Kali, Natron, Kalk und Magnesia und wird,

wie auch die Erde aus Viehställen, besonders die aus Schafställen, durch Wasser ausgelaugt; die in der Lauge aufgelösten salpetersauren Salze werden durch Pottaschenlösung oder Aschenlauge in salpetersaures Kali verwandelt, indem die Magnesia und der Kalk an die Kohlensäure des in der Pottasche oder Holzasche enthaltenen kohlensauren Kalis treten und dagegen das Kali die mit ihnen verbunden gewesene Salpetersäure aufnimmt. Die so erhaltene Salpeterlauge enthält aber auch alle übrigen nicht zersetzten oder neugebildeten löslichen Salze aus der Salpetererde und der Pottasche oder Holzasche, nebst organischen Stoffen; sie wird fürerst unter Zusatz von Blut oder Leim erhitzt und von dem dabei sich bildenden Schaume getrennt, hierauf eingedampft, wobei sich am Boden Kalk, Gyps und Magnesia absondern und herausgekrückt werden, dann längere Zeit bei 50° erhalten, wo sich Chlorkalium und Chlornatrium abscheiden, und endlich der vollständigen Abkühlung und Ruhe überlassen, wobei der sog. Rohsalpeter anschiesst. Dieser wird nun wie der aus Ostindien stammende, dort durch einfaches Zusammenkehren gesammelte Salpeter gereinigt, indem man ihn fürerst mit kaltem Wasser abwäscht und hierauf in der geringsten Menge kochenden Wassers löst, wobei Chlorkalium und Chlornatrium grösstentheils ungelöst bleiben; die davon getrennte Lauge wird nochmals mit Leimlössug erhitzt und abgeschäumt, nach der Klärung in Bottiche abgelassen und hier bis zum Erkalten umgerührt, wobei sich das Salz sehr fein krystallinisch als sog. Salpetermehl abscheidet. Dieses wird nun mit einer Lösung von reinem Salpeter gewaschen und getrocknet als solches oder bei der niedrigsten Temperatur zu centnerschweren Kuchen verschmolzen verkauft, oder auch wieder in der geringsten Menge kochenden Wassers gelöst der langsamen Abkühlung und Krystallisation überlassen.

Der so gewonnene Salpeter kommt in den Haudel und muss für die medicinische Verwendung nochmals durch Umkrystallisation gereinigt werden. Man verfährt dabei nach der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe auf eine fast gänzlich ungenügende Weise und erhält dabei kaum ein etwas reineres Salz, als man in Verwendung genommen hat; man soll nemlich den Salpeter in der geringsten Menge kochenden Wassers lösen und die filtrirte Lösung erkalten lassen, wobei aber von den entstehenden Salpeterkrystallen so viel die fremden Salze enthaltende Mutterlauge eingeschlossen wird, dass diese durch Abspülen nicht beseitigt werden kann. Es ist viel zweckmässiger, dass man die kochendheisse Salpeterlösung, nachdem sie nöthigen Falles durch Zusatz von etwas kohlensauren Kalis bis zur schwach alkalischen Reaction von etwa vorhandenen Kalk- nnd Magnesiasalzen befreit und kochend heiss filtrirt worden ist, in einem passenden Gefäss z. B. in einem Steintopf, der zuvor gehörig erwärmt worden ist, bis zur vollständigen Abkühlung mittels eines reinen hölzernen Spatels fortwährend umrührt, dann das gebildete, fein krystallinische Salpeterpulver auf einen mehr spitzwinkeligen Trichter, bei grösseren Quantitäten in eine thönerne Zuckerhutform, deren Oeffnung durch Baumwolle lose verschlossen worden ist, bringt, hier an der Oberfläche gleichmässig ausgebreitet mit einer doppelten Lage langsam durchlassenden Filtrirpapiers vollständig bedeckt und dieses einen halben Zoll hoch mit destillirtem Wasser übergiesst. Beim Durchsickern desselben wird die noch vorhandene Mutterlauge vollständig nach unten verdrängt und sobald das Abtröpfelnde bei Prüfungen keine fremden Stoffe mehr zeigt, lässt man vollständig ablaufen und bringt das Salzpulver auf eine flache Porzellanschale an einem mässig warmen Ort zum Austrocknen, worauf man es zerreibt und als *Kali nitricum depuratum* aufbewahrt. Die Mutterlauge wird mit dem Spülwasser vermischt zur Krystallisation verdampft und der hierbei gewonnene Salpeter für gewöhnliche Zwecke verwendet.

Jetzt bereitet man auch den Kalisalpeter aus dem Chilesalpeter, indem man diesen, in der geringsten Menge kochenden Wassers gelöst, mit der gleichen Menge kohlensauren Kalis in heissem Wasser gelöst vermischt und die Lösung

der Abkühlung überlässt, wobei salpetersaures Kali krystallisirt und kohlensaures Natron in Lösung bleibt;

$$NaO, NO_5 + KO, CO_2 + xAq = KO, NO_5 + NaO, CO_2 + xAq.$$

In dem ausgeschiedenen Kalisalpeter ist aber etwas kohlensaures Natron und in diesem etwas Salpeter enthalten. Um beide Producte vollständig von einander zu trennen, muss jedes derselben zu wiederholten Malen aus der geringsten Menge heissen Wassers umkrystallisirt werden.

Die Prüfung des Salpeters geschieht in der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlormetalle, mit Chlorbaryum auf schwefelsaure Salze, mit oxalsaurem Kali auf Kalk und mit phosphorsaurem Ammoniak in der vom Kalk getrennten Probe auf Magnesia; Natron erkennt man aus einer heissbereiteten concentrirten Salpeterlösung nach dem Erkalten und Krystallisiren in der Mutterlauge durch antimonsaures Kali an den bald krystallinisch werdenden Niederschlag.

Der Kalisalpeter krystallisirt in wasserfreien, luftbeständigen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, hat einen salzig-kühlenden Geschmack, zerknistert bei kleinen Temperaturveränderungen, schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer ölartigen, dicklichen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer grobstrahligen Masse. In dieser Form kommt der Salpeter häufig im Handel als Kuchen bis zu einem Centner schwer vor und wird er auch in kleinen Zeltchen geformt als *Kali nitricum fusum* oder *Nitrum tabulatum* verwendet.

Dieser zu Zeltchen geformte Salpeter, welcher früher *Lapis prunellae* hiess, ist noch in der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommen. Die Zeltchen erhält man dadurch, dass man in einem Silbertiegel den Salpeter bis zum öligen Fluss erhitzt und ihn dann in einzelnen Tropfen auf eine polirte Steinplatte oder ein reines Kupferblech fallen lässt. Man kann sich auch eines hessischen Schmelztiegels bedienen und bei grösseren Quantitäten das Rotuliren mittels einer langstieligen irdenen Tabackspfeife, deren Kopf spitzwinkelig gegen das Rohr steht und am Grund durchbohrt ist, vornehmen, indem man damit den schmelzenden Salpeter herausnimmt und auf einem Stein ausröpfeln lässt.

Bei noch höherer Temperatur bildet sich unter Freiwerden von $^2/_3$ Sauerstoffgas aus der Salpetersäure salpetrigsaures Kali, (KO, NO_3) welches endlich bei der Rothglühhitze in Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kali zerfällt. In Wasser ist der Salpeter unter Temperaturerniedrigung leicht löslich; er braucht bei gewöhnlicher Temperatur die vierfache, beim Sieden nur die halbe Menge Wassers zur Lösung; auch ist er in sehr wasserhaltigem, aber gar nicht in wasserfreiem Weingeist löslich.

Der Salpeter wird medicinisch besonders innerlich, mitunter auch äusserlich als Kälte erregender Umschlag (50 Th. Salpeters, 54 Th. Chlorkaliums und 32 Th. Salmiaks in wenig Wasser gelöst bedingen ein Fallen des Thermometers unter 0°) benutzt. Er wird in den pharmaceutischen Laboratorien besonders zur Darstellung von reinem kohlensaurem Kali und von Salpetersäure, ferner bei der Schwefelsäurefabrikation, zum Oxydiren von Metallen, besonders bei der Darstellung gewisser Antimonialpräparate, zum Baumé'schen

Schnellfluss (3 Th. Salpeterpulvers, 1 Th. Schwefelblumen und 1 Th. trocknen feinen Sägmehles, bringt eine Nussschale voll eine kleine Silbermünze zum Schmelzen), zum schwarzen Fluss oder Reducirfluss (durch Verpuffen von 1 Th. Salpeters mit 2 Th. Weinsteins darzustellen und wegen seines Kohlenstoff- und Alkaligehaltes zum Reduciren von Metallsalzen dienend), zum Knallpulver (aus 3 Th. Salpeters, 2 Th. kohlensauren Kalis und 1 Th. Schwefelblumen bestehend, verpufft erst nach längerem Erhitzen plötzlich und mit starkem Knall), zu den Weissfeuermassen (z. B. aus 20 Th. Salpeters, 7 Th Schwefels und 2 Th. Realgars oder aus 48 Th. Salpeters, $13^1/_4$ Th. Schwefels und $13^1/_4$ Th. Schwefelantimons oder 75 Th. Salpeters, 24 Th. Schwefels und 1 Th. Kohle oder aus 100 Th. Mehlpulvers [der Staub des Schiesspulvers] und 25 Th. Gusseisenspäne u. s. w.), ferner beim Feinschmelzen des Silbers, zum Färben des Goldes, bei verschiedenen anderen metallurgischen Arbeiten, bei der Glasfabrikation, in der grössten Menge aber zur Fabrikation von Schiesspulver verwendet; auch benutzt man ihn als Beize für Fleischwaaren.

Kohlensaures Kali.

Kali carbonicum . $KO, CO_2 = 69{,}0$.

Dieses Salz heisst wegen seines Vorkommens in der Pflanzenasche und wegen seiner alkalischen Eigenschaft vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile*, und wegen der Gewinnung aus Asche in Pötten (Pott ist die plattdeutsche Bezeichnung für Topf) Pottasche, *Potassa*, auch *Cineres clavellati;* es wird für den pharmaceutischen Gebrauch theils als Pottasche, theils als gereinigte Pottasche, theils als reines kohlensaures Kali verwendet und im letzteren Fall durch Zersetzung eines pflanzensauren Kalisalzes in der Hitze für sich oder mittels Salpeter gewonnen.

Die Pottasche wird in holzreichen Gegenden, jetzt fast nur noch in Russland und Amerika, aus der Asche der Bäume gewonnen, indem man diese mit Wasser auslaugt, die Lösung eindampft und den trocknen Rückstand durch Calciniren entwässert und von den vorhandenen organischen Stoffen befreit. Das Product ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Kali carbonicum crudum* aufgeführt.

Die Preuss. Pharmakopöe gestattet für gewisse Zwecke die Verwendung der gereinigten Pottasche, *Kali carbonicum depuratum*, die auf folgende Art gewonnen werden soll. Ein Pfund Pottasche wird mit zwei Pfund kalten gemeinen Wassers übergossen und unter öfterem Umrühren einige Zeit hingestellt, worauf die Flüssigkeit filtrirt und in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne verdampft wird; der trockne Rückstand wird in dem gleichen Gewicht gemeinen kalten Wassers aufgelöst und die filtrirte Lauge wiederum zur staubigen Trockne eingedampft und der Rückstand noch warm in ein erwärmtes, gut zu verschliessendes Glas gebracht.

Die rohe Pottasche enthält neben kohlensaurem Kali auch schwefelsaures Kali, Chlorkalium und einige sehr schwer oder gar nicht lösliche Salze; diese sollen durch das Uebergiessen mit der doppelten Menge Wasser zum grössten Theil ungelöst bleiben, was wohl erzielt wird, wenn man eben nur die gebildete Lauge abfiltrirt; da aber der Rückstand noch kohlensaures Kali enthält, so werden durch das Auswaschen desselben auch andere Salze mit gelöst, die nun durch ein zweites Lösen der eingetrockneten Lauge beseitigt werden sollen. Man gelangt zu einem besseren Resultat, wenn man die rohe Pottasche in

einem eisernen Topf oder Kessel in der doppelten Menge Wassers beim Sieden löst, die Flüssigkeit durch ein genässtes Papierfilter seiht, das Ungelöste auf dem Filter mit etwas Wasser auswäscht und das ganze Filtrat in dem gereinigten Kessel so weit verdampft, bis sich am Boden Salzkrusten abscheiden. Man überlässt die so weit concentrirte Lauge der Abkühlung so lange, bis die ausgeschiedene Krystallmasse nicht weiter vermehrt wird; diese besteht aus schwefelsaurem Kali, enthält aber auch zuweilen krystallisirtes kohlensaures Kali. Die Lauge wird von der Krystallmasse abgegossen und diese selbst auf einem Trichter zum Abtröpfeln gebracht; enthält sie kohlensaures Kali krystallisirt, so stellt man den Trichter auf einer Flasche an einen feuchten Ort, wo dann das kohlensaure Kali zerfliesst und abtröpfelt. Die von der Krystallmasse befreite Lauge enthält nun neben kohlensaurem Kali auch kieselsaures Kali und Chlorkalium; um sie von diesen zu befreien, wird die Lauge so weit eingedampft, dass sie sich durch und durch trübt nnd beim Erkalten krystallisirt; man überlässt sie an einem trocknen Ort der Abkühlung und Krystallisation und bringt die sich nicht weiter vermehrende Krystallmasse auf einen lose mit Baumwolle verstopften Trichter zum Abtröpfeln; das Ablaufende ist vorzugsweise eine Lösung des kieselsauren Kalis und Chlorkaliums, während auf dem Trichter das kohlensaure Kali bleibt, das, wenn Nichts mehr abläuft, in einem eisernen Kessel bis zur staubigen Trockne erhitzt und dann in wohl verschlossene Gläser gebracht wird.

Die Prüfung der gereinigten Pottasche geschieht wie die des reinen kohlensauren Kalis, nur dass bei ersterer Spuren fremder Salze nicht berücksichtigt werden.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat die gereinigte Pottasche nicht aufgeführt, sondern verordnet für alle Fälle, wo überhaupt die Verwendung der rohen Pottasche nicht zulässig ist, die eines reinen kohlensauren Kalis, *Kali carbonicum purum*, wofür sie folgende Vorschrift aufgenommen hat. Eine beliebige Menge gereinigten Weinsteins wird in einem eisernen Tiegel so lange gebrannt, bis der Inhalt glüht, ohne dass noch Rauch oder eine Flamme aus demselben hervorkommt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit destillirtem Wasser ausgelaugt und das farblose Filtrat in einem blanken eisernen oder silbernen Kessel unter fortwährendem Umrühren zur Trockene verdunstet, der Rückstand zerrieben und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Wenn die Calcination des Weinsteins gehörig ausgeführt worden ist und dieser an und für sich rein war, so erhält man hierbei ein kohlensaures Kali, das bis auf eine Spur von Kalk aus dem Weinstein als rein betrachtet werden kann; es ist jedoch diese Bereitungsmethode des kohlensauren Kalis eine sehr kostspielige, da höchstens 38% gewonnen werden, wenn man nicht damit die Darstellung des brenzlichen Weinsteingeistes (vergl. unter Weinsäure) verbinden kann. Die Preuss. Pharmakopöe, welche ebenfalls ein *Kali carbonicum purum* für bestimmte Zwecke verwendet wissen will, hat ein billigeres und ganz zweckentsprechendes Verfahren zur Bereitung dieses reinen Salzes aufgeführt. Man soll drei Pfund gepulverten gereinigten Weinsteins und ein und ein halbes Pfund gereinigten Salpeters, nachdem jeder für sich gehörig ausgetrocknet worden ist, innigst vermengt in einen hinreichend weiten eisernen Grapen (Topf mit drei Beinen) bringen und hier einen Kegel davon bilden, dessen Spitze mit Hülfe einer glühenden Kohle entzündet wird (die Entzündung pflanzt sich durch den ganzen Kegel fort); man hat darauf zu sehen, dass nach stattgefundener Verpuffung kein Theilchen von der Gluth unberührt geblieben ist. Nach dem Erkalten wird die kohlige Masse mit zwei Pfund kalten destillirten Wassers vermischt und unter öfterem Umrühren eine Zeit lang hingestellt. Man bringt dann das Gemische auf ein (zuvor genässtes) Filter zum Ablaufen, ohne das Zurückbleibende auszuwaschen, verdampft das

farblose Filtrat in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne, zerreibt den noch heissen Rückstand und bringt ihn sogleich in ein zuvor erwärmtes und nach der Einfüllung gut zu verschliessendes Gefäss.

Diese Methode der Darstellung des kohlensauren Kalis beruht darauf, dass bei der Entzündung des Gemenges aus Weinstein und Salpeter die Salpetersäure desselben zersetzt und ihr Sauerstoff zur Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs in der Weinsäure des Weinsteins verwendet wird, das Kali des Salpeters und Weinsteins aber sich sogleich mit der gebildeten Kohlensäure verbindet, wie auch das Kali in Weinstein bei dessen Verkohlung für sich mit der dabei entstehenden Kohlensäure zusammentritt. Betrachten wir die Zusammensetzung des Weinsteins nach seinen Elementen ($=KO, 2C_4H_2O_5, HO$) und die Verhältnisse, in welchen Weinstein und Salpeter auf einander wirken sollen, zu den chemischen Gewichten und Endresultaten, so finden wir, dass noch nicht genug Salpeter vorhanden ist, um allen Kohlenstoff zu Kohlensäure zu verbrennen. Bei der vollkommenen Verbrennung würden sich der chemische Process durch nachstehende Formel und unterhalb stehende Zahlenverhältnisse versinnlichen lassen:

$$\underbrace{KO, 2C_4H_2O_5 + HO}_{188{,}0} + \underbrace{2KO, NO_5}_{202{,}0} = \underbrace{2N}_{28} + \underbrace{3(KO, CO_2)}_{207{,}0} + \underbrace{5CO_2}_{110} + \underbrace{5HO}_{45}$$

$$\overbrace{\qquad\qquad}^{390{,}0} \qquad\qquad \overbrace{\qquad\qquad\qquad}^{390{,}0}$$

Es müssten daher, wenn man eine vollständige Oxydation der brennbaren Weinsteinelemente und eine grössere Ausbeute von kohlensaurem Kali bezwecken wollte, auf 100 Theile Weinsteins 107 Theile Salpeters oder doch wenigstens von beiden gleich viel genommen werden. In jedem Fall ist aber die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe billiger als die der des Oestreich. auszuführen, da man nach dieser aus 36 Unzen Weinsteins nur etwas über 13 Unzen, nach der der Preuss. durch Zusatz von 18 Unzen Salpeters aber gerade die doppelte Menge (26 Unzen) kohlensauren Kalis erhält und der Salpeter, selbst im vollkommnen gereinigten Zustand noch immer billiger als ein gleiches Gewicht gereinigten Weinsteins ist.

Was die Verpuffung des Gemenges aus Weinstein und Salpeter betrifft, so können wir nicht dazu rathen, die ganze Masse, wie die Pharmakopöe anführt, auf einmal in Entzündung überzuführen, indem eines Theiles durch die hohe Gluth in den Dämpfen Kali mit weggerissen werden kann, anderen Theiles durch die Herumschleuderung Theile der Masse der chemischen Reaction entzogen werden. Es ist zweckmässiger, einen kleinen Theil des Gemenges fürerst in den stark erhitzten Grapen zu bringen und zu entzünden, dann aber rasch hintereinander löffelweise das Gemische zuzusetzen und dabei den Boden des Grapens durch Kohlenfeuer fortwährend im Glühen zu erhalten, das an die Wände Fliegende durch einen Spatel stets nach der Hauptmasse hinzuschieben und nach beendigter Verpuffung noch eine kurze Zeit hindurch den Grapen stärker in Gluth zu bringen. Nach beendigtem Process und Abkühlen lässt sich der Inhalt des Grapens als eine lockere Masse leicht herausnehmen und auf die angegebene Weise weiter behandeln.

Wenn Weinstein und Salpeter gehörig gereinigt waren und das Verpuffen zweckgemäss ausgeführt worden ist, so erhält man nach dem Ausziehen mit destillirtem Wasser und Eindampfen ein kohlensaures Kali, das nur Spuren von Kalk enthält. Soll es auch von diesem befreit werden, was jedoch keine Pharmakopöe verlangt, so kann man die sehr concentrirte Lösung der Krystallisation überlassen, wobei nur reines kohlensaures Kali krystallisirt, das nach dem Ablaufen der Mutterlauge für sich eingetrocknet und aufbewahrt, dagegen diese nach dem Eintrocknen als gereinigte Pottasche verwendet werden kann.

Die Prüfung des kohlensauren Kalis geschieht auf Wasser durch Erhitzen in einer Glasröhre, in der mit Salpetersäure übersättigten Lösung durch Ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0513-0

dampfen und Wiederauflösen auf Kieselerde an dem Rückstand, durch Chlorbaryum auf schwefelsaure Salze, durch salpetersaures Silberoxyd auf Chloride, durch oxalsaures Kali (in der neutralisirten Lösung) auf Kalk und in der mit Salpetersäure übersättigten, aufgekochten und mit Ammoniak wieder vollständig neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium auf phosphorsaure Salze an dem entstehenden weissen Niederschlag. Sämmtliche Beimengungen sind zwar in der gereinigten Pottasche nachzuweisen, dürfen sich aber nur in geringer Menge zeigen und müssen mit Ausnahme des Kalks in dem reinen kohlensauren Kali gänzlich fehlen. Dieses selbst kann Cyankalium (aus dem Stickstoff des Salpeters, Kohlenstoff und reducirtem Kalium gebildet) enthalten, was dadurch nachgewiesen wird, dass man seine Lösung mit einer oxydhaltigen Eisenoxydullösung vermischt und dann Salzsäure bis zur Lösung des braunen Niederschlages zusetzt, wobei Berlinerblau zurückbleiben würde, wenn Cyankalium vorhanden war.

Das reine kohlensaure Kali, welches wegen seiner Gewinnung aus Weinstein auch Weinsteinsalz, *Sal Tartari*, genannt wird, ist ein weisses, an der Luft begierig Feuchtigkeit anziehendes Pulver von stark alkalischer Reaction und laugenhafter Geschmack; es löst sich sehr wenig in Weingeist, äusserst leicht in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in trüben rhombischen Oktaëdern mit 2 Antheilen Wassers.

(Die Lösung von 1 Theil scharf getrockneten reinen kohlensauren Kalis in 2 Theilen destillirten Wassers ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Kali carbonicum purum solutum*, in der Preuss. als *Liquor Kali carbonici* mit den alten Synonymen *Liquor Salis Tartari* und *Oleum Tartari puri deliquium* aufgeführt und soll von 1,33 [bis 1,335] spec. Gewicht sein)

Die Pottasche stellt eine weisse oder bläuliche (Perlasche), auch bläuliche und grüngefleckte (Danziger und Russische Pottasche) oder röthliche (Nordamerikanische Pottasche), feste, zum Theil auch pulverige Masse dar und enthält ausser veränderlichen Mengen von kohlensaurem Kali (die Preuss. Pharmakopöe will eine Pottasche von wenigstens 70% an kohlensaurem Kali verwendet wissen) auch andere Salze von Kali, Natron, Kalk und Magnesia, Chlorkalium, Kieselerde, Thonerde, Manganoxyd (in der grün gefleckten) und Eisenoxyd. Der Gehalt an kohlensaurem Kali kann annähernd dadurch bestimmt werden, dass man 1 Loth Pottasche, wie sie zur Untersuchung vorkommt, auflöst und das Filtrat in einem dünnen Gläschen mit etwa 2 Loth Salzsäure in einem anderen Gläschen auf ein und derselben Wagschale abwiegt, dann von der Salzsäure zugiesst, bis diese vorwaltend ist, einige Zeit schwach zur Austreibung bis auf + 60° erwärmt und dann den erlittenen, in Kohlensäure bestehenden Gewichtsverlust bestimmt; 100 Gran Kohlensäure oder Gewichtsverlust entsprechen etwa 313 Gran kohlensaurem Kali. Eine ziemlich reine Pottasche wird durch Calciniren etc. der Rübenmelasse gewonnen.

Das kohlensaure Kali wird häufig als solches zum innerlichen Gebrauch,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0514-6

gewöhnlich aber dann als ein anderes Kalisalz verwendet, indem man es oft zum Sättigen von Säuren und sauren Pflanzensäften verwendet. Ausserdem benutzt man es, zum Theil sogar als rohe Pottasche, zur Darstellung von Aetzkali und verschiedenen anderen Kaliumverbindungen und zum Entwässern des Weingeistes pharmaceutisch, so wie es auch in der Technik z. B. bei der Glasfabrikation, zur Darstellung von Farbwaaren, zur Bereitung von Blutlaugensalz, in der Töpferei, Seifensiederei, Färberei, Kattundruckerei, Bäckerei u. s. w. vielseitige Anwendung findet.

Doppelt kohlensaures Kali.

Kali bicarbonicum . $KO, HO, 2\,CO_2 = 105{,}0$

Dieses Salz entsteht unter denselben Bedingungen wie das doppeltkohlensaure Natron, also durch Einfluss von Kohlensäure auf kohlensaures Kali.

Man wendet dazu eine Lösung von kohlensaurem Kali in der 3—4 fachen Menge Wassers an und lässt in diese auf die beim doppelt-kohlensauren Natron angegebene Weise Kohlensäuregas einströmen, wobei sich das doppeltkohlensaure Kali auf der Oberfläche abscheidet und bald zu Boden sinkt; ist die Sättigung vollendet, so spült man die Krystallmasse einige Male mit wenig kalten destillirten Wassers ab und trocknet sie bei mittlerer Wärme. Wöhler lässt die durch Verkohlung von Weinstein erhaltene kohlige Masse mit etwas Wasser angefeuchtet in einem passenden, aber durch umgebendes Wasser gut abgekühlten Gefäss (weil eine starke Erhitzung bei der Verdichtung stattfindet) mit hinreichendem Kohlensäuregas in Berührung kommen und löst nach beendigter Absorption das gebildete Salz in Wasser von 60°C.; aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das meiste Salz und der Rest kann aus der Mutterlauge durch freiwillige Verdunstung erhalten werden. Das Spülwasser der Krystalle mit der letzten Mutterlauge eingedampft und der Rückstand geglüht giebt ein brauchbares kohlensaures Kali.

Die Prüfung dieses Salzes auf die Sättigung mit Kohlensäure geschieht wie die des doppelt-kohlensauren Natrons durch schwefelsaures Manganoxydul; Verunreinigungen aus dem kohlensauren Kali werden ganz nach derselben Weise erkannt, wie oben angegeben worden ist.

Das doppelt-kohlensaure Kali krystallisirt in luftbeständigen geraden rhombischen Säulen von mild salzigem Geschmack und ist ziemlich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich; beim Erhitzen für sich entlässt es genau die Hälfte, beim Erhitzen in der wässerigen Lösung nur $^1/_4$ seiner Kohlensäure. Seine wässerige Lösung löst metallisches Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von kohlensaurem Eisenoxyd-Kali ($3\,[KO,CO_2,] + Fe_2O_3, 3\,CO_2$) auf, in welchem also kohlensaures Eisenoxyd enthalten ist.

Das Salz wurde früher häufig angewendet, ist aber durch das gleichwirkende doppelt-kohlensaure Natron fast gänzlich verdrängt worden.

Unterchlorigsaures Kali.

Dieses Salz bildet in seiner zugleich Chlorkalium und doppelt-kohlensaures

Kali enthaltenden Lösung die ursprüngliche Javelli'sche Lauge und wird wie das unterchlorigsaure Natron bereitet und verwendet.

Chlorsaures Kali.

Kali chloricum . $KO, ClO_5 = 122{,}5$.

Dieses Salz wurde früher als eine Verbindung von Kali mit oxydirter Salzsäure (unserem Chlor) betrachtet und desshalb oxydirt salzsaures Kali, *Kali oxymuriaticum*, genannt. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Kalihydrat in Wasser gelöst und wurde früherhin auf diese Weise dargestellt; jetzt bereitet man es durch Zersetzung des chlorsauren Kalks mit Chlorkalium oder durch Einleiten von Chlorgas in ein wässeriges Gemische von Aetzkalk und kohlensaurem Kali. Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus Fabriken bezogenen Salzes, nach der Preuss. Pharmakopöe soll dieses aber durch Umkrystallisation gereinigt werden.

Die Bereitung des chlorsauren Kalis durch Einleiten von Chlorgas in Aetzkalilösung ist zwar die einfachste, aber wegen der vorhergehenden Darstellung dieser Lösung die kostspieligste. Man leitet das gewaschene Chlorgas so lange in eine Kalilösung von 1,33 spec. Gewicht, als noch eine Absorption stattfindet. Hierbei werden je 6 Antheile Chlor und Kali in Anspruch genommen, von den 5 Antheile Kali ihren Sauerstoff an 1 Anth. Chlor zu Chlorsäure abgeben, dagegen 5 Anth. Chlor mit den 5 desoxydirten Antheilen des Kalis zu Chlorkalium zusammentreten;

$$6\,KO + 6\,Cl + x\,Aq = KO, ClO_5 + 5\,KCl + x\,Aq.$$

Das chlorsaure Kali krystallisirt zum grossen Theil aus und muss durch Abspülen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Man wendet wohl auch statt der Kalilauge eine Lösung von gereinigter Pottasche in der 2- bis 3fachen Menge Wassers an, die so lange mit gewaschenem Chlorgas unter gelinder Erwärmung in Berührung kommt, bis dieses nicht mehr absorbirt wird; der Erfolg ist derselbe, nur dass hier die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird;

$$6\,(KO, CO_2) + 6\,Cl + x\,Aq = KO, ClO_5 + 5\,KCl + 6\,CO_2 + x\,Aq.$$

In beiden Fällen findet ein grosser Verlust von Kali statt, da das entstehende Chlorkalium einen nur sehr untergeordneten Werth hat. Man hat desshalb in der neueren Zeit durch Ersatz einer billigeren Base, durch Kalk, das Salz weit billiger herzustellen gelernt und verfährt dabei auf verschiedene Weise. Nach dem einen Verfahren wird in Wasser vertheiltes Kalkhydrat unter Erwärmung so lange mit Chlorgas behandelt, bis dieses unabsorbirt entweicht; es entsteht hierbei wie aus Kali das chlorsaure Kali hier chlorsaurer Kalk, der dann mit einer entsprechenden Menge von Chlorkalium bis zur Krystallisation verdunstet wird; es findet ein Austausch zwischen dem Chlor des Chlorkaliums und dem Calcium des Kalks zu Chlorcalcium statt und dessen Sauerstoff tritt an das Kalium, das sich nun als Kali mit der Chlorsäure verbindet und wegen der Leichtlöslichkeit des Chlorcalciums in Wasser als chlorsaures Kali auskrystallisirt;

$$CaO, ClO_5 + KCl + x\,Aq = CaCl + KO, ClO_5 + x\,Aq.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0516-7

Man vermischt auch wohl sogleich 7 Th. Chlorkaliums und 23 Th. Aetzkalks mit Wasser zu einem dünnen Brei, der erwärmt mit Chlorgas so lange behandelt wird, bis dieses unabsorbirt entweicht; hierbei wird sogleich in jedem Theilchen entstehenden chlorsauren Kalks durch das Chlorkalium der eben erklärte Umtausch der Bestandtheile veranlasst. Auf gleiche Weise behandelt man ein Gemische von 7 Th. kohlensauren Kalis und 13 Th. gebrannten Kalks, das mit siedend heissem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist, mit Chlorgas, wo ebenfalls der Kalk die zur Bildung der Chlorsäure erforderliche Menge Sauerstoff hergeben muss und alles Kali zur Bildung von chlorsaurem Kali verwendet wird.

Die Reinigung des im Handel vorkommenden chlorsauren Kali geschieht nach der Preuss. Pharmakopöe auf die gewöhnliche Weise, indem man es in der hinreichenden Menge siedenden destillirten Wassers löst und die nöthigen Falles filtrirte Lösung der Abkühlung überlässt, die gebildeten Krystalle gut abwäscht und getrocknet als *Kali chloricum depuratum* aufbewahrt. Man kann aber auch das chlorsaure Kali mit destillirtem Wasser zu einem dicken Brei zerreiben, diesen auf einen lose mit Baumwolle verstopften Trichter bringen, mit einer Lage das Wasser schlecht durchlassenden Fliesspapiers bedecken und so lange durch Aufgiessen mit destillirtem Wasser auswaschen, bis eine Probe des Ablaufenden nicht mehr auf salpetersaures Silberoxyd reagirt; man trocknet dann das Salz bei gewöhnlicher Temperatur und zerreibt es vorsichtig.

Die Prüfung des chlorsauren Kalis geschieht in der wässerigen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd auf Chloride und durch oxalsaures Kali auf Kalk, auf trocknem Weg durch Erhitzen bis zur Austreibung des Sauerstoffgases, Lösen des Rückstandes in Wasser und Eintauchen von rothem Lackmuspapier auf Salpeter (indem dieser, wenn er beigemischt sein sollte, beim Glühen Aetzkali hinterlässt).

Das chlorsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder in vier- und sechsseitigen Tafeln und rhombischen Säulen, hat einen kühlend salzigen und widrigen Geschmack, phosphorescirt beim Stossen und Reiben im Dunkeln und ist in 16 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers löslich. Es schmilzt beim Erhitzen, zerfällt bei höherer Temperatur (anfangs unter Bildung von überchlorsaurem Kali) in Sauerstoffgas und Chlorkalium und verpufft in Berührung mit brennbaren Körpern beim Stossen, Reiben, Erhitzen oder Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure.

Das chlorsaure Kali wird mitunter als innerliches Heilmittel benutzt; seine Hauptverwendung findet es als Entzündung erregender Körper bei den Tupf- und Streichzündhölzchen und bei der Feuerwerkerei, ferner zur Darstellung von reinem Sauerstoffgas und zur schnellen Bereitung eines Bleichwassers, indem es mit Salzsäure übergossen Chlor entwickelt. Bei dem Zerreiben dieses Salzes muss das Hinzugeben oder Hinzukommen brennbarer Körper, besonders von Schwefel, vermieden werden, weil dann die für den Arbeiter gefährlichsten Explosionen veranlasst werden können.

Schwefelsaures Kali.

Kali sulphuricum . $KO, SO_3 = 87{,}0$.

Dieses Salz führt auch die Bezeichnungen *Tartarus vitriola-*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0517-3

tus oder *Arcanum duplicatum*, Vitriolisirter Weinstein, und findet sich in der Nähe von Vulkanen, in manchen Sorten Steinsalzes und daraus entspringenden Soolen, mit anderen schwefelsauren Salzen als Polyhalit ($KO,SO_3 + 2[CaO,SO_3] + MgO,SO_3 + 4HO$) in schiefen rhombischen Prismen, mit Alaunerde im Alaun und Alaunstein, ferner in den Pflanzen- und Thiersäften und wird bei vielen chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung des aus dem Handel bezogenen Salzes, während die Preuss. Pharmakopöe ein nochmaliges Umkrystallisiren desselben vorschreibt.

Die Gewinnung des schwefelsauren Kalis aus dem Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure aus Kalisalpeter durch Schwefelsäure ist etwas kostspielig, wenn man die in dem Rückstand befindliche überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Kali sättigen wollte; zweckmässiger ist es, diesen Rückstand in gepulverten Zustand mit der bei der Reinigung der Pottasche abfallenden Mutterlauge, die Chlorkalium und kieselsaures nebst etwas kohlensaurem Kali und dem ebenfalls dabei krystallinisch abgeschiedenen schwefelsauren Kali enthält, zu vermischen und unter Zusatz von Wasser zu kochen, indem man von dem gepulverten Salpetersäurerückstand so viel nimmt oder zusetzt, als noch ein Aufbrausen stattfindet; beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Kali ab und wird durch Spülen mit wenig Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit. In Fabriken wird jener Rückstand wohl auch für sich stark geglüht, um rauchende Schwefelsäure zu gewinnen, und dann in kochendem Wasser gelöst der Krystallisation überlassen.

Bei der Umkrystallisation des schwefelsauren Kalis verfährt man zweckmässig auf eine von der gewöhnlichen Methode etwas abweichende Weise. Nachdem nemlich aus der kochendheiss bereiteten Lösung des Salzes dieses beim Erkalten auskrystallisirt ist, setzt man zu der Mutterlauge eine neue Quantität des zu reinigenden Salzes, erhitzt damit und lässt krystallisiren, was man noch einige Male wiederholen kann. Das schwefelsaure Kali ist nemlich sehr schwerlöslich in kaltem Wasser und hinterlässt beim Abkühlen seiner heissbereiteten concentrirten Lösung eine Mutterlauge, die nur wenig noch von dem Salz enthält, wesshalb sie, um das Eindampfen zu ersparen, mehrere Male zum Lösen neuer Quantitäten verwendet werden kann, ohne dass die darin sich etwa sammelnden Beimengungen nachtheilig auf das Präparat, das nach dem Abspülen und Trocknen als *Kali sulphuricum depuratum* aufbewahrt wird, wirken. Enthält das Salz keine mechanischen Verunreinigungen, so kann man es auch fein zerrieben mit Wasser zu einem Brei anrühren und diesen auf einem lose mit Baumwolle verstopften Trichter mit wenig Wasser abspülen; nach dem Trocknen und Zerreiben der Salzmasse ist das Präparat sogleich für die Dispensation zu Pulvern oder Mixturen geeignet.

Die Prüfung des schwefelsauren Kali geschieht auf freie Säure durch blaues Lackmuspapier und in der wässerigen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd auf Chloride, durch Schwefelwasserstoff auf metallische Stoffe, durch oxalsaures Kali auf Kalk und durch Erwärmen mit etwas schwefelsaurer Indiglösung auf Salpeter.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt in wasserfreien, luftbeständigen, vier- und sechsseitigen Säulen und stellt gewöhnlich harte, ziemlich fest zusammenhängende Krystallrinden dar; es

schmilzt bei der Rothglühhitze, ist nicht flüchtig und löst sich in 16 Th. kalten und 4 Th. heissen Wassers, nicht in Weingeist.

Man verwendet das schwefelsaure Kali innerlich zu Pulvern und Mixturen, bei diesen aber gewöhnlich in einem grösseren Verhältniss, als das zu verordnende Wasser zu lösen vermag; man suche dann nicht die Lösung durch Wärme zu unterstützen, sondern gebe das Salz nur als ein feines Pulver zu der Mixtur, denn in ersterem Falle würde es sich doch beim Erkalten, und zwar in festen Krystallen abscheiden. Ausserdem wird es bei der Fabrikation des Alauns, Salpeters und Glases und zur Darstellung von Schwefelkalium verwendet.

Das schwefelsaure Kali bildet mit Schwefelsäurehydrat das saure schwefelsaure Kali ($KO, SO_3 + SO_3, HO$), welches krystallisirbar ist und als Abfall von der Bereitung der Salpetersäure auf rauchende Schwefelsäure und das neutrale Salz benutzt wird.

Mit der schwefelsauren Alaunerde und den diesem Salz in der Zusammensetzung entsprechenden schwefelsauren Salzen des Chromoxydes, Eisenoxydes und Manganoxydes bildet das schwefelsaure Kali Doppelsalze, welche Alaune genannt werden. Diese Salze sind:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Thonerde-Alaun}\\ \text{Chromoxyd-Alaun}\\ \text{Eisenoxyd-Alaun}\\ \text{Manganoxyd-Alaun}\end{array}\right\} KO, SO_3 + \left\{\begin{array}{l}Al_2O_3, 3SO_3\\ Cr_2O_3, 3SO_3\\ Fe_2O_3, 3SO_3\\ Mn_2O_3, 3SO_3\end{array}\right\} + 24\ Aq.$$

Sie haben also ganz analoge Zusammensetzung, selbst in Beziehung auf das Krystallwasser, und zeichnen sich noch dadurch aus, dass sie sämmtlich in Oktaëdern krystallisiren und neben, in und über einander in fester Form anschiessen können. Von diesen Doppelsalzen hat nur der Thonerde-Alaun pharmaceutisches Interesse.

Schwefelsaures Alaunerde-Kali.

Kali-Alumia sulphurica . $KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24\,HO = 474{,}5$.

Dieses Salz ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe unter seiner ältesten Bezeichnung als *Alumen*, Alaun, aufgeführt und wird auch im Besonderen Kalialaun genannt.; es findet sich mitunter in der Nähe von Vulkanen und bildet sich bei der Vermischung von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali einfach durch Vereinigung oder bei der Vermischung jener mit einem anderen Kalisalz mittelbar. Es wird nur im Grossen gewonnen und, wenn es nicht zu sehr verunreinigt ist, wie es im Handel vorkommt, pharmaceutisch verwendet. Die Preuss. Pharmakopöe führt an, dass es nicht zu sehr mit Eisen, die Oestreich. hingegen, dass es gar nicht durch Eisen oder Ammoniakalaun verunreinigt sein soll.

Der Alaun wird auf mannichfaltige Weise gewonnen. Da, wo er fertig gebildet vorkommt, wie zu Solfatara bei Puzzuolo oder in Ostindien, wird er zusammengekehrt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus dem Alaunstein wird er durch Rösten, längeres Befeuchten des gerösteten Gesteins und

späteres Ausziehen mit Wasser durch Verdampfen der Lauge bis auf ein spec. Gewicht von 1,114 bei + 40° C. und Abkühlen als römischer Alaun und durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge im basischen Zustand als cubischer Alaun gewonnen. In Deutschland kommen andere, mehr complicirte Methoden zur Gewinnung des Alauns in Anwendung. Thon- und Schwefelkies-enthaltende Braunkohle wird, wenn sie diese Eigenschaft hat, der Selbstentzündung überlassen oder auch absichtlich in Brand gebracht und dann mit Wasser schwach befeuchtet lange Zeit liegen gelassen; hierbei findet eine Oxydation des Schwefelkieses statt und da dieser überschwefelt ist, so wird nicht allein schwefelsaures Eisenoxydul, sondern auch noch freie Schwefelsäure gebildet, die sich mit der vorhandenen Alaunerde verbindet; jenes Salz wird durch den Einfluss der Luft und durch Zersetzung von vorhandener ungebundener Alaunerde zum Theil in ein sehr basisches schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Alaunerde verwandelt. Die durch Ausziehen mit Wasser gewonnene Lauge wird zur Klärung nochmals lange an die Luft gesetzt, wobei sich in Folge der Zersetzung von noch vorhandener basischer schwefelsaurer Alaunerde und der Einwirkung der atmosphärischen Luft nochmals ein sehr basisches schwefelsaures Eisenoxyd absetzt und diesem entsprechend neutrale schwefelsaure Alaunerde bildet. Die geklärte Lauge wird concentrirt und nochmals der Klärung überlassen und endlich mit schwefelsaurem Kali oder anderen Kaliverbindungen in ihren concentrirtesten Lösungen vermischt, wobei Alaunmehl niederfällt, das durch Auflösen in der geringsten Menge kochenden Wassers und langsame Abkühlung in krystallisirten Alaun verwandelt wird (die Mutterlauge vom Alaunmehl und der Krystallisation enthält oft bedeutende Mengen von schwefelsauren Salzen des Eisenoxydes und der Magnesia und wird nicht selten weiter auf Eisenvitriol oder Bittersalz verarbeitet). — Alaunschiefer, so wie Steinkohlen, welche reich an Thon und Schwefelkies sind, werden ebenfalls geröstet, der Verwitterung überlassen, ausgelaugt und mit Zusatz von Kalisalzen auf Alaun bearbeitet. Dieser wird auch durch Erhitzen von Thon mit Schwefelsäure oder durch Ueberleiten von dem bei Hüttenprocessen abfallende Schwefligsäuregas über Basalt oder Kupferschiefer und Vermischen der Laugen mit schwefelsaurem Kali gewonnen, und durch Umkrystallisation gereinigt. — In der neuesten Zeit hat man auch aus Feldspath durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Behandeln mit Wasser fürerst ein kieselsaures Kali (Wasserglas) ausgezogen und die zurückbleibende kalihaltige Alaunerde durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure auf Alaun bearbeitet. Oder man glüht Thon mit Pottasche vermengt und behandelt die gepulverte Masse mit verdünnter Schwefelsäure. In beiden letzteren Fällen wird der gebildete Alaun von dem unzersetzten Fossil durch Auflösen in kochendem Wasser getrennt.

Was die Prüfung des Alauns betrifft, so darf seine Eisengehalt nicht zu gross sein und er kein Ammoniak statt des Kalis enthalten; man erkennt das Eisen durch Blutlaugensalz an dem blauen Niederschlag und das Ammoniak durch Vermischen mit Kalilauge an dem durchdringenden Geruch nach Ammoniak. Enthält der Alaun zu viel Eisen, so muss er umkrystallisirt werden, indem man ihn fürerst in der geringsten Menge kochenden Wassers löst und die heiss filtrirte Lösung bis zum vollständigen Erkalten stark umrührt, das gebildete Alaunmehl etwas mit kaltem Wasser abwäscht und dann nochmals aus heissem Wasser bei langsamer und ruhiger Abkühlung krystallisiren lässt. Ammoniak- oder natronhaltiger Natron ist zu verwerfen; letzterer verwittert sehr leicht an der Luft.

Der Alaun krystallisirt in farblosen durchsichtigen Oktaëdern, ist ziemlich luftbeständig und verwittert nur oberflächlich, schmilzt beim Erwärmen in dem Krystallwasser, entlässt dieses nach und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0520-9

nach und verwandelt sich endlich in eine weisse, schwammige Masse, welche als gebrannter Alaun, *Alumen ustum*, officinell ist.

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise erhalten, dass man den Alaun in einem hinreichend weiten unglasürten irdenen Topf so lange erhitzt, bis er sich fast gänzlich in eine leichte schwammige Masse verwandelt hat, die von der dichteren getrennt an einem trocknen Ort aufbewahrt wird; die Oestreich. Pharmakopöe gestattet den Bezug des gebrannten Alauns aus Fabriken.

Der Alaun hat einen süsslichen und herbe zusammenziehenden Geschmack, röthet blaues Lackmuspapier und löst sich in der 16—20fachen Menge kalten und in etwas weniger als seinem gleichen Gewicht siedenden Wassers, nicht in Weingeist. Wird die wässerige Lösung des Alauns so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, als der sich bildende Niederschlag beim Umrühren wieder verschwindet, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats Würfel, die reicher an Thonerde und frei von Eisen sind und cubischer Alaun genannt werden.

Der gewässerte Alaun wird medicinisch innerlich und wie der gebrannte Alaun äusserlich benutzt. Der Kupferalaun oder Augenstein, *Cuprum aluminatum s. Lapis divinus*, wird durch Zusammenschmelzen von je zwei Unzen Alauns, Salpeters und Kupfervitriols (nach der Oestreich. Pharmak. aber Grünspans) bei sehr gelinder Wärme und Zusatz von einer Drachme Campherpulver, das aber nach der Oestreich. Pharmakopöö erst nach dem Erkalten und Zerreiben der Masse zugesetzt werden soll, dargestellt und äusserlich angewendet. Man verwendet den Alaun in der Färberei entweder als solchen oder als cubischen Alaun, welcher die Zeuge nicht wie der oktaëdrische mürbe macht, oder durch Zersetzung mit salpetersaurem, essigsaurem oder Bleioxyd als salpetersaure, essigsaure und salzsaure Thonerde, zur Bereitung von Lackfarben, in der Weissgerberei, zur Beförderung der Butterausscheidung, bei der Bäckerei (um aus Weizenmehl ein weisseres Brot zu erhalten, was aber ganz zu verwerfen ist), zum Reinigen des Fettes und Talgs, als Schutzmittel zum Anstrich leicht feuerfangender Gegenstände, zum Klären u. s. w.

Kieselsaures Kali und Natron.

Die Kieselerde löst sich im feinzertheilten Zustand in Kali- oder Natronlauge und zersetzt auf trocknem Wege kohlensaures Kali und Natron. Die auf letzterem Wege erhaltenen kieselsauren Alkalien sind als Wasserglas bekannt und finden in ihren wässerigen Lösungen jetzt eine sehr mannichfaltige Anwendung.

Die kieselsauren Alkalien finden sich mit kieselsaurem Kalk und anderen Silicaten, wodurch sie in Wasser unlöslich werden, in allen Sorten Glas und zwar entweder als kieselsaures Kali, wo dieses dann in der Regel farblos ist, oder als kieselsaures Natron, wo dann das Glas einen grünlich bläulichen Stich hat; ersteres nennt man Kaliglas, letzteres, das auch leichter schmelzbar ist, Natronglas; mitunter sind auch kieselsaures Kali und Natron zugleich in der Glasmasse enthalten und diese wird oft, besonders in Gegenden, wo das Feuermaterial theuer ist, mit kieselsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch der Glassatz leichter schmelzbar wird. Auch die Glasur der verschiedenen irdenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0521-5

Geschirre enthält oft die kieselsauren Salze vom Kali, Natron und Bleioxyd.

Obgleich das gewöhnliche Glas in den meisten Flüssigkeiten unlöslich ist, so wird es doch von manchen, besonders wenn Bleioxyd vorhanden, angegriffen. Dieses hat der Pharmaceut zu berücksichtigen, wenn er nicht gewisse Präparate während der Darstellung oder Aufbewahrung auf eine unerwartete Weise verunreinigen will. Besonders ist dieses bei den bleioxydhaltigen Glasmassen und Glasuren der Fall, die in den meisten Fällen sowohl in der Wärme wie in der Kälte von sauren und alkalischen Flüssigkeiten so zersetzt werden, dass die darin bearbeiteten oder aufbewahrten Flüssigkeiten einen Gehalt von Blei erhalten, der durch Schwefelwasserstoff nachweisbar ist. Aber auch die bleioxydfreien Glasmassen und Glasuren werden, wenn sie nicht reich an Kieselerde sind, durch concentrirte Säuren und in jedem Fall durch die Aetzlaugen besonders beim Erwärmen angegriffen und theilen denselben einen Gehalt an Kieselerde mit. Besonders bei rauher Oberfläche des Glases, wie sie an den angeschliffenen Stellen zwischen Stöpsel und Halswand vorhanden ist, findet leicht eine Auflösung der Kieselerde statt und es bildet sich dabei eine Verbindung, welche beim Eintrocknen das Herausnehmen des Stöpsels oft unmöglich macht. Es ist desshalb ganz unzweckmässig, in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln Aetzlaugen und selbst Lösungen von reinem kohlensauren Alkalien aufzubewahren, wenn man nicht die Stöpsel auf die S. 495 in der Anmerkung angegebene Weise nachgeschliffen und die Schleifstellen durch Blutsteinpulver und Wasser polirt hat. Am zweckmässigsten geschieht die Aufbewahrung derartiger Flüssigkeit unter Verschluss mit Korken, die durch Eintauchen in geschmolzenes Wachs (noch besser in geschmolzenes Paraffin) gegen die Einwirkung der Flüssigkeiten geschützt werden und selbst vollkommen den Zutritt der atmosphärischen Luft verhindern.

Phosphorsaures Kali.

Dieses Salz ist ein gewöhnlicher Bestandtheil der Pottasche und geht bei der Reinigung derselben mit in das daraus zu gewinnende kohlensaure Kali über, wenn man die concentrirte Lösung desselben nicht krystallisiren lässt.

Arsenigsaures Kali.

Kali arsenicosum . $KO, AsO_3 = 146{,}0$.

Dieses Salz bildet sich beim Sättigen der Arsenigsäure mit Kali und ist weiss, nicht krystallisirbar, sehr giftig und leicht in Wasser löslich.

Im basischen Zustand ist dieses Salz ein Bestandtheil der in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommenen *Solutio arsenicalis Fowleri*, welche mit Vorsicht als innerliches Heilmittel angewendet wird.

Diese Flüssigkeit wird nach den gleichlautenden Vorschriften beider Pharmakopöen auf die Weise bereitet, dass man vier und sechzig Gran Arsenigsäure in Stückchen und eben so viel reinen kohlensauren Kalis innigst mit einander abreibt, das Gemenge vollständig in ein Kölbchen bringt und hier mit acht Unzen destillirten Wassers so lange kocht, bis die Arsenigsäure gelöst ist, worauf man erkalten lässt und der filtrirten Lösung eine halbe Unze zusammengesetzten Angelicageistes und so viel destillirten Wassers zusetzt, dass das Gewicht der ganzen Mischung zwölf Unzen beträgt. Sie wird vorsichtig aufbewahrt und nur nach den gesetzlichen Bestimmungen dispensirt; 90 Gran enthalten 1 Gran Arsenigsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0522-0

Arsensaures Kali.

Dieses Salz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, quadratischen Oktaëdern ($KO, AsO_5, 2HO$), reagirt und schmeckt sauer, wirkt giftig und ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Das arsensaure Kali wird in der Kattundruckerei als Reservage gegen essigsaure Thonerde und essigsaures Eisenoxyd, so wie auch in Papier getränkt und mit Zucker bestreut als Fliegentod, das arsenigsaure Kali ebenfalls in der Kattundruckerei und zur Bereitung des Scheele'schen Grün (arsenigsauren Kupferoxydes) benutzt; sie sollten jedoch wegen ihrer ungemeinen Giftigkeit aus der Technik verdrängt werden, besonders da sie sich recht gut durch andere Körper ersetzen lassen.

Antimonsaures Kali.

Dieses Salz bildet sich bei der Verpuffung von 1 Th. Antimonmetalls mit 6 Th. Salpeters und wird aus der erkalteten und mit kaltem Wasser ausgelaugten Masse durch kochendes Wasser ausgezogen und die Lösung in verschlossenen Gläsern aufbewahrt, weil sie durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure in zweifach-antimonsaures und kohlensaures Kali zerlegt wird, welches erstere sich ausscheidet; sie hat einen metallischen, kaum alkalischen Geschmack, reagirt auch kaum alkalisch und giebt beim Verdampfen zur Syrupsdicke Krystallkörner und gesteht beim Erkalten zu einer weissen Salzmasse. Dient nur als Fällungs- und Erkennungsmittel für Natron.

Zweifach-antimonsaures Kali.

Kali bistibicum . $KO, 2SbO_5 + 6HO = 425{,}0$.

Dieses Salz ist in der Preuss, Pharmakopöe als *Kali stibicum* mit der älteren Bezeichnung *Stibicum oxydatum album s. Antimonium diaphoreticum ablutum* aufgeführt und wird durch Verpuffung des Antimons mit Salpeter dargestellt.

Nach der Preuss. Pharmakopöe wird ein Gemenge aus einem Theil fein gepulverten Antimons und zwei Theilen zerriebenen gereinigten Salpeters in kleinen Portionen in einen weissglühenden Tiegel geworfen, und nicht eher eine neue Portion zugesetzt, bis die vorhergehende vollständig verbrannt ist. Nachdem der Tiegel ganz angefüllt ist, wird ein Deckel aufgesetzt und eine halbe Stunde im Weissglühen erhalten. Die teigige Masse wird noch warm in eine mit gemeinem Wasser zum Theil angefüllte Porzellanschale gebracht, hier dem Zerfallen überlassen und der abgeschlemmte Absatz so lange mit Wasser ausgesüsst, als in dem Waschwasser noch salpetersaures oder salpetrigsaures Kali aufzufinden ist, dann auf ein Filter gebracht, bei einer + 40° nicht übersteigenden Wärme getrocknet und zu Pulver zerrieben in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Diese ganze Operation hat nur ihre Schwierigkeit in der gehörigen Verpuffung und man muss genau nach der Vorschrift verfahren, besonders aber das Gemenge nur in kleinen Quantitäten zusetzen, damit keine Herumschleuderung der verpuffenden Masse stattfindet. Zugleich muss man aber auch darauf achten, dass an dem Löffel, der zum Eintragen dient, keine glühende Salzmasse befindlich ist, weil diese, wenn sie mit dem Gemenge von Antimon und Salpeter in Berührung kommt, eine Entzündung desselben veranlassen würde; ausserdem muss man aber das Einfallen von Kohle in den Tiegel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0523-6

vermeiden, weil dadurch eine Reduction von Antimon veranlasst würde. Der Vorgang besteht nemlich in einer Oxydation des Antimons zu Antimonsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure im Salpeter und in der Bindung der Antimonsäure vom Kali. Obgleich nun der Rechnung nach hinreichender Salpeter vorhanden ist, um alles Antimon in Antimonsäure zu verwandeln, wie folgendes Schema des Vorganges mit den entsprechenden Zahlenverhältnissen ergiebt:

$$\underbrace{2\,Sb + 2\,KO,\,NO_5}_{244{,}0 \qquad 202{,}0} = \underbrace{KO,\,2\,SbO_5}_{371{,}0} + \underbrace{2\,N + KO}_{28{,}0 \qquad 47{,}0}$$

$$446{,}0 \qquad\qquad 446{,}0$$

so findet sich in der verpufften Masse nicht allein Antimonoxyd und antimonsaures Antimonoxyd, sondern auch selbst reines Antimon vor und davon um so mehr, als zugleich trotz der hohen Temperatur auch salpetersaures und salpetrigsaures Kali nachweisbar ist. Man hat desshalb vorgeschlagen, die Menge des Salpeters zu erhöhen, hat aber auch dadurch nicht ein vollkommenes Resultat erreichen können. Mohr empfiehlt, um ein reines antimonsaures Kali zu erhalten, das Präparat, wie es nach der Preuss. Pharmakopöe erhalten wird, nochmals mit Salpeter zu glühen und dann mit kaltem Wasser auszulaugen und zu trocknen.

Die Prüfung des officinellen Präparates geschieht auf salpetrigsaures und salpetersaures Kali durch Auslaugen mit Wasser und Erhitzen des Auszuges mit Salzsäure an dem freiwerdenden Chlor (und der dadurch bedingten Löslichkeit von Goldblättchen) oder durch Kochen mit schwefelsaurer Indiglösung an deren Entfärbung. Eine Prüfung auf Antimonoxyd ist für das Präparat der Preuss. Pharmakopöe unzulässig, da es dieses stets enthalten wird. Auf Blei, Kupfer und Eisen kann das mit Salpetersäure gekochte Präparat durch schwefelsaure Salze, Blutlaugensalz und Gallustinktur geprüft werden.

Das antimonsaure Kali ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, ohne Geruch und Geschmack und nicht in Wasser löslich; durch Säuren wird mit Rücklassung von Antimonsäurehydrat das Kali ausgezogen, in Salzsäure ist es aber vollständig löslich. Wird nur selten angewendet.

Chromsaures Kali.

Kali chromicum . $KO,\,CrO_3 = 97{,}5$.

Dieses Salz bildet sich beim Erhitzen des Chromoxydes mit Salpeter und wird fabrikmässig durch Glühen des Chromeisensteins mit Salpeter gewonnen.

Der fein geschlemmte Chromeisenstein wird mit $^1/_2$ Salpeters oder mit $^1/_4$ Pottasche und $^1/_{12}$ Salpeters vermengt so lange geschmolzen, bis der Tiegelinhalt ruhig fliesst; hierbei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure im Salpeter das vorhandene Eisenoxydul zu Oxyd und das Chromoxyd zu Chromsäure, die sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet. Dieses wird nebst freiem und an Kieselerde oder Alaunerde gebundenem Kali durch kochendes Wasser ausgezogen, die Lauge vermischt man vorsichtig so lange mit Salpetersäure oder Essigsäure, als noch Kieselerde oder Alaunerde ausgeschieden wird, worauf man das Filtrat zur Krystallhaut verdampft, wobei das neutrale Salz, aber noch unrein krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man aus der neutralen Lösung anfangs das zweifach saure Salz und nach der Abscheidung von diesem aus der alkalisch gewordenen Lösung

das neutrale Salz, welches man auch in der Weise darstellt, dass man das saure Salz mit seinem halben Gewicht Pottasche erhitzt, die fast geschmolzene Salzmasse in der geringsten Menge kochenden Wasser löst und die Lösung der Abkühlung und Krystallisation überlässt.

Das neutrale chromsaure Kali krystallisirt in undurchsichtigen, citronengelben, sechsseitigen Säulen, hat einen bitteren, unangenehmen und lange andauernden Geschmack, schmilzt bei starker Rothglühhitze, erscheint dabei hellgrün, färbt mit Salpeter zusammengeschmolzen diesen intensiv gelb und löst sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser, und ertheilt diesem selbst bei 40000facher Menge noch eine gelbliche Farbe. Durch Säuren wird ihm die Hälfte Kalis leicht entzogen.

Doppelt-chromsaures Kali.

Kali bichromicum . $KO, 2\,CrO_3 = 148{,}0$.

Dieses Salz ist in der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommen und auch unter dem Synonym *Kali chromicum rubrum* aufgeführt und kann aus dem Handel bezogen werden. Man gewinnt es wie das neutrale Salz.

Die Lösung des geschmolzenen Gemisches aus Chromeisenstein und Salpeter oder mit diesem und Pottasche wird nach der Abscheidung der Alaunerde oder Kieselerde sogleich stark angesäuert und nach dem Verdampfen der Krystallisation überlassen, das ausgeschiedene Salz aber durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das doppelt-chromsaure Kali krystallisirt in feuerrothen schiefen rechtwinkligen Säulen oder vierseitigen Tafeln, hat einen bitteren, kühlenden und metallischen Geschmack, ist leicht schmelzbar und erstarrt zu einer pomeranzengelben Masse, löst sich weniger als das neutrale Salz in Wasser, nicht in Weingeist, verpufft schwach beim Erhitzen mit Kohle und giebt bei der Digestion mit Salpetersäure noch $^1/_3$ Kali ab und verwandelt sich in dreifach-chromsaures Kali ($KO, 3\,CrO_3$), das tiefrothe wasserfreie Krystalle bildet.

Das saure chromsaure Kali wird nur zu Moxen medicinisch verwendet; ausserdem benutzt man es, wie auch das neutrale Salz, als Reagens für Blei-, Silber- und Quecksilbersalze, zur Darstellung von Chromsäure, in Fabriken zur Bereitung der verschiedenen Chromfarben, in der Färberei und Kattundruckerei, sowie auch gegen Schimmel und Trockenmoder.

Mangansaures und übermangansaures Kali.

Diese beiden Salze kommen in ihren Lösungen nur als Reagentien und bei einigen Titrirarbeiten in Anwendung; ersteres erhält man durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit der 2—3fachen Menge Aetzkalis bei Abschluss der Luft, Ausziehen der Masse mit ausgekochtem Wasser und Verdunsten der hell abgegossenen Lösung im luftleeren Raume, letzteres durch Glühen des

Mangansuperoxydes mit der doppelten Menge Salpeter an der Luft, Ausziehen der Salzmasse mit Wasser und Verdunsten der hell abgegossenen Flüssigkeit in Krystallen, die in beiden Fällen leicht durch organische Substanzen zersetzt werden und auf brennbare unorganische Körper oxydirend wirken.

Alaunerde-Kali.

Diese Verbindung entsteht und wird als eine ziemlich reine wässerige Lösung erhalten, wenn man eine siedend gesättigte Alaunlösung so lange mit concentrirter Kalilauge vermischt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich vollständig wieder gelöst hat, und die Flüssigkeit zur Abscheidung des ursprünglichen und entstandenen schwefelsauren Kalis, denn

$$KO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 4\,KO = x\,Aq. = 4\,(KO, SO_3) + Al_2O_3, KO + x\,Aq.$$

der Abkühlung überlässt; unter gewissen Umständen setzt sich ein Hydrat mit 2, beim Stehen an der Luft mit 3 Antheilen Wassers in Krystallen ab. Dient als Beizmittel für adjective Farben und ist als die Basis des Kalialauns (s. S. 507.) zu betrachten.

Kalium und Chlor.

Das Kalium verbrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas gebracht unter lebhafter Lichtentwicklung und rother Flamme zu Chlorkalium (KCl), das sich auch beim Lösen von reinem oder kohlensaurem Kali in Salzsäure bildet und die einzige Verbindung des Kaliums mit dem Chlor ist.

Chlorkalium.

Chloretum Kalii . $KCl = 74{,}5$.

Das Chlorkalium, welches auch nach seiner angeblichen Wirksamkeit und dem Entdecker Sylvius'sches Digestivsalz, *Sal digestivum Sylvii*, oder nach der früheren Ansicht salzsaures Kali, *Kali muriaticum*, genannt wird, findet sich im Steinsalz, im Meerwasser, in den Salzsoolen und auch im Pflanzen- und Thierreich sehr verbreitet und fällt bei sehr vielen chemischen Processen als Nebenproduct ab.

Beim Salpetersieden und Aussalzen der Kaliseifen, aus der Mutterlauge der Salinen, bei der Fabrikation des Glases als sog. Glasgalle, bei der Bereitung des chlorsauren Kalis, bei der Reinigung der Pottasche und bei anderen chemischen Processen und Arbeiten fallen so grosse Quantitäten von Chlorkalium ab und dieses lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Waschen mit Wasser so leicht reinigen, dass der Bedarf davon mehr als hinreichend gedeckt ist und es also nicht mehr absichtlich, durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Salzsäure, dargestellt zu werden braucht.

Das Chlorkalium krystallisirt in wasserfreien, farblosen, luftbeständigen Würfeln, verknistert beim Erhitzen, ist schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig, hat einen bitterlich-salzigen

Geschmack und ist in Wasser und Weingeist, in ersterem unter Temperaturerniedrigung löslich; es verbindet sich mit den Chloriden der elektronegativen Metalle zu krystallisirbaren Doppelsalzen, von denen das Chlorplatinkalium ($KCl, PtCl_2$) zu erwähnen ist, da es sich bei der Vermischung des Platinchlorides mit einem Kalisalz als ein gelber, nur in vielem Wasser löslicher Niederschlag bildet und als Erkennungsmittel für Kali und Bestimmungsmittel für Platin dient.

Das Chlorkalium wird nur selten noch als Heilmittel, mitunter aber zu kälteerzeugenden Salzmischungen in Umschlägen oder zur Eisgewinnung benutzt; häufig verwendet man es als Glasgalle oder Seifensiederfluss bei der Gewinnung des Alauns und bei der Darstellung des chlorsauren Kalis.

Kalium und Brom oder Iod.

Das Kalium verhält sich gegen Brom und Iod wie gegen Chlor; das Bromkalium (KBr) ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden und kann wie das Iodkalium gewonnen werden, dem es überhaupt sehr ähnlich sich verhält.

Iodkalium.

Iodetum Kalii . KI = 166,0.

Dieses Salz wird auch nach der älteren Ansicht iodwasserstoffsaures Kali, *Kali hydriodicum*, genannt und ist in der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe als *Kalium iodatum* aufgeführt. Es kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt und nach der Oestreich. Pharmakopöe, wenn es frei von kohlensaurem, iodsaurem und schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium ist, aus Fabriken bezogen werden.

Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man sechs Unzen Iodes und zwei Unzen Eisenfeile in einer Porzellanschale mit sechsunddreissig Unzen destillirten Wassers übergiessen und das Ganze bei + 40 bis 50°C. unter öfterem Umrühren so lange stehen lassen, bis die anfangs bräunliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann soll man die Flüssigkeit filtriren, das nicht gelöste Eisen abspülen, das Filtrat in dieselbe Porzellanschale zurückgeben und darin zwei Unzen Iodes lösen. Nachdem dieses gelöst worden ist, soll man eine Lösung von fünf Unzen reinen kohlensauren Kalis in destillirtem Wasser oder so viel davon zusetzen, dass das Eisenoxydoxydul vollständig gefällt wird. Das Gemische soll man eine Stunde hindurch auf + 100°C. erwärmen, dann auf ein Filter bringen, gut auswaschen und dem Filtrat so viel Iodwasserstoffsäure (auf die Weise für diesen Zweck zu bereiten, dass man eine halbe Unze Iodkaliums und eben so viel Iodes unter Zerreiben in funfzehn Unzen destillirten Wassers löst, durch die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis sie entfärbt worden ist, dann an einem warmen Ort zur Ausjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs stellt und endlich filtrirt)

zusetzen, dass es vollkommen neutral wird, worauf man die Flüssigkeit zur Krystallisation bringen soll.

Diese Methode zur Gewinnung des Iodkaliums galt bei dem Erscheinen der Preuss. Pharmakopöe (im Jahr 1846) unter den vielen vorgeschlagenen als die beste. Bei der Einwirkung des Iodes auf Eisen findet wegen der Gegenwart von vielem Wasser und der gröberen Beschaffenheit der Eisenfeile die Verbindung ruhig statt und es entsteht Eisenіodür, welches sich in dem Wasser löst, während der Ueberschuss an Eisen ungelöst bleibt. Durch den Zusatz von Iod zur Eisenіodürlösung entsteht ein Eisenіodidiodür (wenn bei den angegebenen Verhältnissen Eisenіodid gebildet werden sollte, müssten drei Unzen Iodes zugesetzt werden), welches ebenfalls in Wasser löslich ist und bei der Zersetzung mit kohlensaurem Kali unter Freiwerden von Kohlensäure das entsprechende Eisenoxydoxydulhydrat fallen und Iodkalium in Lösung giebt, indem sich der Sauerstoff des Kalis auf das Eisen und das mit diesem verbunden gewesene Iod auf das Kalium wirft. Es lassen sich diese Vorgänge durch nachstehende Formeln versinnlichen:

$$3\,FeI + I + x\,Aq. = Fe_2I_3,\ FeI + x\,Aq. \text{ und}$$

$$Fe_2I_3, FeI + 4\,(KO, CO_2) + x\,Aq. = 4\,KI + (Fe_2O_3, 3\,HO + FeO, HO) + 4\,CO_2 + x\,Aq.$$

Aber gerade in der Zersetzung des Eisenіodidiodürs mit kohlensaurem Kali liegt das Fehlerhafte dieser Methode; setzt man das kohlensaure Kali nur nach und nach zu, so schlägt sich zuerst Eisenoxydhydrat, dann Eisenoxydul-oxydhydrat und zuletzt selbst kohlensaures Eisenoxydul nieder; hat man nun einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali angewendet, so muss man diesen wieder durch eine Eisenіodürlösung und einen Ueberschuss dieser durch kohlensaures Kali zersetzen und es bleibt schwierig, eben den Punkt zu treffen, wo weder kohlensaures Kali noch Eisenіodür in der Lösung enthalten ist. Die Pharmakopöe ist auf einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali bedacht und lässt daher diesen durch Neutralisation mit Iodwasserstoffsäure beseitigen. Das Auslaugen des Niederschlages beansprucht aber viel Wasser und dieses wieder ein Verdunsten, wobei leicht Zersetzungen eintreten können.

Von den vielen übrigen Vorschriften zur Bereitung des Iodkaliums wollen wir nur die anführen, nach welcher man auf dem kürzesten Weg zu einem guten Resultat gelangt. Man verfertigt sich fürerst, aber aus ganz reinen Materialien, also aus reinem kohlensaurem Kali (Weinsteinsalz), gebranntem Marmor und destillirtem Wasser, in den S. 494 angeführten Verhältnissen eine Kalilauge, die ohne weiteres Eindampfen aber vollkommen geklärt, verwendet wird. Diese erwärmt man in beliebiger Quantität in einem gusseisernen Grapen gelinde und setzt ihr allmälig, zuletzt in ganz kleinen Portionen Iod zu, bis die Flüssigkeit eben einen lichten Stich ins Gelbliche erhält. Hierbei findet eine Theilung des Kalis statt; $^5/_6$ desselben geben ihren Sauerstoff an Iod zu Iodsäure ab, die sich mit dem unzersetzten $^1/_6$ Kali zu iodsaurem Kali verbindet, während das aus dem $^5/_6$ Kali frei gewordene Kalium die entsprechende Menge Iod zu Iodkalium aufnimmt;

$$6\,KO + 6I + x\,Aq. = KO, IO_5 = 5\,KI + x\,Aq.$$

die erhaltene Flüssigkeit wird nun mit $^1/_{10}$ vom Gewicht des verwendeten Iods feinen Holzkohlenpulvers vermischt, in dem Grapen unter Umrühren zur Trockne verdunstet, dieser dann bedeckt und nun so hoch erhitzt, dass die Masse zu verglimmen beginnt. Hierbei findet die Zersetzung des iodsauren Kalis in Iodkalium und Sauerstoff statt, eine Zersetzung, die bei Abwesenheit von Kohlenpulver eine so hohe Temperatur erfordert, dass ein Theil des Iodkaliums verflüchtigt, ein Theil aber unter Abgabe von Iod in basisches Iodkalium verwandelt und so nicht allein ein Verlust veranlasst,

sondern auch eine neue Neutralisation mit Iodwasserstoffsäure nöthig wird. Die Kohle begünstigt aber die Zersetzung des iodsauren Kali so sehr, dass diese bei einer weit niedrigeren Temperatur und ohne Verlust von Iodkalium oder Bildung einer basischen Verbindung stattfindet. Man erhitzt nach und nach so weit, dass der Boden des Grapens zum Dunkelrothglühen kommt, lässt dann erkalten, übergiesst den Inhalt des Grapens mit sehr wenig destillirten Wassers, erwärmt damit etwas, filtrirt die concentrirte Lösung und bringt diese in einer flachen mit Papier bedeckten Porzellanschale in den Trockenofen, wo man sie der langsamen Verdunstung und Krystallisation überlässt, die hierbei am schönsten ausfällt.

Die Prüfung des Iodkaliums geschieht auf kohlensaures Kali durch das Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säure, auf iodsaures Kali durch die Abscheidung von Iod beim Vermischen mit Salzsäure, auf schwefelsaure Salze durch Chlorbaryum und auch Chlorkalium durch salpetersaures Silberoxyd an der theilweisen Löslichkeit des gebildeten Niederschlages in Aetzammoniak (indem man die ammoniakalische Flüssigkeit wieder für sich mit Salpetersäure neutralisirt, wird etwa gelöstes Chlorsilber wieder ausgeschieden).

Das Iodkalium krystallisirt in meist trüben, zuweilen verlängerten Würfeln von 2,9 bis 3,0 spec. Gewicht, hat einen scharf salzigen Geschmack, bläuet schwach das geröthete Lackmuspapier, schmilzt noch vor dem Rothglühen und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen perlglänzenden Masse, ist an der Luft bei mässiger Glühhitze, in Glasröhren erst beim Weichwerden derselben flüchtig und löst sich in $^3/_4$ seines Gewichtes Wassers und in der sechsfachen Menge starken Weingeists. Es wird durch Chlor, salpetrige Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure unter Abscheidung von Iod zersetzt.

Das Iodkalium wird in der Medicin theils innerlich, theils äusserlich, pharmaceutisch zur Darstellung mehrerer Iodpräparate und bei Untersuchungen als Reagens angewendet.

Kalium und Schwefel.

Kalium verbindet sich unmittelbar mit Schwefel in fünf verschiedenen Verhältnissen; die Verbindungen von fester Zusammensetzung lassen sich aber am besten nur mittelbar darstellen und zwar: Das Einfach- und Zweifach-Schwefelkalium (KS und KS_2) durch Glühen des neutralen oder sauren schwefelsauren Kalis mit Kohle, das Dreifach-Schwefelkalium (KS_3) rein durch Leiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über glühendes kohlensaures Kali, neben schwefelsaurem Kali aber durch Erhitzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel, Vierfach-Schwefelkalium (KS_4) durch Leiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen über erhitztes schwefelsaures Kali, und Fünffach-Schwefelkalium (KS_5) durch Kochen einer der reinen niederen Schwefelungsstufen mit Schwefel und Wasser oder, neben unterschwefligsaurem Kali durch Erhitzen von Kalilauge mit hinreichendem Schwefel. Von diesen Verbindungen haben nur das Dreifach-

Schwefelkalium, weil es Bestandtheil der officinellen Schwefelleber ist, und das Fünffach-Schwefelkalium, da es mitunter zur Darstellung von Schwefelmilch verwendet und bei der Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege in Gebrauch gezogen wird, pharmaceutisches und technisches Interesse; das aus dem neutralen oder sauren schwefelsaurem Kali durch Glühen mit Kohle erhaltene Einfach- oder Doppelt-Schwefelkalium wird mitunter zur Darstellung von Fünffach-Schwefelkalium verwendet.

Dreifach-Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali.

Trisulphidum Kalii cum Kali sulphurico . $KO, SO_3 + 3\,KS_3 = 348{,}0$.

Dieses Gemische ist die Schwefelleber, *Hepar sulphuris kalinum*, welche in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Kalium sulphuratum*, Schwefelkalium, aufgeführt ist und durch Glühen von kohlensaurem Kali mit Schwefel dargestellt wird.

Dieses Präparat wird nach beiden Pharmakopöen rein aus reinem kohlensaurem Kali und für Bäder als *Kali sulphuratum pro balneo* aus gewöhnlicher Pottasche dargestellt. In Beziehung des reinen Präparats weichen die Vorschriften der Pharmakopöen von einander ab, denn während die Preuss. Pharmakopöe auf einen Theil gereinigten Schwefels zwei Theile reinen kohlensauren Kalis vorschreibt und zur Schmelzung einen (jedenfalls hessischen) Tiegel gestattet, verordnet die Oestreich. Pharmakopöe (auch dem Zweck entsprechender) auf einen Theil gereinigten Schwefels nur anderthalb Theile reinen kohlensauren Kalis und verlangt die Schmelzung in einem Porzellantiegel. Für das unreinere Präparat sind die Vorschriften gleich, nemlich auf einen Theil Schwefelblumen oder gepulverten Schwefels zwei Theile roher Pottasche, die in einem eisernen Grapen verschmolzen werden können. Bei der Bereitung dieser Präparate hat man nur ein gelindes Feuer zu geben und kann bei der des reinen Präparates, da dieses nur selten in grösseren Quantitäten angefertigt wird, die Flamme einer Weingeistlampe benutzen. Es entsteht alsbald ein Aufbrausen in Folge der Entwicklung von Kohlensäure, indem der Schwefel $^3/_4$ des vorhandenen Kalis bestimmt, Sauerstoff abzugeben, der sich mit der nöthigen Menge Schwefel zu Schwefelsäure und diese mit dem unzersetzten $^1/_4$ Kali zu schwefelsaurem Kali verbindet, in beiden Fällen also die Kohlensäure abgeschieden wird, während der übrige Schwefel an das Kalium zu einem Mehrfach-Schwefelkalium tritt. (Dreifach-Schwefelkalium entsteht nur dann, wenn auf $27^1/_2$ Th. kohlensauren Kalis 16 Th. Schwefels genommen werden, denn

$$4\,(KO, CO_2) + 10\,S = (3\,KS_3 + KO, SO_3) + 4\,CO_2$$
$$276{,}0 \qquad 160{,}0 = 436 \text{ und } 348{,}0 \qquad 88{,}0 = 436;$$

bei der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe ist $^1/_8$ Ueberschuss, bei der Preuss. aber $^1/_8$ Mangel an Schwefel zu diesem Resultat). Nachdem sich das Gemische zu einer gleichartigen Masse vereinigt hat, wird diese auf eine reine eiserne oder steinerne Platte ausgegossen und noch warm in einem erwärmten eisernen oder steinernen Mörser gröblich zerstossen oder zerrieben und in kleinen gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der Vorschlag, die Schwefelleber durch Zusammenreiben und Verdampfen

eines Gemisches aus 2 Th. kohlensauren Kalis, 1 Th. Schwefels und 2 Th. Wassers zur Trockne darzustellen, dürfte nur für die Verwendung zu Bädern gestattet sein, da sich hierbei unterschwefligsaures Kali und eine andere Schwefelungsstufe des Kaliums bildet. Auch die Verwendung des Einfach- oder Zweifach-Schwefelkalium, wie man es durch Glühen des neutralen oder sauren schwefelsauren Kalis mit der entsprechenden Menge Kohle erhält, durch Zusammenschmelzen mit der hinreichenden Menge Schwefel dürfte ebenfalls nur für den äusserlichen Gebrauch gestattet sein, da hier das schwefelsaure Kali fehlt.

Die Prüfung des reinen Präparates geschieht am besten durch Ausziehen mit Weingeist und Prüfung des darin Unlöslichen, das nur aus schwefelsaurem Kali bestehen darf; ist es unterschwefligsaures Kali oder enthält es davon, so entwickelt es beim Uebergiessen mit wässerigen Säuren den Geruch nach Schwefligsäure und die Flüssigkeit lässt Schwefel fallen. Es muss überhaupt beim Ausziehen mit Weingeist etwa $^1/_4$ schwefelsaures Kali hinterlassen.

Die officinelle Schwefelleber stellt eine bräunliche oder gelblich grüne Masse dar, hat einen scharfen, widerlich bitteren, alkalischen und zugleich schwefligen Geschmack, reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dunkelgelben, nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit, löst sich leicht in Wasser und mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kali in Weingeist und wird durch alle Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Schwefelleber wird nur selten innerlich, aber häufig zu Bädern und mitunter zur Gewinnung der Schwefelmilch benutzt.

Fünffach-Schwefelkalium.

Diese Verbindung erhält man rein durch Zusammenschmelzen von 10 Th. Einfach-Schwefelkaliums mit 11 Th. Schwefels, mit unterschwefligsaurem Kali vermischt durch Kochen von Kalilauge mit überschüssigem Schwefel:

$$3\,KO + 12\,S + x\,Aq. = KO, S_2O_2 + 2\,KS_5 + x\,Aq.$$

Es stellt trocken eine leberfarbene, überhaupt der Schwefelleber ähnliche Masse dar und löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung giebt beim Uebersättigen mit Säuren allen gebundenen Schwefel, sowohl den des Schwefelkaliums als den der Unterschwefligsäure als Schwefelmilch ab, indem diese Säure beim Freiwerden sogleich in Schwefel und Schwefligsäure zerfällt, diese aber durch das gleichzeitig auftretende Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird ($SO_2 + 2\,SH = 2\,HO + 3\,S$). Es dient mitunter zur Gewinnung von Schwefelmilch, eignet sich aber nicht so gut dazu wie das Fünffach-Schwefelcalcium (vergl. bei Schwefelmilch).

Kalium und die übrigen Elemente.

Das Kalium kann sich mit der Mehrzahl der übrigen nicht metallischen Stoffe und mit Metallen verbinden; diese Verbindungen haben aber kein pharmaceutisches Interesse und nur das Antimonkalium ist zu erwähnen, weil es sich beim Reduciren der Antimonoxyde mit Kohle unter Gegenwart von Kali, z. B. beim Reduciren mittels schwarzen Flusses bildet; es hat die Eigenschaft, in Berührung mit wässerigen Säuren Antimonwasserstoffgas zu entwickeln, was zu Verwechslungen mit Arsen Veranlassung geben kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0531-0

Ammoniakmetall oder Ammonium.

Ammonium . NH_4 oder Am. = 18,0 oder 225,0.

Ueber das für sich noch unbekannte Ammonium ist S. 146 — 148 zu vergleichen.

Ammoniumoxyd und Sauerstoffsäuren.

Bei der Berührung von Ammoniak mit Wasser und Sauerstoffsäuren entstehen unter vollständiger Neutralisation der Säure und unter Bindung von Wasser die Ammoniumoxydsalze, *Salia ammonica*, welche auch gewöhnlich, aber fälschlich Ammoniaksalze, *Salia ammoniacalia*, genannt werden (denn es entstehen aus wasserfreiem Ammoniak und einigen wasserfreien Sauerstoffsäuren auch Verbindungen, die aber nicht den Charakter der Sauerstoffsalze haben). Diese Salze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich, haben einen stechend salzigen, etwas harnartigen Geschmack und sind meist geruchlos, verflüchtigen sich entweder unzersetzt oder zerfallen in Wasser, Ammoniak und Säure (nur das salpetersaure Ammoniak macht hiervon eine Ausnahme), entwickeln bei der Vermischung mit den feuerbeständigen reinen und erdigen Alkalien Ammoniak und geben in der wässerigen Lösung mit Platinchlorid einen citronengelben, nur in sehr vielem Wasser, aber nicht in Weingeist löslichen Niederschlag.

Das reine Ammoniumoxyd (NH_4O oder AmO = 26,0) ist für sich ebenfalls unbekannt; die concentrirteste Ammoniakflüssigkeit, welche 32% Ammoniak, also auf 1 Anth. Ammoniaks 4 Anth. Wassers enthält, können wir als ein Ammoniumoxydhydrat (AmO, 4 HO) betrachten. Es zeigt sich in der Ammoniakflüssigkeit als eine so starke Basis, dass es mit Ausnahme der Salze der Alkalien und Erdakalien, alle übrigen Salze zersetzt und desshalb häufig als Fällungsmittel benutzt wird.

Salpetersaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum nitricum . AmO, NO_5 = 80,0.

Dieses Salz heisst auch wegen seiner Bestandtheile und einer seiner Eigenschaften Ammoniaksalpeter oder flammender Salpeter, *Nitrum ammonicum s. flammans* und wird durch Sättigen von reinem oder kohlensaurem Ammoniak mit Salpetersäure erhalten.

Man setzt zu reiner Salpetersäure von etwa 1,12 spec. Gewicht so lange in kleinen Portionen Ammoniakflüssigkeit oder eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser, bis die gelinde erwärmte Flüssigkeit blaues Lackmus-

papier nicht mehr röthet, aber auch rothes Lackmuspapier nicht blau färbt; ist letztere Erscheinung eingetreten, so muss man wieder etwas Salpetersäure zusetzen, bis jene nicht mehr wahrnehmbar ist. Die neutrale Flüssigkeit wird am zweckmässigsten der freiwilligen Verdampfung in einer flachen, mit Papier bedeckten Porzellanschale bei etwa + 40 bis 50° C. überlassen und die dabei gebildete Krystallmasse auf einen Glastrichter zum Abtröpfeln gebracht, bei sehr gelinder Wärme getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Das salpetersaure Ammoniak krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, seidenglänzenden, vier- und sechsseitigen Säulen, wird an der Luft leicht feucht, löst sich sehr leicht in Wasser, explodirt auf glühende Kohlen geworfen und zerfällt beim Erhitzen auf + 250° in Stickstoffoxydulgas und Wasser ($NH_4O, NO_5 = 2NO + 4HO$).

Man verwandte früherhin dieses Salz als innerliches Heilmittel; jetzt benutzt man es zur Darstellung von Lustgas und bei analytischen Arbeiten zur Beförderung der Verbrennung schwer einzuäschernder Brennmaterialien, um deren Asche zu bestimmen.

Kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Das neutrale Salz ist unbekannt. Kohlensäuregas verbindet sich mit der doppelten Raummenge Ammoniakgas zu einem weissen und krystallinischen Körper (NH_3, CO_2), der bei Berührung mit Wasser in reines und anderthalb kohlensaures Ammoniak ($3[NH_3, CO_2] + 2HO = [2NH_4O + 3CO_2] + NH_3$) zerfällt.

Anderthalb-kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum sesquicarbonicum . $2AmO, 3CO_2 = 118{,}0$.

Dieses Salz ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ammonium carbonicum siccum*, von der Preuss. aber als *Ammoniacum carbonicum* aufgeführt und wurde früher flüchtiges Laugensalz, *Alkali volatile*, benannt; es bildet sich bei der Zersetzung der vorher angeführten Verbindung mit Wasser und bei der Fäulniss oder trocknen Erhitzung stickstoffhaltiger organischer Körper und wird fabrikmässig bereitet oder vielmehr zu Gute gemacht. Beide Pharmakopöen gestatten die Verwendung des fabrikmässig dargestellten Präparates, wenn es frei von Metallen und fremden Salzen ist.

In den Fabriken gewinnt man das kohlensaure Ammoniak aus dem rohen Salz, wie es bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, Knochen u. s. w. abfällt oder bei der Fäulniss von Urin gebildet wird, durch Umänderung desselben in Salmiak (vergl. unten) und Zersetzung desselben mit kohlensaurem Kalk in der Hitze. Ein inniges Gemenge von 1 Theil trocknen Salmiaks mit 2 Th. trockner gepulverter Kreide wird in gusseisernen Kesseln mit helmartigen Deckeln, deren Hälse mit einer durch kaltes Wasser stets abzukühlenden Bleikammer verbunden sind, bis zur vollständigen Verflüchtigung erhitzt. Hierbei wird ein Theil des Kalkes bestimmt, seinen Sauerstoff und die Kohlensäure an das Ammonium im Salmiak abzugeben, während dieses das Chlor an das

Calcium entlässt, das sich mit dem unzersetzten Theil des kohlensauren Kalkes verbindet;

$$6\,[CaO, CO_2] + 3\,NH_4Cl = 3\,[NH_4O, CO_2] + 3\,[CaCl + CaO, CO_2].$$

Das neutrale kohlensaure Antimoniumoxyd zerfällt aber im Moment seiner Bildung in Ammoniak, Wasser und anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd;

$$3\,[NH_4O, CO_2] = [2\,NH_4O, 3\,CO_2] + HO + NH_3.$$

Das letzte Salz verdichtet sich in der Bleikammer, die zur Aufsammlung und weiteren Benutzung des Ammoniaks durch Röhren mit Gefässen in Verbindung stehen, welche verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure enthalten, um es in Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak zu verwandeln.

Die Prüfung des kohlensauren Ammoniaks geschieht auf feuerbeständige Stoffe durch die Verflüchtigung, auf Salmiak und schwefelsaures Ammoniak in der mit Salpetersäure übersättigten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum, auf unterschwefligsaures Ammoniak in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd an dem bald schwarz werdenden Niederschlag, auf Bleiweiss (aus dem abgeschabten Blei gebildet) durch Schwefelwasserstoff in der essigsauren Lösung und auf doppelt-kohlensaures Ammoniak durch den schwächeren Geruch und das kreideartige Ansehen.

Das anderthalb-kohlensaure Ammoniak ist in farblosen, durchsichtigen Rhombenoktaëdern krystallisirbar, stellt aber gewöhnlich eine aus unregelmässigen Krystallen zusammengesetzte weisse Salzkruste oder dicke, fast klingende Stücke dar, riecht nach Ammoniak, schmeckt und reagirt stark alkalisch und löst sich in der doppelten Menge Wassers.

Die wässerige Lösung ist nach der Preuss. Pharmakopöe als *Liquor Ammoniaci carbonici s. Spiritus Salis Ammoniaci aquosus*, kohlensaure Ammoniakflüssigkeit durch Lösen von einer Unze kohlensauren Ammoniaks in fünf Unzen destillirten Wassers darzustellen und soll von 1,07 bis 1,075 spec. Gew. sein und wird nach der Oestreich. Pharmakopöe als *Ammonium carbonicum solutum* durch Lösen von einer Unze kohlensauren Ammoniaks in vier Unzen destillirten Wassers dargestellt. Man zerreibt das Salz zu einem feinen Pulver und schüttelt dieses mit der vorgeschriebenen Menge Wassers bis zur Lösung, die nöthigen Falles filtrirt und wie das feste Salz geprüft wird.

An der Luft entlässt das anderthalb kohlensaure Ammoniak nach und nach Ammoniak (wesshalb es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss) und verwandelt sich endlich, jedoch auch unter Aushauchung von etwas Kohlensäure, in doppelt kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak ($AmO, 2\,CO_2$), welches kreideartig, geruchlos und weniger in Wasser löslich ist und bei der Sublimation Kohlensäure und anderthalb kohlensaures Salz giebt. Wird das anderthalb kohlensaure Ammoniak einer vorsichtigen Sublimation unterworfen, so entlässt es auch $^1/_6$ Kohlensäure und verwandelt in fünfviertelkohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak ($4\,AmO, 5\,CO_2$), das krystallinische Rinden bildet. Diese beiden Salze sind oft dem officinellen Präparat beigemischt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0534-7
DFG

Man verwendet das kohlensaure Ammoniak medicinisch als solches in Pulvern oder in Lösung, auch zu Saturationen und pharmaceutisch zur Bereitung verschiedener Ammoniakpräparate, ferner bei der Kuchenbäckerei zur Auflockerung der Gebäcke, zum Fällen von Metalloxyden und unreines, als gefaulten Harn, in welchem es einfach aus dem Harnstoff (CNH_2O) durch Aufnahme von Wasser neben freiem Ammoniak entsteht.

$$3\,CNH_2O + 5\,HO = (2\,NH_4O, 3\,CO_2) + NH_3$$

zum Waschen der Wolle. Es macht den Hauptbestandtheil der folgenden Präparate aus.

Brenzliches kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum sesquicarbonicum cum Empyreumate.

Dieses Präparat ist das rohe kohlensaure Ammoniak, wie es bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper auftritt; früher verwendete man Hirschhorn zur Bereitung dieses Präparates und nannte es flüchtiges Hirschhornsalz, *Sal cornu cervi volatile.*

Die Preuss. Pharmakopöe (so wie jetzt die meisten übrigen Pharmakopöen) verordnet, dieses Praparat dadurch darzustellen, dass man acht Unzen kohlensauren Ammoniaks fein zerreibt und mit zwei Drachmen ätherischen Thieröles innigst vermischt, das Pulver aber als *Ammoniacum carbonicum pyrooleosum* in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt. Durch Lösen von einer Unze desselben in fünf Unzen destillirten Wassers und Filtriren der Lösung erhält man die brenzliche kohlensaure Ammoniakflüssigkeit, *Liquor Ammoniaci carbonici pyrooleosi* derselben Pharmakopöe.

Bei der trocknen Destillation der stickstoffhaltigen organischen Stoffe erhält man neben einer wässerigen und einer darauf schwimmenden öligen Flüssigkeit ein festes kohlensaures Ammoniak mit brenzlichen Oelen vermischt. Dieses wurde nach den älteren Vorschriften mit Holzkohlenpulver, Kreide oder Bolus einer neuen Sublimation unterworfen und so das *Sal cornu cervi depuratum* gewonnen. Die Oestreich. Pharmakopöe hat nur das flüssige Präparat als *Ammonium carbonicum pyrooleosum solutum* oder *Spiritus cornu cervi rectificatus* aufgenommen, das auf die Weise gewonnen werden soll, dass man die in den Fabriken bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe gewonnene wässerige Flüssigkeit, welche ausser kohlensaurem Ammoniak auch Cyanammonium, Thieröl, Eupion und andere brenzliche Producte gelöst enthält, der Destillation unterwirft, bis die Hälfte übergangen ist. Das Destillat soll klar, gelblich von empyreumatisch-ammoniakalischem Geruch und 1,060 spec. Gewicht und durchaus zu verflüchtigen sein.

Die weitere Prüfung dieses Präparates geschieht, abgesehen von dem Gehalt an brenzlichen Oelen, wie die des anderthalb-kohlensauren Ammoniaks.

Das flüchtige Hirschhornsalz ist bis auf den eigenthümlichen brenzlichen Geruch dem kohlensauren Ammoniak gleich und vergelbt nach und nach durch Oxydation des ätherischen Thieröles; die Lösung hat denselben Geruch und Geschmack.

Das feste wie das gelöste Salz wird häufig als Arzneimittel und ausserdem zur Bereitung reiner Ammoniakverbindungen verwendet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0535-3

Schwefelsaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum sulphuricum . $AmO, SO_3 + HO = 75{,}0$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Mascagnin am Aetna und in dem Wasser der Lagunen von Siena und bildet sich bei der Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks mit Schwefelsäure oder einem Salz derselben.

Im Grossen wird die durch Destillation des gefaulten Harns oder die durch Lösung des rohen kohlensauren Ammoniaks erhaltene Flüssigkeit entweder einfach mit Schwefelsäure gesättigt oder durch Behandlung mit Gyps oder Eisenvitriol zersetzt. Im ersteren Fall entweicht Kohlensäure, im zweiten Fall entsteht kohlensaurer Kalk und im dritten kohlensaures Eisenoxydul, das aber durch weitere Oxydation und Verlust von Kohlensäure in Eisenoxydhydrat übergeht; in allen Fällen bleibt aber schwefelsaures Ammoniak gelöst. Die Lauge wird unter Abschäumung eingedampft und von dem Rest der empyreumatischen Körper durch schwaches Rösten der Salzmasse befreit, dann de Rückstand in der geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst und die ge klärte Lösung der Krystallisation überlassen.

Das schwefelsaure Ammoniak krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, sechsseitigen Säulen, verwittert an warmer Luft, verknistert beim Erwärmen, hat einen scharfen bitteren Geschmack, löst sich leicht in Wasser, wird bei höherer Temperatur unter Freiwerden von Stickstoffgas und Bildung von unterschwefligsaurem Ammoniak zersetzt und verbindet sich sowohl mit schwefelsaurer Thonerde, als auch mit Kupferoxyd-Ammoniak. Dient zur Salmiakbereitung.

Schwefelsaures Alaunerde-Ammoniak.

Dieses Doppelsalz wird auch Ammoniakalaun benannt und durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurer Ammoniaklösung und Umkrystallisation des Alaunmehls aus kochendem Wasser erhalten. Es ist dem Kalialaun so ähnlich, dass es nur durch das Verhalten gegen Alkalien, die daraus Ammoniak entwickeln, unterschieden werden kann, und kommt häufig statt desselben in den Handel.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Kupferoxydammoniak.

Ammonium oxydatum sulphuricum cum Cupro oxydato ammoniato . $AmO, SO_3 + CuO, NH_3 = 122{,}75$.

Diese eigenthümliche Verbindung ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Cuprum sulphuricum ammoniatum*, in der Preuss. als *Ammoniacum cuprico-sulphuricum* mit der älteren Bezeichnung *Cuprum ammoniacale* aufgeführt und bildet sich beim Lösen von Kupfervitriol in Ammoniak.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0536-9

Nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wird dieses Präparat auf die Weise dargestellt, dass man zwei Unzen zerriebenen reinen schwefelsauren Kupferoxydes in einem Glas mit sechs Unzen Ammoniakflüssigkeit übergiesst und so lange schüttelt, bis sich Alles gelöst hat, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit zwölf Unzen höchst rectificirten Weingeists vermischt, den entstandenen Niederschlag auf einem Filter sammelt, zwischen Löschpapier ohne Anwendung von Wärme trocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf schwefelsaures Kupferoxyd entsteht schwefelsaures Ammoniak und Kupferoxydhydrat wird niedergeschlagen, das sich in einem Ueberschuss von Ammoniak löst und nun mit dem schwefelsauren Ammoniak eine Doppelverbindung bildet, die wohl in Wasser, aber nicht in wässerigem Weingeist löslich ist und desshalb bei Vermischung ihrer Lösung mit starkem Weingeist ausgeschieden wird:

$$CuO, SO_3 + 2\,NH_3 + HO = (NH_4O, SO_3 + CuO, NH_3).$$

Die Pharmakopöen lassen die Fällung und Lösung des Kupferoxydes in einer Operation durch Lösen in der hinreichenden Menge Ammoniakflüssigkeit ausführen, um nicht zu viel Wasser zur Lösung zu bringen.

Wenn man die ammoniakalische Lösung vorsichtig mit Weingeist übergiesst oder besser jene mittels eines langröhrigen Trichters unter Weingeist bringt, so dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht vermischt haben, so findet eine langsame Anziehung des Wassers zum Weingeist statt und die Doppelverbindung schiesst in grossen Krystallen an; durch das rasche Vermischen scheidet sie sich aber in sehr klein krystallinischer Form ab und das Präparat ist sogleich zur Lösung oder Vermischung mit anderen pulverigen Substanzen vorbereitet. Das Trocknen der Verbindung hat wegen des Weingeistes keine Schwierigkeiten und giesst man nach dem Abtröpfeln der ersten Flüssigkeit etwas starken Weingeist nach, um den mehr wässerigen zu verdrängen, so trocknet das Präparat ungemein rasch an der Luft. Man hat nur bei dem Sammeln des Niederschlages auf dem Filter darauf zu sehen, dass dieses nicht über die Wand des Trichters reicht, und diesen während dem Abtröpfeln und Ausspülen mit einer Glasplatte zu bedecken.

Eine Verunreinigung des Salzes kann bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung nicht stattfinden.

Das schwefelsaure Kupferoxydammoniak krystallisirt in lasurblauen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen, mit Flächen zugespitzten Säulen oder stellt ein krystallinisches tiefblaues Pulver dar; es entlässt an der Luft nach und nach Ammoniak und wird dabei erst hellblau undurchsichtig, zuletzt grün; es löst sich in der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wassers vollständig.

Man verwendet das Präparat als innerliches und äusserliches Heilmittel und mitunter als Reagens auf Arsenigsäure.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Das Ammoniak verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Phosphorsäure; einfach-phosphorsaures Ammoniak ($AmO, 2\,HO, PO_5$) ist krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; halb-phosphorsaures Ammoniak ($2\,AmO, HO, PO_5 + HO$) ist schwierig krystallisirbar, reagirt alkalisch und findet sich als Doppelsalz mit phosphorsaurer Magnesia oder phosphorsaurem Natron im Pflanzen- und Thierreich; drittel-phosphorsaures Ammoniak

($3\,AmO, PO_5$) ist schwierig in Wasser löslich. Alle diese Salze hinterlassen beim Glühen Phosphorsäure.

Das basische phosphorsaure Ammoniak wird als Reagens auf Magnesia und das mehr neutrale Salz mit Salmiak vermischt, wie man es durch Sättigen und Fällen der Lösung der Knochenasche in Salzsäure mit Ammoniak erhält, als Schutzmittel gegen die flammende Verbrennung leicht feuerfangender Gegenstände benutzt.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd.

Dieses Salz findet sich im Harn und wird desshalb und weil es früher zur Bereitung des Phosphors verwendet wurde, auch Harnsalz oder Phosphorsalz, *Sal urinae s. microcosmicum* genannt; es krystallisirt mit Wasser (als $AmO, NaO, HO, PO_5 + 7\,HO$) in grossen, durchsichtigen, wasserhellen Säulen, löst sich leicht in Wasser, entlässt an der Luft etwas Ammoniak und Wasser, schmilzt bei gelinder Hitze unter Aufbrausen und hinterlässt beim Glühen pyrophosphorsaures Natron.

Es wird bei Löthrohrversuchen, statt des Boraxes beim Löthen und als Schutzmittel gegen die flammende Verbrennung leicht feuerfangender Gegenstände benutzt und wurde früher auf Phosphor verarbeitet.

Phosphorsaures Magnesia-Ammoniumoxyd.

Findet sich im Pflanzenreich besonders in dem Samen der Getreidearten, auch im Harn und in einigen thierischen Concretionen und erzeugt sich bei der Vermischung eines Magnesiasalzes mit basischem phosphorsaurem Ammoniak, krystallisirt in durchscheinenden, unregelmässig zugespitzten, vierseitigen Säulen ($AmO, 2\,MgO, PO_5 + 12\,HO$) oder stellt ein weisses, sandiges Krystallpulver dar und löst sich sehr wenig in Wasser und verdünnten Salzlösungen, gar nicht in den Lösungen eines phosphorsauren Salzes. Ist als Erkennungs- und Füllungsmittel für Magnesia von Wichtigkeit.

Ammonium und Chlor, Brom oder Iod.

Wenn Ammoniak mit einer der Wasserstoffsäuren von Chlor, Brom oder Iod zusammenkommt, so entsteht Chlorammonium ($AmCl$ oder NH_4Cl), Bromammonium ($AmBr$ oder NH_4Br) oder Iodammonium (AmI oder NH_4I); von dieser Verbindung hat aber nur das Chlorammonium, jedoch dieses ein sehr grosses Interesse.

Chlorammonium.

Chloretum Ammonii . $AmCl$. oder NH_4Cl. = 53,5.

Dieses Salz ist besonders unter dem Namen Salmiak, *Sal ammoniacum*, bekannt und findet sich in allen vulkanischen Ländern auf Laven als Rinde oder Beschlag, in Spalten und Höhlungen theils krystallisirt, theils derb oder mehlig, auch in geringer Menge im Meerwasser und in einigen Mineralwässern. Es bildet sich bei der Vermischung des reinen oder kohlensauren Ammoniaks

mit Salzsäure und bei der Zersetzung der Ammoniaksalze durch Chloralkalimetalle in der Hitze und wird, wie in Aegypten, aus dem Russ des verbrannten Kameelmistes, oder, wie in Lüttich, aus dem Russ eines verbrannten Gemenges von Steinkohle, Kochsalz und thierischen Theilen mit Thon, oder und zwar jetzt am meisten aus dem durch Fäulniss des Harns oder durch trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gebildeten kohlensaurem Ammoniak entweder unmittelbar oder mittelbar durch das aus jenem gewonnene schwefelsaure Ammoniak im Grossen dargestellt. Der aus Fabriken zu beziehende Salmiak ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ammonium chloratum crûdum*, von der Preuss. aber als *Ammoniacum hydrochloratum* mit dem Synonym *Ammonium muriaticum* aufgeführt.

Die Aegyptische und Lütticher Methode der Gewinnung von Salmiak kommt jetzt kaum noch in Anwendung. Aus dem durch Fäulniss des Harns gebildeten und durch Destillation gereinigten wässerigen kohlensaurem Ammoniak kann man unmittelbar durch Sättigen mit Salzsäure oder Zersetzung mit Chlormagnesium (der durch Kochen mit schwefelsaurem Ammoniak vom Kalk befreiten Mutterlauge der Salinen) Salmiak und in letzterem Fall sogleich weisse Magnesia gewinnen. Gewöhnlich wird aber das von der trocknen Destillation der Steinkohlen, Knochen u. s. w. abfallende rohe kohlensaure Ammoniak auf Salmiak verarbeitet, indem man dieses entweder ebenfalls durch Salzsäure oder Chlormagnesium zersetzt, die Lauge nach dem Klären eindampft, dabei abschäumt und die trockne Salzmasse sehr gelinde röstet, den Rückstand aber in der geringsten Menge kochenden Wassers löst und der Krystallisation überlässt, oder erst in schwefelsaures Ammoniak (s. S. 524) verwandelt und dieses auf trocknem oder auf nassem Wege zersetzt.

Bei der Gewinnung des Salmiaks auf trocknem Wege aus schwefelsaurem Ammoniak wird dieses zu $^4/_5$ mit trocknem Kochsalz innigst vermischt in grossen Glasballons oder in irdenen Töpfen mit gleichen oder eisernen Deckeln erhitzt, wobei der Sauerstoff und die Schwefelsäure vom schwefelsauren Ammoniak zum Natrium des Kochsalzes, dessen Chlor aber an das Ammonium zu Chlorammonium tritt;

$$NH_4O, SO_3 + NaCl = NaO,SO_3 + NH_4Cl.$$

Der Salmiak verflüchtigt sich hierbei und verdichtet sich in dem oberen Theil des Ballons oder an den Deckeln der Töpfe zu festen Massen, die bei Anwendung der Ballons von Zeit zu Zeit mittels eines heissen Eisens, das durch die Ballonöffnung gestossen wird, durchlöchert werden müssen, damit die auftretenden Wasserdämpfe entweichen können.

Wird das schwefelsaure Ammoniak auf nassem Wege durch Kochsalz zersetzt, so verdampft man beide Salze in der Lösung mit einander vermischt, wobei zuerst das Glaubersalz krystallisirt, das herausgekrükt und an dem Rand der Pfannen zum Ablaufen der anhängenden Mutterlauge in Körben aufgehängt wird; hört die Abscheidung des Glaubersalzes auf, so wird die Salmiaklauge in den Krystallisirgefässen der Abkühlung überlassen, und die von den Krystallen abgegossene Mutterlage noch so oft eingedampft, als sie eine gute Krystallisation von Salmiak giebt. Dieser wird nun nach dem Abtröpfeln der Mutterlauge, wie überhaupt jeder auf nassem Wege erhaltene Salmiak, entweder getrocknet und durch Sublimation gereinigt oder nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der im Handel vorkommende sublimirte Salmiak ist vollkommen

rein und es bedarf derselbe eigentlich keiner anderen Bearbeitung für den medicinischen Gebrauch als des Pulvern. Aber trotzdem wird von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe eine Reinigung des Salmiaks verordnet, wozu die letztere Pharmakopöe gar keine Veranlassung hat, da sie in der Beschreibung des rohen Salmiaks nur von sublimirten spricht; erstere hingegen erwähnt auch dabei des krystallisirten, also auf nassem Wege gewonnenen Salmiaks und für diesen ist in den meisten Fällen eine Reinigung nothwendig. Man löst nach den Vorschriften beider Pharmakopöen den Salmiak in der anderthalbfachen oder gleichen Menge kochenden Wassers und überlässt die filtrirte Lösung der Abkühlung, während die von den Krystallen abgegossene Lauge so oft eingedampft wird, als sie noch farblose Krystalle giebt, die gut getrocknet und als *Ammonium chloratum depuratum s. Ammoniacum hydrochloratum depuratum* aufbewahrt werden.

Findet man überhaupt eine Umkrystallisation des Salmiaks nothwendig, so verfährt man am zweckmässigsten auf folgende Weise. Der gröblich zerstückelte Salmiak wird in einer Porzellanschale oder in einem Steintopf in der nöthigen Menge kochenden destillirten Wassers aufgelöst, die Lösung kochendheiss durch ein Stück heiss ausgewaschener, noch feuchter und warmer Leinwand in eine Porzellanschale oder einen Steintopf geseiht, bis zum vollständigen Erkalten mit einem Porzellan- oder einem Holzspatel umgerührt, das sich abscheidende Krystallpulver auf einen lose mit Baumwolle verstopften grossen Glastrichter, bei bedeutenderen Quantitäten in eine reine Zuckerhutform gebracht und durch Aufgiessen mit sehr wenig destillirten Wassers von der innehängenden Mutterlauge befreit. Die Mutterlauge und das Spülwasser wird nochmals bis zum Sieden erhitzt und mit zu reinigendem Salmiak gesättigt, durch dasselbe Stück Leinwand geseihet, die colirte Flüssigkeit bis zum Erkalten umgerührt und das Krystallpulver auf einem Trichter mit wenig Wasser ausgespült, dann aber die Mutterlauge zur Trockne verdunstet und der Rückstand zur Bereitung von Salmiakgeist verwendet oder für sich auf gleiche Weise gereinigt, dagegen das erhaltene Krystallpulver auf flache Schüsseln umgestürzt und bei gelinder Wärme getrocknet; es läst sich dann sehr leicht zerreiben und zu Pulvern und Mixturen verwenden.

Die Prüfung des Salmiaks geschieht durch Verflüchtigung auf feuerbeständige Beimengungen, auf Metalle durch Schwefelwasserstoff, auf Eisen durch Gallustinktur, auf schwefelsaures Ammoniak durch Chlorbaryum und auf unterschwefligsaures Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd an der schnellen Schwärzung des Niederschlages.

Der sublimirte Salmiak des Handels stellt dicke, geradfaserige, in der Mitte gewöhnlich mit einem Loch versehene Kuchen dar, die beim Zerschlagen etwas biegsame Fasern geben. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er beim langsamen Abkühlen in Oktaëdern, gewöhnlich aber in sehr langen, federartig an einander gereiheten Nadeln (Salmiakblumen), die bei der fabrikmässigen Gewinnung in kegelförmige Stücke wie Hutzucker zusammengepresst werden. Er ist farblos, luftbeständig, unzersetzt flüchtig und in 3 Th. kalten und 1 Th. heissen Wassers, auch etwas in Weingeist löslich, und hat einen scharf salzigen Geschmack.

Der Salmiak ist ein bekanntes, viel gebrauchtes innerliches Heilmittel und wird zur Bereitung von Ammoniakflüssigkeit und einigen anderen pharmaceutischen Präparaten benutzt. Ausserdem verwendet man ihn häufig beim Löthen

und Verzinnen, um die Metallflächen zu reinigen, zu kälteerzeugenden Salzmischungen, zur Bereitung von Eisenkitt, in der Färberei und Kattundruckerei, mit Kalk vermengt als belebendes Riechmittel (wegen der Entwicklung von Ammoniak) u. s. w.

Das Chlorammonium verbindet sich mehreren Chloriden zu krystallisirbaren, in Wasser leicht löslichen Doppelsalzen, von denen mehrere von pharmaceutischer und allgemeiner Wichtigkeit sind und desshalb hier erwähnt werden müssen.

Ammoniumzinnchlorür (Am Cl, Sn Cl) ist leicht krystallisirbar und nicht wie das reine Zinnchlorür durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffgases veränderlich; es wird wie das reine Zinnchlorür verwendet.

Ammoniumplatinchlorid ($Am Cl, PtCl_2$) ist als Platinsalmiak bekannt und ein citronengelbes, mitunter krystallinisches Pulver, das sich sehr wenig in Wasser, gar nicht in Weingeist löst und beim Erhitzen für sich in Stickstoffgas, Salzsäure, Salmiak und Platin zerfällt; dient zur Gewinnung des Platins und als Erkennungs- und Bestimmungsmittel für Platin und Ammoniak.

Ammoniumquecksilberchlorid (Am Cl, Hg Cl) wurde früher Alembrothsalz, *Sal Alembrothae*, benannt, ist krystallisirbar und sehr leicht in Wasser löslich.

Eine Verbindung dieser Art mit überschüssigem Salmiak in Wasser gelöst ist als *Aqua phagadaenica decolor* oder *Liquor mercurialis* in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und wird durch Lösen von sechzehn Gran Quecksilberchlorides und einer Drachme gereinigten Salmiaks in vier Pfund destillirten Wassers dargestellt und nöthigen Falles filtrirt.

Ammoniumkupferchlorid (Am Cl, Cu Cl) ist ebenfalls krystallisirbar und in Wasser löslich und ein Bestandtheil nachstehender, in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführter Präparate.

Cuprum chloratum ammoniacale solutum concentratum, concentrirte ammoniakalische Chlorkupferlösung, wird auf die Weise bereitet, dass man eine Unze reinen schwefelsauren Kupferoxydes in zehn Unzen destillirten Wassers auflöst, die filtrirte Lösung mit der hinreichenden Menge kohlensaurer Kalilösung fällt, den Niederschlag vollständig auswäscht und getrocknet fünfunddreissig Gran desselben in der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure löst und eine Unze gereinigten Salmiaks und so viel destillirten Wassers zusetzt, dass das Gewicht der Flüssigkeit fünf Unzen beträgt. Die Flüssigkeit soll smaragdgrün, vollkommen hell und von styptischem metallischem Geschmack sein und auf 60 Gran einen halben Gran metallischen Kupfers und zwölf Gran Salmiaks enthalten und muss frei von Schwefelsäure sein. Als *Cuprum chloratum ammoniacale solutum dilutum* oder *Aqua antimiasmatica simplex Koechlini* wird eine Drachme concentrirter ammoniakalischer Chlorkupferlösung mit zehn Unzen destillirten Wassers vermischt.

Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum concentratum, concentrirte ammoniakalische Chlorkupferquecksilberlösung wird durch Lösung von dreissig Gran Quecksilberchlorids in einer Unze concentrirter ammoniakalischer Chlorkupferlösung dargestellt. Als *Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solutum dilutum* oder *Aqua antimiasmatica composita Koechlini* wird eine Drachme der letzten Lösung mit zehn Unzen destillirten Wassers vermischt.

Ammoniumeisenchlorid ($Am Cl, Fe_2 Cl_3$) bildet zwar unter gewissen Umständen granatrothe Krystalle mit zwei Antheilen Wassers, wird aber schon

durch Lösen und Umkrystallisiren wieder getrennt. Ist ein Bestandtheil des nachstehend erörterten Präparates.

Chlorammonium-Eisenchlorid.

Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri.

Dieses Präparat ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ammonium chloratum ferratum*, von der Preuss. als *Ammoniacum hydrochloratum ferratum*, eisenhaltiges Chlorammonium, aufgeführt und heisst auch *Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum*, *Flores Salis Ammoniaci martiales*, Eisensalmiak oder eisenhaltige Salmiakblumen.

Die älteren Vorschriften zu diesem Präparat lauteten dahin, dass man Salmiak mit Eisenoxyd oder mit Eisenfeile der Sublimation unterwarf; in ersterem Fall wird Ammoniak in Freiheit gesetzt und es sublimirt Eisenchlorid mit unzersetztem Chlorammonium, im letzteren Fall wird Wasserstoff entwickelt und eine Verbindung von Salmiak mit Eisenchlorür gebildet, die sich beim Zutritt der Luft unter Rücklassung von Eisenoxyd als eisenchloridhaltiger Salmiak verflüchtigt. In keinem Fall aber wird ein Präparat von gleichmässiger Zusammensetzung gewonnen und da dieses auch nicht durch Krystallisation geschehen kann, so sind die Vorschriften in der neuern Zeit dahin geändert worden, dass man bestimmte Mengen von Salmiak und Eisenchlorid in ihren Lösungen mit einander vermischt zur Trockne verdampft. Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt hierzu vor, sechs Unzen gereinigten Salmiaks und zwei und eine halbe krystallisirten Eisenchlorids in der hinreichenden Menge destillirten Wassers aufzulösen, die filtrirte Lösung in einer Porzellanschale unter fortwährendem Umrühren im Wasserbad einzudampfen, den trocknen Rückstand in ein Pulver zu zerreiben und dieses in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Dieses ist das zweckmässigste Verfahren, weil hier stets der Gehalt zwischen Salmiak und Eisenchlorid sich gleich bleibt. Weniger sicher ist die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe, nach welcher man sechs Unzen gereinigten Salmiaks in zwölf Unzen destillirten Wassers lösen, eine Unze Eisenchloridlösung zusetzen und wie zuvor verfahren soll, indem die Pharmakopöe für die Eisenchloridlösung ein Schwanken des spec. Gewichtes zwischen 1,535 bis 1,54 zulässt und in dieser häufig Eisenoxyd ausgeschieden ist.

Die Prüfung des Eisensalmiaks geschieht auf beigemischtes Eisenoxyd, das auch beim Verdampfen der Lösung in zu hoher Temperatur erzeugt werden kann, durch dessen Unlöslichkeit in Wasser, und auf schwefelsaure Salze durch Chlorbaryum.

Der Eisensalmiak ist ein orangegelbes Pulver, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und leicht in Wasser löslich ist; er hat einen safranartigen Geruch und stechend salzigen, zusammenziehenden Geschmack. Wird nur als innerliches Heilmittel verwendet.

Ammonium und Schwefel.

Das Ammonium geht mit dem Schwefel mehrere Verbindungen ein; wenn gleiche Raumtheile Ammoniakgases und Schwefelwasserstoffgases zusammenkommen, so bildet sich Einfach-Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0542-1

felammonium (NH_4S oder AmS), das auch durch Erhitzen von Salmiak mit einem Einfach-Schwefelalkalimetall, z. B. neben Chlorbaryum beim Erhitzen des Schwefelbaryums mit Salmiak entsteht, indem hierbei der Chlor und der Schwefel sich austauschen;

$$NH_4Cl + BaS = NH_4S + BaCl.$$

Man gewinnt diese Verbindung in Wasser gelöst als *Liquor Ammonii sulphurati* durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit, bis diese nicht mehr eine Bittersalzlösung fällt.

Das reine Einfach-Schwefelammonium ist farblos und krystallinisch, zersetzt sich aber leicht beim Zutritt der atmosphärischen Luft; es löst sich ohne Farbe in Wasser, wird aber auch hier unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel gelb, indem sich dieser in dem unzersetzten Theil auflöst. Es verbindet sich mit den Sulphiden der elektronegativen Metalle, und macht diese löslich, und auch mit Schwefelwasserstoff selbst, wesshalb bei seiner Bereitung sehr auf den Punkt geachtet werden muss, wo die Fällung des Bittersalzes aufhört, damit nicht zu viel Schwefelwasserstoff zugeleitet und hierdurch diese Verbindung gebildet werde.

Das Einfach-Schwefelammonium dient nur als Reagens auf einige Metalle und zur Trennung gewisser Schwefelmetalle bei chemisch-analytischen Arbeiten.

Zweifach-Schwefelammonium (AmS_2) war früher als flüchtige Schwefelleber oder Beguins rauchender Schwefelgeist, *Hepar sulphuris volatile, Spiritus s. Oleum sulphuris Beguini* im Gebrauch und wird durch Erhitzung eines Gemisches von 17 Th. Salmiaks, 12 Th. Schwefels und 13 Th. Aetzkalks erhalten, indem sich dabei ein Antheil Schwefels auf Kosten des Sauerstoffs von 3 Antheilen Kalks in Schwefelsäure verwandelt und diese mit dem unzersetzten Antheil Kalks zu schwefelsaurem Kalk verbindet, dagegen das Chlor aus dem Salmiak mit 3 Antheilen Calciums zusammentritt und das Ammonium sogleich den übrigen Schwefel bindet;

$$3\,AmCl + 4\,CaO + 7\,S = 3\,AmS_2 + 3\,CaCl + CaO, SO_3.$$

Es ist eine pomeranzenfarbene, an der Luft weisse Dämpfe ausstossende und leicht zersetzt werdende, nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, die noch mehr Schwefel auflösen kann.

Ueber Ammoniumquecksilber oder Amalgam s. S. 148.

B. Organischer Theil.

Die zusammengesetzten Radicale und deren Verbindungen.

I. Die officinellen Verbindungen der für sich genauer bekannten Radicale.

Die Verbindungen des Cyans.

Das Cyan (C_2N oder $Cy = 26{,}0$) wird aus seiner Verbindung mit Quecksilber durch Erhitzen als ein farbloses Gas er-

halten, das bei 28°C. eine wasserhelle, bei noch niedrigerer Temperatur zum Theil krystallisirende Flüssigkeit darstellt. Das Gas ist von 1,8064 spec. Gew., hat einen stechend widrigen Geruch, löst sich in Wasser, noch mehr in Weingeist, ist nicht athembar und wirkt absolut tödtlich, röthet vorübergehend Lackmuspapier, ist mit rother Flamme brennbar und explodirt heftig beim Entzünden, wenn es mit Sauerstoff vermengt ist.

Cyan und Sauerstoff.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Cyan nur mittelbar oder im Moment seiner eignen Bildung zu drei verschiedenen Säuren, welche gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Sättigungsfähigkeit haben. Diese drei Säuren sind.

Cyansäure $= C_2NO$ oder CyO, als Hydrat $=$ CyO, HO.
Knallsäure $= C_4N_2O_2$ „ Cy_2O_2, „ $= Cy_2O_2, 2HO$.
Cyanursäure $= C_6N_3O_3$ „ Oy_3O_3, „ $= Cy_3O_3, 3HO$.

Die Cyansäure und Knallsäure sind nur in ihren Verbindungen mit Basen oder Wasser bekannt und unter diesen Verbindungen nur die der Knallsäure mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd, das knallsaure Quecksilberoxyd oder Silberoxyd von besonderem Interesse, indem sie wegen ihrer ungemein leichten, mit Lichtentwicklung verbundenen Zersetzbarkeit theils als Entzündungsmittel für andere explosive Körper, theils selbst als Krafterreger benutzt werden. Man bedient sich namentlich des knallsauren Quecksilberoxydes zu Zündhütchen oder statt des Schiesspulvers, weil es minder leicht den freiwilligen Explosionen ausgesetzt ist als das Silbersalz.

Man kann diese beiden Salze, jedoch als chemisches Experiment in sehr kleinem Massstab, etwa mit 3—6 Gran Metalls, auf die Weise bereiten, dass man 1 Th. Quecksilbers oder Silbers in 12 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in der Wärme löst und der heissen Lösung in kleinen Portionen 12 Th. Weingeists von 0,85 spec. Gew. zusetzt; dabei entsteht durch Entwicklung von Kohlensäure und Entweichen des sich bildenden salpetrigsauren Anthyloxydes ein heftiges Aufbrausen und zugleich scheidet sich neben dampfförmiger Salpetrigsäure das knallsaure Silberoxyd oder Quecksilberoxyd als ein weisses krystallinisches Pulver ab, das einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen und in Tropfen auf Fliesspapier ausgebreitet wird. Die Bildung der Knallsäure findet auf Kosten der Salpetersäure und des Weingeistes statt und ist mit der Bildung von Salpeteräther, Salpetrigsäure, Kohlensäure und Wasser verbunden. Beim Kochen des Quecksilbersalzes mit Wasser entsteht die Fulminursäure, die mit der Cyanursäure isomer, aber einbasisch ist.

Die Cyanursäure bleibt beim Erhitzen von Harnstoff als ein weisses Pulver zurück, das beim stärkeren Erhitzen in Cyansäurehydrat übergeht.

Die Cyansäure und Cyanursäure in ihren Verbindungen mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd u. s. w. mit Kali behandelt, geben sauerstofffreie organische Basen, und cyansaures Ammoniumoxyd (NH_4O, C_2NO) verwandelt sich beim Eindampfen seiner Lösung, ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben, in Harnstoff ($NH_4O, C_2NO = 3\,CNH_2O$).

Cyan und Wasserstoff.

Das Cyan verbindet sich nur dann mit Wasserstoff, wenn

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0544-3

beide Körper im Moment ihres Freiwerdens mit einander in Berührung sind; die Verbindung heisst wegen ihrer Zusammensetzung und sauren Natur Cyanwasserstoffsäure (CyH) und ist die einzige Wasserstoffverbindung des Cyans, aber von grosser Wichtigkeit für die Pharmacie.

Cyanwasserstoffsäure.

Acidum hydrocyanatum s. hydrocyanicum . C_2NH
oder $CyH = 27{,}0$.

Diese Säure wurde, weil man sie zuerst aus dem Berlinerblau abschied, Berlinerblausäure und von den Franzosen *Acide prussique* (*Acidum borussicum*, Preussische Säure) benannt und heisst kurzweg Blausäure. Sie erzeugt sich bei der Einwirkung wässeriger Säuren auf Cyanmetalle, bei der Einwirkung einer eiweissartigen Materie auf Amygdalin, bei der trockenen Destillation einiger stickstoffhaltiger organischer Substanzen und in mehreren anderen Fällen und wird für den pharmaceutischen und medicinischen Gebrauch nur in der wässerigen oder weingeistigen Lösung dargestellt.

Die Darstellung der officinellen Blausäure von immer gleichmässiger Beschaffenheit hat stets die Aufmerksamkeit der Pharmaceuten auf sich gezogen und wir haben den Bestrebungen derselben eine so grosse Anzahl von Vorschriften zu verdanken, dass wir hier, da überhaupt dieses Präparat in der Heilkunde mit Recht in Misscredit kommt, uns nur auf die von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommenen Vorschriften, die eine wässerige und eine weingeistige Lösung erzielen, beschränken können.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird in einem Glaskolben, der nach der Füllung mit einem Liebig'schen Kühlapparat und dieser mit einer durch Eis abzukühlenden Vorlage verbunden werden soll, eine halbe Unze zerriebenen Kaliumeisencyanürs mit einem erkalteten Gemische aus zwei Drachmen reiner concentrirter Schwefelsäure und einer halben Unze destillirten Wassers übergossen und, nachdem in die Vorlage eine halbe Unze destillirten Wassers gegeben und Alles verbunden ist, im Sandbad bis zur Trockne verdunstet. Nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt der Vorlage mit so viel destillirten Wassers vermischt, dass er in hundert Theilen an wasserfreier Blausäure zwei Theile enthält. Die Flüssigkeit soll in ungefärbten, mit schwarzem Papier überzogenen, nicht über eine halbe Unze fassenden, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Die Preuss. Pharmakopöe verordnet, in eine etwa zwölf Unzen Wassers fassende Flasche hintereinander in der angeführten Ordnung eine halbe Unze und zwei Skrupel Kaliumeisencyanürs, in kleine Stücke zerstossen, zwei Unzen destillirten Wassers, vier und eine halbe Unze höchst rectificirten Weingeists und eine halbe Unze und zwei Skrupel rectificirter Schwefelsäure zu geben, an die Mündung der Flasche mittels einer Röhre von Caoutchouc eine 2 bis 3 Linien im Lichten weite, 2 Fuss lange und in einem Winkel von 45 Grad nach dem Boden gebogene Glasröhre zu setzen und deren äusseren Schenkel durch eine Blase mit dem acht Unzen Wassers fassenden (abtarirten) Auffanggefäss zu verbinden. Die (das Gemische enthaltende) Flasche soll in ein Gefäss mit Wasser gestellt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0545-8

und die Destillation aus dem Bade von siedendem Wasser, mit Hülfe der Weingeistlampe und unter guter Abkühlung der Vorlage, so lange fortgesetzt werden, als noch ein Tropfen übergeht. Es sollen fünf Unzen abgezogen und das etwa daran Fehlende durch destillirtes Wasser ergänzt werden. Die Aufbewahrung geschieht wie eben angegeben.

Der Vorgang ist in beiden Fällen derselbe. Das Kaliumeisencyanür ist ein Doppelsalz von 2 Anth. Cyankaliums (KCy) mit 1 Anth. Eisencyanürs (FeCy) und 3 Anth. Krystallwassers. Die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure erstreckt sich aber nicht auf das Eisencyanür und dieses hat ein so grosses Bestreben, sich mit anderen Cyanmetallen, hier mit Cyankalium zu verbinden, dass es, selbst bei Ueberschuss von Schwefelsäure, die Zersetzung von $^1/_4$ des Cyankaliums verhindert, damit eine grünlich blaue, bei der Temperatur des siedenden Wassers unzersetzbare Verbindung bildend, während $^3/_4$ des im Kaliumeisencyanür enthaltenen Cyankaliums auf Kosten von Wasser so zersetzt wird, dass der Wasserstoff desselben mit dem Cyan zu Cyanwasserstoff und der Sauerstoff mit dem Kalium zu Kali, dieses aber mit 2 Anth. Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Kali zusammentritt. Drücken wir diesen Vorgang formularisch mit Zuziehung der chemischen Gewichtszahlen, also durch

$$2(FeCy, 2\,KCy, 3\,HO) = 422 + 6\,SO_3, HO = 294 \text{ (in Summa 716) geben}$$
$$3\,(KO, HO, 2\,SO_3) = 408 + KCy, 2\,FeCy = 173 + 3\,CyH = 81 + 6\,HO = 54 \text{ (in Summa 716)}$$

aus, so finden wir, dass die Oestreich. Pharmakopöe zu wenig, die Preuss. dagegen zu viel Schwefelsäure zur Zersetzung des Blutlaugensalzes vorschreibt. Da ferner 422 Th. Blutlaugensalz 81 Th. wasserfreie Blausäure, also 280 Gran (= $^1/_2$ Unze 2 Skrupel) des ersteren $53^3/_4$ Gran der letzteren geben, so sind in fünf Unzen Destillat der Preuss. Pharmakopöe etwas mehr als 2%, nemlich 2,24 Procent wasserfreier Blausäure enthalten und müssen demnach (da 100 Th. wasserfreier Blausäure 496 Th. trocknen Cyansilbers geben) 100 Gran Blausäure etwas über 11 Gran vollkommen getrockneten Cyansilbers geben. Betrachten wir das Verhältniss der Schwefelsäure zur abgeschiedenen Blausäure, so werden nach der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe, wenn die zu verwendende Säure reines Schwefelsäurehydrat ist, aus den gegebenen Gewichtsquantitäten nur 33 Gran wasserfreie Blausäure entwickelt, wenn nicht durch die höhere Temperatur im Sandbad das entstehende saure schwefelsaure Kali zur weiteren Einwirkung auf das noch unzersetzte Kaliumeisencyanür disponirt wird. Da aber jedenfalls nur eine sehr gelinde Erhitzung des Gemenges stattfinden soll, so kann man die angegebene Menge Blausäure als die richtige betrachten und man muss dann ein Destillat im Gewicht von anderthalb Unzen und von anderthalb Drachmen erhalten, wenn die Flüssigkeit 2% wasserfreier Säure enthalten soll.

In Beziehung auf das Verfahren selbst muss dem der Oestreich. Pharmakopöe aus mehreren Gründen der Vorzug gegeben werden, nemlich in Betracht des bestimmten Procentgehaltes an wasserfreier Säure und endlich desshalb, weil hier nur Wasser zur Lösung verwendet wird. Der Apparat, wie ihn die Preuss. Pharmakopöe in Anwendung gebracht wissen will, ist zu zerbrechlich und lässt sich viel besser durch eine Retorte mit nach unten geneigter Glasröhre ersetzen; die Bestimmung der Destillation ist ungewiss, denn bei einer Gesammtflüssigkeit von $6^1/_2$ Unze lassen sich leicht mehr als fünf Unzen abdestilliren und doch soll, obgleich das Destillat, nöthigen Falles auch noch mit Wasser vermischt wird, nur zu fünf Unzen angegeben ist, so lange destillirt werden, als noch ein Tropfen übergeht. Endlich ist hier Weingeist im Spiel, eine Flüssigkeit, von der man früher annahm, dass sie zur Haltbarmachung der Blausäure wesentlich beitrage, von der man aber jetzt weiss, dass sie hierfür eben so wenig hilft wie Wasser, wenn die Säure sonst nicht rein ist, und dass

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0546-4
DFG

sie die Wirkungen der Blausäure zum Theil vernichtet, denn Blausäure und Weingeist heben gegenseitig ihre Wirkungen auf.

Zum Schluss müssen wir noch bemerken, dass in Experimentiren Unerfahrene sich gar nicht mit der Bereitung der und mit Versuchen über Blausäure beschäftigen dürfen und dass auch Geübtere dabei mit der grössten Vorsicht verfahren müssen. Jede Verwundung durch Zerbrechen von Gefässen, in welchen Blausäure enthalten ist, kann den augenblicklichen Tod zur Folge haben, besonders wenn mit wasserfreier Blausäure gearbeitet wird, und ein bekannter Chemiker hat versichert, nur mit einem scharfen Beil neben sich mit Blausäure experimentirt zu haben, um bei einer etwaigen Verwundung der Hand oder Finger das betreffende Glied sogleich abhauen zu können!

Bei der Prüfung der officinellen Blausäure ist das Hauptaugenmerk auf den Gehalt an wasserfreier Säure zu richten. Die Ermittlung desselben geschieht auf folgende Weise: 100 bis 200 Gran der officinellen Blausäure werden, mit der 3 bis 4fachen Menge destillirten Wassers verdünnt (von den blausäurehaltigen destillirten Wässern aber 500 bis 1000 Gran unverdünnt) so lange mit einer mässig verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, als in der hellgewordenen Flüssigkeit davon noch ein Niederschlag verursacht wird und der Geruch nach Blausäure vollständig verschwunden ist. Nach dem Absetzen spült man den Niederschlag auf eines von zwei gleich grossen, aus gleich starkem Papier verfertigten Filtern, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn nebst dem zweiten Filter bei 100 bis 110° C. vollständig, worauf man das Filter mit dem Niederschlag auf die eine, das leere Filter aber auf die andere Schale einer genauen Wage giebt und die Gewichtsdifferenz beider bestimmt; 100 Gran erhaltenen Cyansilbers entsprechen 20, also 5 Gran des ersteren einem Gran wasserfreier Blausäure. Auch hier ist die Titrirmethode anwendbar, indem man eine Silberlösung anwendet, von der irgend eine bestimmte Raummenge einem Gran wasserfreier Blausäure entspricht; es ist jedoch hierbei mit grosser Vorsicht zu verfahren, damit nicht zu viel oder zu wenig Silberlösung verwendet wird.

Die anderweite Prüfung der officinellen Blausäure geschieht auf feuerbeständige Stoffe durch Verflüchtigung, auf starke Mineralsäuren durch die scharfe Röthung des blauen Lackmuspapiers und durch die Lösung des Quecksilbercyanides in Iodkalium an der Abscheidung von Quecksilberiodid, auf Schwefelsäure auch durch Chlorbaryum, auf Salzsäure an der unvollständigen Löslichkeit des durch salpetersaures Silberoxyd erzeugten Niederschlags in warmer concentrirter Salpetersäure, auf Schwefelwasserstoff durch die braune Färbung des Cyanquecksilbers, auf Cyanquecksilber selbst durch Schwefelwasserstoff (in beiden Fällen dann, wenn die Blausäure durch Zersetzung von Cyanquecksilber dargestellt worden), auf Ammoniak durch die Bräunung und den Geruch beim Uebergiessen mit Kali, und auf Ameisensäure durch Lösen von Quecksilberoxyd in der Wärme an der eintretenden Reduction des Oxydes.

Die wasserfreie Blausäure, gegen deren Darstellung durch Ungeübte noch mehr zu warnen ist, als gegen die der wasserhaltigen Säure, wird auf die Weise gewonnen, dass man entwässertes Schwefelwasserstoffgas oder Salzsäuregas über schwach im Wasserbad erwärmtes, in einer Röhre befindliches Cyanquecksilber strömen lässt, wobei zwischen beiden Körpern ein Austausch der Bestandtheile eintritt,

$$Hg\,Cy + S\,H \text{ oder } Cl\,H = Hg\,S \text{ oder } Hg\,Cl + Cy\,H,$$

und den dabei freiwerdenden Blausäuredampf durch ein gebogenes Rohr in eine mit Eis umgebene lange Flasche leitet. Will man hierbei die Blausäure frei von Schwefelwasserstoffgas oder Salzsäure haben, so muss der Blausäuredampf über Bleiweiss geleitet werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0547-0

Die wasserfreie Blausäure ist farblos, tropfbarflüssig und von 0,7058 spec. Gewicht, wird bei —15 C. fest, siedet über 26° C. und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Abkühlung, hat einen bittermandelähnlichen Geruch und einen brennenden, hintennach kratzenden Geschmack, wirkt äusserst heftig und schnell als Gift und verursacht in Wunden gebracht auch den Tod. Sie röthet schwach Lackmus und ist in Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältniss löslich. Am Licht zersetzt sie sich leicht unter Bildung von Ammoniak und einer braunen stickstoffhaltigen Substanz; durch mässig verdünnte Säuren wird sie in Ammoniak und Ameisensäure zersetzt und mit Chlor giebt sie Chlorcyan und Salzsäure. Die verdünnte wässerige oder weingeistige Blausäure hat einen ähnlichen Geruch und Geschmack, wirkt weniger giftig und ist denselben Zersetzungen unterworfen.

Die officinelle Blausäure wird in dem noch mehr verdünnten Zustand innerlich angewendet, wobei man aber möglichst jeden fremden Zusatz vermeiden muss, um ihre Wirkungen nicht zu modificiren oder aufzuheben; am besten eignet sich eine einfache Zuckerlösung oder Mandelsyrup als Bindemittel. Man benutzt sie auch zu Vergiftungen von Thieren.

Andere blausäure enthaltende Präparate sind einige destillirte Wässer, die über gewisse Pflanzenkörper abgezogen werden, in denen sich ein eigenthümlicher Stoff, das Amygdalin, befindet, das durch die Gegenwart eines eiweissartigen Körpers unter Mithülfe von Wasser und gelinder Wärme bestimmt wird, in Blausäure, Bittermandelöl, Ameisensäure, Zucker und Wasser zu zerfallen. Von diesen Producten werden bei der nachfolgenden Destillation mit den Wasserdämpfen das Bittermandelöl und die Blausäure übergeführt und bei guter Abkühlung verdichtet. Das wichtigste dieser Präparate ist:

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser.

Die Oestreich. Pharmakopöe giebt hierzu folgende Vorschrift: ein Pfund bitterer Mandeln sollen gestossen und kalt vom fetten Oel ausgepresst wiederum gestossen mit fünf Pfund gemeinen Wassers zwölf Stunden macerirt und dann der Destillation unterworfen, aber nur ein Pfund Destillats aufgesammelt werden, welches zur Lösung des mit übergegangenen Oeles tüchtig zu schütteln, von dem dabei nicht gelöst werdenden zu trennen und in kleinen gut verschlossenen Gläsern an einem dunklen und kühlen Ort aufzubewahren ist und aus einer Unze drei Gran Cyansilbers geben muss.

Die Preuss. Pharmakopöe hat eine hiervon etwas abweichende Vorschrift aufgenommen: Zwei Pfund bitterer Mandeln sind zu zerstossen und kalt vom Oel auszupressen, die Kuchen wieder zu zerstossen und mit zehn Pfund Fluss- oder Regenwassers und vier Unzen höchst rectificirten Weingeists zu einem Brei anzurühren. Dieser wird in einer Destillirblase durch einströmende Dämpfe der Destillation unterworfen und dabei zwei Pfund Destillats abgetrieben, welches wie angegeben aufbewahrt werden, klar oder nur etwas trübe sein und $6^2/_3$ bis 7 Gran Cyansilbers aus zwei Unzen geben soll.

Als *Aqua Amygdalarum amararum diluta* verordnet die Oestreich. Pharmakopöe eine Mischung von einer halben Unze concentrirten Mandelwassers mit zwölf Unzen destillirten Wassers *ex tempore* zu machen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0548-5

Die Bereitung eines guten, gleichmässigen Bittermandelwassers hat einige Schwierigkeiten, besonders wegen des leichten Anbrennens beim Destilliren über freiem Feuer. Die Preuss. Pharmakopöe sucht diesen Uebelstand durch Dampfheizung zu vermeiden, ein Verfahren, das ganz zweckmässig ist, wenn man mit einem guten Dampfkessel arbeiten kann; da jedoch die Dampfapparate der pharmaceutischen Laboratorien vielseitigen Zwecken dienen sollen und sie wegen ihrer Construction keinen vollkommen dichten Verschluss geben, so ist in diesen Apparaten nur schwierig die Destillation des Bittermandelwassers auszuführen, da das breiförmige Gemische einen grossen Widerstand leistet und durch diesen die Verschlüsse undicht werden. Wenn man die Destillation über freiem Feuer vornehmen will, so lässt sich das Anbrennen leicht dadurch vermeiden, dass man den Boden der Destillirblase mit kleinen Quarzstücken oder Stroh einige Zoll hoch belegt, die Zwischenräume mit Wasser ausfüllt und nun erst den Brei aus Mandelkleie und Wasser aufgiesst. Selbstverständlich müssen Helm und Kühlapparat dicht mit der Blase verbunden, von Zinn und gut gereinigt sein und letzterer gehörig mit kaltem Wasser gespeist werden.

In Beziehung auf eine vorläufige Maceration der Mandelkleie mit Wasser hat die Oestreich. Pharmakopöe eine solche vorgeschrieben, während die Preuss. von sofortiger Destillation spricht. Es ist jedenfalls zweckmässiger, vor der Destillation zu maceriren, weil die eiweissartige Materie den bitteren Mandeln ihre eigenthümliche Wirkung auf das Amygdalin bei einer mittleren Temperatur vollständig ausübt, durch die Siedhitze aber so verändert wird, dass diese Wirkung nicht mehr eintritt und also dieselbe nur so lange stattfindet, als die Temperatur noch nicht den Siedpunkt erreicht hat.

Das ätherische Bittermandelöl, *Oleum Amygdalarum amararum aethereum*, welches in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist, besteht aus einem Gemische von Blausäure und Benzoylwasserstoff und wird desshalb an betreffender Stelle näher erörtert.

Die übrigen blausäurehaltigen officinellen Wässer sind:

Aqua Laurocerasi, Kirschlorbeerwasser.

Dieses Wasser ist noch in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und soll auf die Weise gewonnen werden, dass man ein Pfund zerschnittener frischer Kirschlorbeerblätter mit drei Pfund gemeinen Wassers der Destillation unterwirft und ein Pfund Destillats aufsammelt. Dieses soll mit dem abgeschiedenen Oel durch Schütteln vereinigt in schwarzen oder geschwärzten kleinen Gläsern gut verschlossen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden, etwas trübe und von dem durchdringenden Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln sein und wenigstens drei Gran Cyansilbers aus einer Unze geben.

In den Kirschlorbeerblättern ist jedenfalls Amygdalin neben einem eiweissartigen Körper enthalten, wodurch die Bildung der Blausäure veranlasst wird und es wäre demnach zweckmässig, jene vor der Destillation einige Zeit zu maceriren. Da aber die getrockneten Kirschlorbeerblätter nur sehr wenig oder gar keine Blausäure geben und die frischen nicht überall und zu jeder Zeit zu erlangen sind, so dürfte dieses Wasser stets durch das Bittermandelwasser ersetzt werden.

Aqua Persicae foliorum, Pfirsichblätterwasser.

Dieses Wasser ist in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und soll durch Destillation von einem Pfund frischer Pfirsichblätter mit acht Pfund gemeinen Wassers gewonnen und vier Pfund Destillats abgenommen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0549-4

und wie das Kirschlorbeerwasser aufbewahrt werden. Es enthält nur wenig Blausäure und würde viel zweckmässiger durch ein verdünnteres Bittermandelwasser ersetzt.

Aqua Cerasorum nigrorum, Kirschkernwasser.

Ist in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und wird auf die Weise bereitet, dass man zwei Pfund zerquetschter Kerne der schwarzen Waldkirsche mit acht Pfund gemeinen Wassers nach 24 stündiger Maceration der Destillation unterwirft und vier Pfund Destillats abnimmt. Die Stärke desselben ist unbestimmt und es wäre desshalb ebenfalls durch ein verdünntes Bittermandelwasser zu ersetzen.

Aqua Cerasorum amygdalata, Kirschmandelwasser.

Dieses Wasser ist in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt und soll auf die Weise bereitet werden, dass man ein Pfund trockner saurer Kirschen mit den Kernen zerquetscht und ein Pfund gestossener (wohl von dem fetten Oel durch kaltes Pressen befreiter) bitterer Mandeln mit der hinreichenden Menge Wassers der Destillation unterwirft und vierundzwanzig Pfund Destillats abnimmt, das anfangs trübe, zuletzt klar ist. Wäre ebenfalls zweckmässiger durch ein sehr schwaches Bittermandelwasser zu ersetzen.

Diese sämmtlichen Wässer werden theils wie das Bittermandel-, Kirschlorbeer- und Pfirsichblätterwasser als Hauptmittel, theils als Excipiens für andere Heilmittel innerlich und bei Augenkrankheiten äusserlich, aber stets mit Vorsicht benutzt.

Cyan und andere nicht metallische Stoffe.

Das Cyan verbindet sich mit Chlor, Brom und Iod, so wie auch mit Schwefel. Das Chlorcyan bildet zwei isomere Modificationen, von denen die eine (Cy Cl) gasförmig ist und bei der Einwirkung des Chlors auf wässerige Blausäure im Dunkeln entsteht, die andere aber ($Cy_3 Cl_3$) fest ist und bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht erzeugt wird. Mit Schwefel bildet das Cyan selbst wieder ein zusammengesetztes Radical, Schwefelcyan oder Rhodan ($Cy S_2$), von dem unten weiter gesprochen wird.

Cyan und Metalle.

Das Cyan verbindet sich wie das Chlor, Brom und Iod mit allen Metallen, z. B. beim Zusammentreffen von Blausäure und Metalloxyden, oder beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit Alkalien. Die Verbindungen heissen Cyanmetalle oder Cyanide, *Cyaneta*, im Allgemeinen, Cyanide und Cyanüre, *Cyanureta*, im Besonderen. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser leicht, die übrigen, mit Ausnahme des Cyanquecksilbers, nicht in Wasser löslich, verbinden sich zum Theil unter einander, werden in der Hitze entweder, wie die der edlen Metalle, in Metalle und Cyan oder, wie die übrigen, in Stickstoff und Kohlenstoffmetalle

zersetzt und geben mit wässerigen Säuren Blausäure. Die wässerigen Lösungen geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, nicht in verdünnter Salpetersäure, wohl aber in Ammoniaklöslichen, mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen weissen, unvollständig in Salzsäure löslichen und mit schwefelsaurem Eisenoxydoxydul einen blaugrünen, nur theilweise in Salzsäure löslichen und dann rein blau erscheinenden Niederschlag.

Durch die Verbindung der Cyanalkalimetalle mit den übrigen Cyaniden werden diese gewöhnlich löslich in Wasser und geben krystallisirbare Doppelsalze, welche bei Zusatz eines anderen Metallsalzes unlösliche Doppelverbindungen bilden. Durch Säuren wird in den Doppelsalzen nur das in ihnen enthaltene Cyanalkalimetall und auch dieses nur zum Theil zersetzt. Einige Cyanide verbinden sich auch mit Cyanwasserstoffsäure zu sog. Metallblausäuren, die mehr oder weniger leicht krystallisirbar, von stark saurem Geschmack, nicht auffallend giftig, von saurer Reaction und in Wasser leicht löslich sind und die kohlensauren Alkalien zersetzen; die in ihnen gebundenen Metalle werden nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Alkalien gefällt.

Quecksilbercyanid.

Cyanetum Hydrargyri . $HgCy = 126{,}0$.

Diese Verbindung, nach der älteren Ansicht auch *Hydrargyrum oxydatum hydrocyanicum*, blausaures Quecksilberoxyd, benannt, ist die einzige zwischen Quecksilber und Cyan und entsteht bei der Berührung von Quecksilberoxyd mit Blausäure oder bei der Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxydes durch Kaliumeisencyanür.

Man bereitet das Quecksilbercyanid am billigsten aus einem guten Berlinerblau ($3\,FeCy, 2\,Fe_2Cy_3$), indem man 8 Th. von diesem in fein zerriebenem Zustand mit 18 Th. Quecksilberoxyds und der nöthigen Menge Wassers in einem Kolben so lange kocht, bis der Bodensatz eine bräunliche Farbe angenommen hat; hierbei findet einfach ein Umtausch von Sauerstoff und Cyan statt und das gebildete Quecksilbercyanid bleibt in dem Wasser gelöst;

$$(3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3) + 9\,HgO + x\,Aq = (3\,FeO, HO + 2\,Fe_2O_3, 3\,HO) + 9\,HgCy + x\,Aq.$$

Das gebildete Eisenoxydoxydul wird durch ein Filter getrennt und mit kochendem Wasser einige Male übergossen, die gesammte Flüssigkeit aber zur Trockne verdunstet, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, die Lösung heiss durchgeseiht und das Filtrat der Krystallisation überlassen, die Mutterlauge aber so oft eingedampft, als sie noch reine Krystallisationen giebt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0551-1

Man kann auch 10 $^1/_2$ Th. krystallisirten Kaliumeisencyanürs mit 15 Th. staubig trocknen schwefelsauren Quecksilberoyds und 80 Th. Wassers ohngefähr $^1/_4$ Stunde lang kochen, wobei das Cyankalium durch das Quecksilbersalz in schwefelsaures Kali und das Quecksilbersalz in Quecksilbercyanid umgesetzt, dagegen das Eisencyanür nicht zersetzt und nur durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unter Oxydation eines Theiles Eisens in Cyanideyanür verwandelt wird;

$$FeCy, 2KCy + 2(HgO, SO_3) + x\,Aq = 2\,HgCy + 2(KO, SO_3) + FeCy + x\,Aq.$$

Das Gemische wird auf ein Filter gebracht, einige Male mit Wasser das Unlösliche ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisirt zuerst das Quecksilbercyanid, während das schwefelsaure Kali in der Mutterlauge bleibt, die eingedampft und von dem Rückhalt an Quecksilbercyanid durch kochenden Weingeist erschöpft wird; das hierbei und zuerst erhaltene Quecksilbercyanid wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Prüfung dieses Salzes geschieht auf Quecksilberoxycyanid durch die alkalische Reaction und abweichende Krystallform, auf schwefelsaures Kali durch Chlorbaryum.

Das Quecksilbercyanid krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, luftbeständigen, vier- und sechsseitigen Säulen, hat einen scharf metallischen Geschmack, wirkt äusserst giftig und löst sich in Wasser und kochendem Weingeist. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyan; es verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einem Oxycyanid, das kleine nadelförmige Krystalle darstellt, so wie mit Brom-, Chlor- und Iodmetallen und mehreren Sauerstoffsalzen.

Man hat das Quecksilbercyanid als Heilmittel vorgeschlagen und benutzte es früher zur Darstellung der officinellen Blausäure; jetzt bedient man sich seiner insbesondere zur Erkennung und Fällung von Palladium in und aus dessen Lösungen.

Zinkcyanid.

Cyanetum Zinci. $ZnCy = 58{,}528$.

Diese Verbindung ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Zincum cyanatum sine ferro* oder *Zincum hydrocyanicum*, blausaures Zinkoxyd, aufgeführt und wird aus essigsaurem Zinkoxyd durch Blausäure gefällt.

Man soll nach der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe eine beliebige Quantität kohlensauren Zinkoxyds, wie es für die Bereitung des Zinkoxyds dargestellt wird, im gut ausgewaschenen und noch feuchten Zustand in der hinreichenden Menge reiner concentrirter Essigsäure lösen, das Filtrat mit so viel Blausäure vermischen, als dadurch ein Niederschlag erzeugt wird, diesen mit destillirtem Wasser vollständig auswaschen und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in einem gut verschlossenen, den Durchtritt des Lichtes nicht gestattenden Glas aufbewahren.

Der Vorgang ist einfach; die Essigsäure verdrängt aus dem kohlensauren

Zinkoxyd die Kohlensäure und bildet essigsaures Zinkoxyd und dieses wird durch die Vermischung mit Blausäure unter Freiwerden von Essigsäure in Zinkcyanid und Wasser zersetzt.

$$ZnO, \overline{A} + CyH + xAq = ZnCy + HO + \overline{A} + xAq.$$

Das Zinkcyanid ist ein weisses, geschmackloses, aber äusserst giftig wirkendes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der neueren Zeit als Heilmittel, aber mit grosser Vorsicht benutzt wird und nicht mit dem Zinkeisencyanür (s. S. 542) verwechselt werden darf.

Eisencyanür und Eisencyanid.

Cyanuretum Ferri . $FeCy = 54{,}0$ und *Cyanetum Ferri* . $Fe_2Cy_3 = 134{,}0$.

Beide Cyanide sind für sich unbekannt, können sich aber unter einander, wie Eisenoxyd und Eisenoxydul, in mehreren Verhältnissen verbinden. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

Eisencyanidcyanür.

Cyanureto-Cyanetum Ferri . $3FeCy + 2Fe_2Cy_3 = 430{,}0$.

Diese Zwischenverbindung ist bekannt als Berlinerblau oder Pariserblau, indem sie zuerst in Berlin dargestellt und in Paris von ausgezeichnetem Lustre bereitet wurde; sie wird durch Zersetzung eines Eisenoxydsalzes mit Kaliumeisencyanür gewonnen.

Wenn das Berlinerblau zum medicinischen Verbrauch dargestellt werden soll, so muss man es von stets gleichmässiger Zusammensetzung zu gewinnen suchen. Dieses geschieht aber nur dann, wenn man oxydulfreies schwefelsaures Eisenoxyd oder reines Eisenchlorid in der 8 bis 12fachen Menge Wassers gelöst mit einer gleich concentrirten Lösung von Kaliumeisencyanür so lange vermischt, als in der hellen Flüssigkeit ein Niederschlag erzeugt wird; hierbei wird das Cyankalium des letzteren Salzes durch das Eisenchlorid oder Eisenoxyd in Chlorkalium oder in Kali (das sich mit der Schwefelsäure verbindet) verwandelt, während das Eisen das Cyan zu Eisencyanid aufnimmt, das sich mit dem unzersetzten Eisencyanür verbindet;

$$\left.\begin{matrix} 2Fe_2Cl_3 \\ 2(Fe_2O_3, 3SO_3) \end{matrix}\right\} + 3(FeCy, 2KCy) + xAq$$

$$= \left.\begin{matrix} 6KCl \\ 6(KO, SO_3) \end{matrix}\right\} + (3FeCy + 2Fe_2Cy_3) + xAq.$$

Das gebildete Berlinerblau wird vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen und dann bei gelinder Wärme getrocknet.

Bei der Darstellung des Pariser- oder Berlinerblaus mit recht feurigem Glanz verfährt man im Grossen auf folgende Weise: Eine heisse Auflösung von 4 Th. kupferfreien Eisenvitriols wird zu einer heissen Auflösung von 5 Th. Kaliumeisencyanürs gemischt und die Flüssigkeit stark umgerührt; der hierbei entstehende Niederschlag von Eisencyanür, der unsprünglich weiss ist, wird durch den Einfluss der atmosphärischen Luft immer blauer, indem sich unter

Ausscheidung von Eisenoxydhydrat ein Theil Eisencyanürs in Cyanid verwandelt. Nach einigen Tagen wird die das entstandene schwefelsaure Kali enthaltende Flüssigkeit hell abgelassen und der Bodensatz in einem kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, mit $2^1/_2$ Th. Salpetersäure von 1,25° B. einige Minuten gekocht, hierauf das ganze in einen Bottich abgelassen, hier unter stetem Umrühren mit $1^9/_{10}$ Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und nach einigen Tagen mit Wasser ausgewaschen, der Brei durch ein Haarsieb gerieben, an der Luft etwas getrocknet, zwischen Tüchern eingeschlagen ausgepresst, der Presskuchen in Würfel zerschnitten und endlich anfangs im Schatten oder in einem bis + 25°C. erwärmten Trockenraum, zuletzt aber bei + 75 bis 87°C. vollständig ausgetrocknet und der langsamen Abkühlung überlassen.

Das gewöhnliche, zum Anstreichen dienende Berlinerblau enthält verschiedene Quantitäten körpergebender Stoffe, wie Alaunerde, Thon, Schwerspath, Gyps, Zinkoxyd, Magnesia, Stärkemehl u. s. w. beigemischt und ist desshalb für die pharmaceutische Verwendung unbrauchbar.

Das Eisencyanidcyanür stellt eine tief dunkelblaue, zum Theil kupferrothe, auf dem Strich glänzende, geruch- und geschmacklose, in Wasser und Säuren unlösliche Masse dar, wird am Licht oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff allmälig weiss, im Dunkeln aber wieder blau, durch concentrirte Säuren und Alkalien zersetzt und giebt mit Ammoniak eine Verbindung, die blau und gegen Säuren beständiger ist; es löst sich in Oxalsäure oder in weinsaurem Ammoniak zu einem schön blauen Syrup.

Das reine Berlinerblau wird mitunter als innerliches Heilmittel und pharmaceutisch und chemisch zur Darstellung verschiedener Cyanverbindungen benutzt. Mehr oder weniger rein und mit körpergebenden Substanzen vermengt dient es als Anstrichfarbe, zum Bläuen von Papiermasse, in der Kattundruckerei u. s. w.

Eisencyanürcyanid ($FeCy, Fe_2Cy_3 + HO$), auch Berlinergrün benannt, entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Kaliumeisencyanür und ist nach der Behandlung mit Salzsäure und Wasser ein grünes Pulver, das bei + 180°C. unter Abgabe von Wasser, Cyan und etwas Blausäure tief dunkelblau wird.

Eisencyanidsupercyanür ($Fe_2Cy_3, 3FeCy$) entsteht bei der Zersetzung eines Eisenoxydulsalzes durch Kaliumeisencyanid, ist etwas heller als Berlinerblau und wird als sog. Turnbulls Blau zum Malen verwendet.

Zinkeisencyanür.

Cyanetum Zinci cum Cyanureto Ferri et ferrokalico.

$FeCy, 2KCy + FeCy, 2ZnCy + = 12 HO,$

Dieses Doppelsalz ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Zincum ferro-cyanatum* mit dem Synonym *Zincum ferroso-hydrocyanicum*, eisenblausaures Zinkoxyd, aufgeführt und soll durch Fällung von Kaliumeisencyanür mit Zinkvitriol erhalten werden.

Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt zur Gewinnung dieses Doppelsalzes vor, eine Unze Kaliumeisencyanürs in einem Pfund destillirten Wassers zu lösen und zu dem Filtrat eine Lösung von sechs Drachmen

schwefelsauren Zinkoxyds in vier Unzen destillirten Wassers zu mischen, den gebildeten Niederschlag gut auszuwaschen und getrocknet in einem verschlossenen Glas aufzubewahren.

Wenn zwischen dem Cyankalium des Kaliumeisencyanürs und dem schwefelsauren Zinkoxyd eine vollständige Zersetzung stattfinden, d. h. Cyaneisenzink und schwefelsaures Kali entstehen würden, so sind die von der Pharmakopöe angegebenen Verhältnisse unrichtig, wie die Formel mit Zuziehung der chemischen Verhältnisszahlen zeigt.

$$Fe\,Cy, 2\,K\,Cy, 3\,HO + 2\,(ZnO, SO_3, 7\,HO) = 2\,(KO, SO_3) + Fe\,Cy, 2\,Zn\,Cy + 17\,HO$$
$$211{,}0 + 287{,}0 = 498 \text{ und } 174{,}0 + 171{,}0 + 153 = 498$$

Es wäre daher auf 3 Th. Blutlaugensalzes $4\,^1/_8$ Th. Zinkvitriols nöthig, denn $211 : 287 = 3 : 4{,}13$; da aber Kaliumeisencyanür selbst mit in die neue Verbindung übergeht, und zwar nach der Formel

$$4\,(Fe\,Cy, 2\,K\,Cy) + 6\,Zn\,O, SO_3 = [Fe\,Cy, 2\,K\,Cy + 3\,(Fe\,Cy, 2\,Zn\,Cy)] + 6\,KO, SO_3$$

so sind auf 845 Theile Blutlaugensalzes 861 Theile krystallisirten Zinkvitriols erforderlich und es ist demnach die Vorschrift der Pharmakopöe dahin abzuändern.

Das Zinkeisencyanür ist ein weisses lockeres Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, schwer löslich und unter Entwicklung von Blausäure in concentrirter Salzsäure. Es wird als innerliches Heilmittel verwendet und soll jedesmal dispensirt werden, wenn auf den Recepten *Zincum hydrocyanicum s. cyanatum* ohne den hervorgehobenen Beisatz „*sine Ferro*" verordnet ist.

Cyankalium.

Cyanetum Kalii . $KCy = 65{,}0$.

Das Cyankalium bildet sich unmittelbar aus Kalium und Cyan unter Feuererscheinung, mittelbar beim Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali, besonders wenn zugleich Eisen vorhanden ist.

Man gewinnt das Cyankalium rein, wenn man in eine weingeistige Lösung von Kalihydrat Blausäure einleitet, wobei es sich wegen seiner Unlöslichkeit in Weingeist sogleich abscheidet. Man erhitzt auch entwässertes Blutlaugensalz in einem eisernen Gefäss bei Abschluss der Luft so lange, bis es ruhig fliesst; hierbei wird nur das Eisencyanür in Stickstoffgas und Eisencarburet zerlegt, während das Cyankalium mit diesem vermengt unzersetzt bleibt und durch sehr wenig Wasser ausgezogen wird; die Lösung bringt man im luftleeren Raum über Schwefelsäure zum Verdampfen.

Das Cyankalium krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen Würfeln und Oktaëdern, schmilzt leicht und im verschlossenen Raum ohne Zersetzung, an der Luft unter Bildung von cyansaurem Kali, reagirt stark alkalisch, wirkt fast so giftig wie Blausäure und ist sehr leicht in Wasser, gar nicht in Weingeist löslich; die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen in Ammoniak und ameisensaures Kali. Es verbindet sich mit den meisten übrigen Cyanmetallen zu löslichen Doppelsalzen und löst sogar Goldoxyd oder

fein zertheiltes Gold; das Kaliumgoldcyanid und Kaliumsilbercyanid dienen bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung; die wichtigste Verbindung des Cyankaliums ist aber das Blutlaugensalz.

Man verwendet das Cyankalium nur zu chemischen Zwecken, und zwar als kräftiges Reductionsmittel, und bei der chemischen Analyse zur Trennung verschiedener Metalle von Nickel und Kobalt.

Cyankaliumeisencyanür.

Cyanetum Kalii cum Cyanureto Ferri. $FeCy, 2\,KCy, 3\,HO = 211,0$.

Dieses Doppelsalz ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Kalium ferro-cyanatum flavum*, in der Preuss. aber als *Ferro-Kalium cyanatum flavum*, gelbes Cyaneisenkalium, mit den Synonymen *Kali ferroso- s. ferruginoso-hydrocyanicum*, eisenblausaures Kali oder blausaures Eisenoxydulkali aufgeführt. Es wird wohl auch noch mitunter blausaures Kali, *Kali zooticum*, genannt, hat aber auch in der neueren Sprache seine alte Trivialbezeichnung Blutlaugensalz, weil es zuerst aus mit Blut vermischter eingedampfter Lauge durch Glühen dargestellt wurde, beibehalten. Es bildet sich beim Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali und Eisen und wird fabrikmässig dargestellt.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung des aus dem Handel bezogenen Blutlaugensalzes und nur die letztere bemerkt, die grösseren, nicht verwitterten, von schwefelsaurem Kali und anderen fremdartigen Stoffen ganz freien Krystalle auszuwählen.

In Fabriken wird das Blutlaugensalz jetzt auf die Weise dargestellt, dass man entweder 100 Theile stickstoffreicher trockner thierischer Substanzen, wie Abfälle von Horn, Haut oder Leder, wollene Lumpen, eingetrocknetes Blut u. s. w. oder 65 Th. stickstoffhaltiger Kohlen aus derartigen Substanzen mit 100 Th. möglichst von Kieselerde und schwefelsaurem Kali freier Pottasche und 2 bis 4 Th. Eisenabfällen in flachen gusseisernen Schalen durch Flammenfeuer in nach und nach zuzusetzenden Portionen einschmilzt, bis das anfangs starke Brausen und Hervorbrechen von Flämmchen beendigt ist und die Masse ruhig schmilzt. Bei der hierzu erforderlichen hohen Temperatur wird aus der Pottasche durch die vorhandene Kohle Kalium reducirt, welches im Moment seiner Bildung den vorhandenen Stickstoff bestimmt, mit einem anderen Theil Kohle zu Cyan zusammenzutreten, das sich mit dem Kalium verbindet und als Cyankalium auch das vorhandene Eisen, selbst aus dem Schmelzgefäss (wesshalb dieses bald zerfressen wird,) bestimmt, Cyan aufzunehmen und mit dem Cyankalium ein Doppelsalz zu bilden; die Kohlensäure der Pottasche entweicht durch einen anderen Theil Kohle in Kohlenoxydgas übergehend und dieses bedingt das Aufbrausen und Hervorbrechen der Flämmchen. Nimmt man die S. 254 angeführte Stickstoffkohle (C_6N) als die Grundlage zur Bildung von Cyan und das Hülfsmittel zur Bildung von Kohlenoxyd und sonst reine Materialien an, so lässt sich der Process durch folgende Formel versinnlichen:

$$2\,(KO, CO_2) + 3\,C_6N + Fe = FeC_2N, 2\,KC_2N\,(FeCy, 2\,KCy) + 8\,C + 6\,CO.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0556-0

In der Praxis stellen sich aber einige andere Erscheinungen und Producte ein; es entweicht nemlich etwas Kalium mit dem Kohlenoxyd (vielleicht als die S. 491. angegebene grüne Kaliumverbindung) und es entsteht zugleich etwas reines Cyankalium und aus dem schwefelsauren Kali durch Reduction in Berührung mit Kohle auch Schwefelkalium und Schwefelcyankalium, welches erstere die Bildung von etwas Schwefeleisen bedingt. Die geschmolzene Masse, Schmelze benannt, wird mit Wasser ausgelaugt, wobei aus dem Cyankalium und Schwefeleisen ebenfalls Kaliumeisencyanür oder, wenn das Schwefeleisen fehlt, durch absichtlichen Zusatz von etwas Eisenvitriol gebildet wird, und stellt dann die Blutlauge dar; sie wird eingedampft und der Krystallisation überlassen, das auskrystallisirte Salz aber durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser weiter gereinigt.

Ein chemisch reines Blutlaugensalz lässt sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren des in Fabriken bereiteten nicht gewinnen. Will man ein solches darstellen, so muss man ein gutes Berlinerblau mit einer Auflösung von reinem kohlensaurem Kali digeriren, bis sich jenes vollständig braun gefärbt hat; hierbei wird das im Berlinerblau enthaltene Eisencyanid bestimmt, sein Cyan an das Kalium abzugeben, dagegen das Eisen oxydirt wird, und das entstandene Cyankalium verbindet sich mit dem unzersetzten Eisencyanür, während die Kohlensäure entweicht;

$$(3\,Fe\,Cy, 2\,Fe_2\,Cy_3) + 6\,(K\,O, CO_2) + x\,Aq = 3\,(Fe\,Cy, 2\,K\,Cy) + 2\,(Fe_2\,O_3, 3\,H\,O) + 6\,CO_2 + x\,Aq.$$

Die Flüssigkeit wird von dem Eisenoxyd durch Filtriren getrennt und zur Krystallisation verdampft, das dabei anschiessende Doppelsalz aber von anhängendem kohlensaurem Kali und einem etwaigen Rückhalt von Schwefelsäure (wenn gereinigte Pottasche verwendet worden ist) dadurch befreit, dass man es in Wasser gelöst mit Essigsäure neutralisirt, dann mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure fällt, das Filtrat stark concentrirt und mit der zwei- bis dreifachen Raummenge starken Weingeists vermischt, wodurch essigsaures Kali und der Ueberschuss des essigsauren Baryts in Lösung kommen, dagegen das Kaliumeisencyanür abgeschieden wird; man spült es mit etwas Weingeist ab und krystallisirt es aus heissem Wasser um.

Die Prüfung des käuflichen Blutlaugensalzes geschieht in der wässerigen Lösung auf schwefelsaure Salze durch Chlorbaryum, auf Chlormetalle durch die Unlöslichkeit des mit salpetersaurem Silberoxyd erzeugten Niederschlags in erwärmter Salpetersäure.

Das Blutlaugensalz krystallisirt in rein citronengelben quadratischen Säulen und Tafeln, welche an der Luft schwach oberflächlich verwittern; es verliert bei + 100°C. das Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, hat einen salzigen, bitterlich süssen Geschmack, wirkt nicht giftig, ist neutral und löst sich in 4 Th. kalten und 2 Th. heissen Wassers, nicht in Weingeist.

Man benutzt das Blutlaugensalz nur selten als Heilmittel; es wird besonders zur Darstellung von Blausäure, Berlinerblau und anderen Cyanverbindungen und als Reagens auf Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze pharmaceutisch und chemisch, auch sehr häufig technisch zum Färben von Seide, Wolle, Baumwolle und Leinwand, bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung, zur schnellen Stahlbildung auf Eisenplatten u. s. w. verwendet.

Cyankaliumeisencyanid.

Cyanetum Kalii cum Cyaneto Ferri . $Fe_2 Cy_3 + 3 KCy = 339{,}0$.

Dieses Doppelsalz heisst auch *Kalium ferro-cyanatum rubrum*, *Kali ferrico-hydrocyanicum*, blausaures Eisenoxyd-Kali oder rothes Blutlaugensalz und bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser gelöstes Kaliumeisencyanür.

Das rothe Blutlaugensalz bereitet man auf die Weise, dass man in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange reines Chlorgas strömen lässt, bis die Flüssigkeit roth erscheint und eine Probe derselben in oxydulfreien Eisenoxydsalzen keine Veränderung mehr veranlasst. Durch das Chlor wird $^1/_4$ des in dem gelben Blutlaugensalz enthaltnen Cyankaliums in Chlorkalium verwandelt und das dadurch frei werdende Cyan tritt an das Eisencyanür zu Eisencyanid, das sich mit dem unveränderten Cyankalium verbindet;

$$2\,(FeCy, 2\,KCy) + Cl + x\,Aq = KCl + Fe_2 Cy_3, 3\,KCy + x\,Aq.$$

Ist der Moment der Unveränderlichkeit gegen Eisenoxydsalze eingetreten, so muss das Einleiten des Chlors sogleich unterbrochen werden, indem sonst eine weitere Zersetzung eintritt, und die Flüssigkeit wird zur Krystallisation verdampft, das abgeschiedene Salz aber durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Kaliumeisencyanid krystallisirt in wasserfreien, luftbeständigen, morgenrothen Säulen, ist leicht in Wasser löslich, verbrennt in der Lichtflamme unter Funkensprühen und wird durch Chlor oder Schwefelwasserstoffgas leicht zersetzt. Es wird besonders zur Unterscheidung der Eisenoxydsalze von Eisenoxydulsalzen verwendet, indem es erstere nicht verändert, letztere aber intensiv blau fällt.

Die Verbindungen des Rhodans.

Das Rhodan oder Schwefelcyan ($C_2 NS_2$ oder CyS_2 oder Rn) ist für sich nicht isolirbar (und wäre demnach der folgenden Gruppe anzureihen, wenn es dort ein Analogon hätte); seine Wasserstoffverbindung, die Rhodanwasserstoffsäure oder Schwefelcyanwasserstoffsäure (RnH oder CyS_2H) wird aus den Rhodanverbindungen durch Schwefelwasserstoff, Salzsäure oder wässerige Sauerstoffsäuren abgeschieden, ist im wasserfreien Zustand gelb und krystallinisch, zerfällt an der Luft in Blausäure und ein gelbes Pulver und löst sich in Wasser zu einer sauer reagirenden, leicht durch die Luft oder durch Destilliren zersetzt werdenden Flüssigkeit. Sie bildet mit den Metalloxyden Wasser und Rhodanmetalle, *Rhodaneta*; die Rhodanalkalimetalle sind in Wasser löslich und lassen sich im verschlossenen Raum ohne Zersetzung glühen; die übrigen Rhodanmetalle sind

nur zum Theil in Wasser, meist in Weingeist löslich und werden beim Glühen zersetzt. Die Lösungen der Rhodanmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie Eisenoxydsalze blutroth färben, eine Eigenschaft, die zwar auch die Mekonsäure und Essigsäure, aber nicht in dem hohen Grade zeigen.

Rhodankalium.

Rhodanetum Kalii . KRn oder $KCyS_2 = 97{,}0$.

Dieses Salz heisst auch Schwefelcyankalium oder schwefelblausaures Kali, *Sulpho-Cyanetum Kalii*, *Kali sulphohydrocyanicum;* es bildet sich beim Glühen des Blutlaugensalzes mit Schwefel neben Eisenrhodanür.

Die billigste Bereitung des Rhodankaliums besteht darin, dass man auch das bei seiner Bildung entstehende Eisenrhodanür in Zersetzung bringt; dieses geschieht dann, wenn man ein Gemenge von 46 Th. wasserfreien Blutlaugensalzes, 32 Th. Schwefels und 17 Th. kohlensauren Kalis in Glasgefässen zwischen Sand bei anfangs schwachem, später verstärktem Feuer so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fliesst. Der Schwefel tritt in dieser Temperatur an das Doppelcyanid, eines Theiles Rhodankalium, anderen Theiles aber Eisenrhodanür bildend; dieses wird durch das kohlensaure Kali unter Freiwerden von Kohlensäure zerlegt, indem der Sauerstoff des Kalis an das Eisen, dagegen das Rhodan an das Kalium tritt;

$$FeCy, 2\,KCy + KO, CO_2 + 6\,S = 3\,KCyS_2\,(KRn) + FeO + CO_2.$$

Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft und der Rückstand an einem kalten, aber trocknen Ort der Ruhe überlassen, wobei das Rhodankalium krystallisirt; man lässt es abtröpfeln, trocknet es schnell zwischen Fliesspapier ab und bewahrt es in gut verschlossenen Gläsern auf.

Das Rhodankalium krystallisirt in langen gestreiften Säulen, zerfliesst ungemein leicht an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung; es erleidet in der wässerigen Lösung durch Chlorgas, je nachdem abgekühlt oder Erwärmung gestattet wird, mannichfache Zersetzungen. Man benutzt es als Reagens auf Eisenoxydsalze.

II. Die officinellen Verbindungen der für sich wenig oder gar nicht bekannten Radicale.

Die Verbindungen des Benzoyls.

Das Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$ oder Bz) ist für sich wenig bekannt, von seinen Verbindungen haben das Oxydhydrat und die mit Wasserstoff eine bedeutende Wichtigkeit für die Pharmacie.

Benzoyloxydhydrat.

Benzoylsäure oder Benzoësäure.

Acidum benzoylicum s. benzoicum . $C_{14} H_5 O_3$, HO oder BzO, HO oder $\overline{B}$, HO = 122,0.

Die Benzoësäure, welche früher Benzoëblumen, *Flores Benzoës*, genannt wurde, findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen und Pflanzen und ist ein häufig auftretendes Oxydations- oder Zersetzungsproduct organischer Körper, wie des Bittermandelöles, des Perubalsams, des Drachenbluts und anderer Harze, des Zimmtöles, der Pferdeharnsäure oder selbst der Proteïnkörper. Man gewinnt sie für den medicinischen Verbrauch nur aus Benzoëharz.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben zur Gewinnung dieser Säure gleichlautende Vorschriften gegeben. Man soll ein Pfund gröblich gepulverten Benzoëharzes (sehr zweckmäsig mit seinem gleichen Gewicht trockenen Sandes vermischt) gleichmässig auf dem flachen Boden eines 8 bis 9 Zoll im Durchmesser haltenden, gegen 2 Zoll hohen eisernen Grapens ausbreiten, über denselben weg ein Filtrirpapier ausbreiten, dessen Rand an der Aussenwand des Grapens durch Stärkekleister angeklebt wird, und dann über die Papierfläche einen Cylinder oder Kegel aus durch Stärkekleister zusammengeklebtem dichtem Papier stürzen und den Rand an die Grapenwand fest durch Schnure binden. Der so vorgerichtete Grapen wird auf eine eiserne, mit Sand bedeckte Eisenplatte und diese auf einen Ofen gesetzt, worauf man bei leichtem Feuer 4 bis 6 Stunden hindurch erhitzt. Nach dem Erkalten stürzt man den Grapen um, löst die Schnure ab und bringt die in dem papiernen Cylinder oder Kegel befindliche Benzoësäure in ein gut zu verschliessendes Glas.

Der Vorgang ist sehr einfach; die Benzoësäure ist in dem Benzoëharz im ungebundenen Zustand neben einem flüchtigen Oel enthalten; beim Erhitzen verwandeln sich unter Schmelzung des Harzes beide in Dampf, der durch das Filtrirpapier dringt und hier den grössten Theil des Oeles absetzt, während sich die Benzoësäure mit einem geringen Rückhalt von ätherischem Oel in dem Papierkegel oder Cylinder krystallinisch verdichtet.

Auf diese Weise kann jedoch nicht alle Benzoësäure aus dem Harz gewonnen werden; dieses giebt nach dem Zerreiben und nochmaligen Erhitzen auch noch Benzoësäure und selbst das bis zum Schwarzwerden erhitzte Harz enthält noch eine Quantität derselben. Will man diese und dann frei von dem Benzoëöl gewinnen, so behandelt man das bereits der Sublimation unterworfen gewesene oder auch das ursprüngliche Benzoëharz im gepulverten Zustand zu wiederholten Malen mit einer siedenden Auflösung von kohlensaurem Natron oder mit siedender Kalkmilch, bis diese nichts mehr ausziehen, concentrirt die filtrirten Flüssigkeiten durch Verdampfen und vermischt dann den Rückstand mit so viel Salzsäure, als zur Sättigung des in Arbeit genommenen Kalks oder kohlensauren Natrons erforderlich ist. Hierdurch wird die gebunden gewordene Benzoësäure wieder in Freiheit gesetzt und scheidet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser bei der Abkühlung der Flüssigkeit ab. Um sie von einem Rückhalt von Harz und Farbstoff zu befreien, löst man sie nochmals in der hinreichenden Menge einer Lösung von kohlensaurem Na-

tron, digerirt die neutrale Flüssigkeit mit einer Quantität frisch gefällten, gehörig ausgewaschenen Alaunerdehydrats, welches den Farbstoff und das Harz anzieht, bringt das Ganze auf ein genässtes Filter, wäscht den Inhalt des Filters mit Wasser vollständig aus, concentrirt das Filtrat durch Verdampfen, vermischt die Flüssigkeit mit einer zur Abscheidung der Benzoësäure hinreichenden Quantität Salzsäure und überlässt das Ganze der langsamen Abkühlung; die auskrystallisirte Benzoësäure wird mit wenig kalten Wassers abgespült und getrocknet; die Mutterlauge und das Spülwasser verdampft man so oft, als beim Erkalten noch schön krystallisirte Benzoësäure erhalten wird.

Auf einen kürzeren, aber etwas kostspieligeren Weg wird reine Benzoësäure erhalten, wenn man das Harz in der nöthigen Menge starken Weingeists auflöst, die filtrirte Tinctur mit ihrem halben Volumen concentrirter Salzsäure vermischt der Destillation unterwirft, das Uebergangene einige Male mit Wasser schüttelt, die vom Wasser getrennte Flüssigkeit mit so viel Kalihydratlösung erhitzt, dass das Gemische eine schwach alkalische Reaction zeigt, dann der Destillation unterwirft und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit noch heiss mit derjenigen Menge Salzsäure vermischt, als zur Sättigung des verbrauchten Kalihydrates erforderlich ist, und der Abkühlung überlässt, wobei Benzoësäure krystallisirt.

Die Gewinnung der Benzoësäure auf dem letzteren Weg zerfällt in drei verschiedene chemische Vorgänge; durch die Destillation der weingeistigen Benzoëtinctur, welche alle in dem Harz enthaltene Benzoësäure gelöst enthält, mit Salzsäure wird der Weingeist in Aether verwandelt, der sich im Moment seiner Bildung mit der vorhandenen Benzoësäure zu Benzoëäther verbindet, der flüchtig ist und so von dem Harz geschieden wird,

$$C_4H_6O_2 + C_{14}H_5O_3 + xClH = C_4H_5O, C_{14}H_5O_3 + HO + xClH.$$

Durch das Waschen des gebildeten Aethers mit Wasser wird übergegangene Salzsäure, so wie auch Weingeist entfernt. Bei der Behandlung des Aethers mit Kalihydrat wird derselbe zersetzt, indem das Kali die Benzoësäure anzieht und der abgeschiedene Aether im Moment seines Freiwerdens wieder Wasser chemisch bindet und sich in Weingeist verwandelt,

$$C_4H_5O, C_{14}H_5O_3 + KO, HO + xAq = KO, C_{14}H_5O_3 + C_4H_6O_2 + xAq,$$

welcher durch Destillation wieder gewonnen werden kann. Das benzoësaure Kali wird durch die Salzsäure zersetzt, indem sich Chlorkalium und Wasser bilden, die Benzoësäure aber abgeschieden wird;

$$KO, C_{14}H_5O_3 + ClH + xAq = KCl + C_{14}H_5O_3, HO + xAq.$$

Bei der selbst bereiteten, durch Sublimation gewonnenen Benzoësäure ist keine Prüfung erforderlich; eine zu starke Erhitzung während der Sublimation giebt sich durch die weit dunklere Farbe kund. Von ätherischem Benzoëöl freie, auf nassem Weg gewonnene oder auf irgend einem künstlichen Weg erzeugte Benzoësäure darf nicht medicinisch verwendet werden.

Die officinelle Benzoësäure, wie sie durch Sublimation des Harzes gewonnen worden, stellt ein lockeres Gewebe atlasglänzender Blättchen und Schüppchen dar, ist fast farblos oder schwach gelblich gefärbt, hat einen angenehmen starken Geruch und besitzt sonst die übrigen Eigenschaften der reinen Benzoësäure. Diese ist ohne Farbe und Geruch, hat einen stechenden, hintennach süsslichen Geschmack, verursacht im Schlund Kratzen und Brennen, ist von schwach saurer Reaction, schmilzt bei + 150° und verflüchtigt sich hierbei und selbst bei niedrigerer Temperatur

in einem Luftstrom und zwar im Dunkeln unter Lichterscheinung, entzündet sich beim Sieden und verbrennt dabei mit leuchtender russender Flamme ohne Rückstand, löst sich in 200 Theilen kalten und 25 Theilen siedenden Wassers, verflüchtigt sich selbst unter + 100° C. mit Wasserdämpfen, ist in Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar und wird nicht von verdünnter Salpetersäure zersetzt.

Die Benzoësäure wird mitunter noch als innerliches und weit seltner als äusserliches Heilmittel benutzt und findet in anderer Beziehung gar keine Anwendung.

Benzoësäure und basische Oxyde.

Die Benzoësäure bildet mit basischen Oxyden die benzoësauren Salze, *Benzoates*, welche nur zum Theil in Wasser unlöslich und nicht krystallisirbar sind; sie werden leicht durch Säuren zersetzt uud haben im löslichen Zustand den der Benzoësäure eigenthümlichen Geschmack. Sie sind leicht durch die Eigenschaften der aus ihnen durch Säuren abscheidbaren Benzoësäure und dadurch zu erkennen, dass sie im neutralen Zustand mit neutralen Eisenoxydsalzen eine braunrothe Färbung, im basischen Zustand aber einen gleichgefärbten Niederschlag geben.

Das benzoësaure Natron dient in der analytischen Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan und das benzoësaure Ammoniak ist als innerliches Heilmittel vorgeschlagen worden.

Benzoylwasserstoff.

$C_{14} H_6 O_2$ oder Bz H = 106,0.

Diese Benzoylverbindung macht den Hauptbestandtheil des ätherischen Bittermandelöles und anderer blausäurehaltiger ätherischer Oele aus. Aus diesen Oelen durch Behandlung mit Eisenchlorür und Kalkhydrat und hierauf folgende Rectification über Aetzkalk von Blausäure getrennt stellt der Benzoylwasserstoff, eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von 1,043 spec. Gewicht dar, hat einen blausäureähnlichen Geruch und brennenden Geschmack, wirkt nicht giftig, wenn er frei von Blausäure ist, siedet bei + 180° C. und kann ohne Zersetzung durch glühende Röhren geleitet werden; an der Luft verwandelt er sich in Benzoësäurehydrat und durch Berührung mit Alkalien wird er ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben in einen festen krystallisirbaren Körper umgeändert; $^1/_6$ seines Wasserstoffs kann durch Chlor, Brom, Iod, Schwefel und Cyan substituirt werden. Ein Gemenge von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und etwas Benzoësäure und Ameisensäure ist officinell als:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0562-3

Aetherisches Bittermandelöl. *Oleum Amygdalarum amararum aethereum.*

Dieses Oel wird durch Destillation der bitteren Mandeln, seltner der Kirschlorbeerblätter, Faulbaumblätter u. s. w. mit Wasser erhalten, ist aber in diesen Pflanzenkörpern nicht fertig gebildet, sondern wird erst durch die Einwirkung eines eiweissartigen Körpers auf Amygdalin unter Mitwirkung von Wasser und gelinder Wärme erzeugt.

Das Bittermandelöl wird nach der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise gewonnen, dass man zehn Pfund bittrer Mandeln zerstossen und bei Vermeidung jeglicher Wärme durch Pressen vom fetten Oel befreit, den Presskuchen wieder in Pulver verwandelt, dieses in einer Destillirblase innigst mit fünfundvierzig bis funfzig Pfund Regen- oder Flusswassers vermischt und (nach Aufsetzung des Helms und Anfügung des Kühlapparates) in das Gemische aus einem anderen Gefäss Dampf hinleitet und möglichst rasch zehn oder zwölf Pfund Destillats abzieht. Das auf dem Boden liegende Oel wird sogleich durch Abgiessen von dem Wasser getrennt und dieses nochmals mittels Wasserdämpfe der Destillation unterworfen, so lange Oel übergeht, was ebenfalls getrennt und mit dem ersten vermischt in kleinen, gut verschlossenen Gläsern mit der grössten Sorgfalt aufbewahrt wird.

In Bezug auf die Bildung des Bittermandelöles verweisen wir auf das im Eingang und oben beim Bittermandelwasser Angeführte und bemerken, dass die Dampfdestillation hier ihre bedeutenden Schwierigkeiten hat und die Destillation zweckmässiger mit gehörigen Vorsichtsmassregeln über freiem Feuer ausgeführt wird. Die nochmalige Destillation des vom Oel getrennten Wassers bezweckt die möglichste Abscheidung des darin gelösten Oeles, indem dieses bei der neuen Erhitzung mit den ersten Antheilen der Wasserdämpfe übergeht und, da es hier nicht so viel Waseer vorfindet, sich grösstentheils abscheidet (über die Gewinnung eines constant zusammengesetzten Bittermandelöles aus Amygdalin vergl. m. daselbst).

Die Verfälschung des Bittermandelöles mit Weingeist erkennt man daran, dass ein solches Oel auf sehr concentrirte Salpetersäure gegossen noch einige Minuten eine starke Entwicklung von Salpetrigsäure veranlasst, während weingeistfreies Oel erst nach einigen Tagen durch Bildung von Benzoësäure durch und durch krystallinisch wird.

Das so gewonnene Bittermandelöl ist hell- bis goldgelb, etwas dickflüssig, fettig anzufühlen und schwerer als Wasser, hat einen durchdringenden Geruch nach bitteren Mandeln und einen brennenden, bitterlich aromatischen, der Blausäure ähnlichen Geschmack und ist in hohem Grad giftig; es löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether und verhält sich sonst dem Benzoylwasserstoff ähnlich.

Man benutzt das Bittermandelöl nur selten medicinisch, hauptsächlich zur Bereitung von Parfümen, Liqueuren u. s. w. Es macht einen Bestandtheil der unter Blausäure aufgeführten destillirten Wässer, des Kirschgeistes, Persicos, Zwetschenbranntweins u. s. w. aus.

Die Verbindungen des Oxalyls und Formyls.

Das Oxalyl ($C_2 O_2$ oder Ox) ist als das Radical der Oxalsäure und das Formyl ($C_2 H$ oder Fo) als das der Ameisensäure aufgestellt worden; beide sind für sich unbekannt, haben aber wegen dieser Säuren und dem der Ameisensäure verwandten Chloroform pharmaceutisches Interesse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0563-8

Oxalsäure oder **Oxalylsäure.**

Acidum oxalicum . C_2O_3 oder $\overline{O} = 36{,}0$; als Hydrat $C_2O_3, HO = 45{,}0$.

Die Oxalsäure findet sich in allen drei Naturreichen, am meisten im Pflanzenreich, und zwar frei in den Kichererbsen (*Cicer arietinum*), an Kali als saures Salz gebunden besonders in den verschiedenen Rumex- und Oxalis-Arten, welche Sauerklee genannt werden, woher auch der Name Kleesäure gebildet worden, an Kalk gebunden in der Rhabarber, Alkanna und mehreren Flechten, so wie auch in einigen Arten von Harnsteinen und mit Eisenoxydul verbunden im Mineralreich. Sie bildet sich sehr häufig bei der Einwirkung oxydirender Körper auf organische Stoffe und ist namentlich ein allgemeines Zersetzungsproduct aus Stärkmehl, Gummi, Zucker u. s. w. durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schmelzen mit Kalihydrat. Man gewinnt sie theils aus ihrem natürlichen Kalisalz, theils durch Einfluss von Salpetersäure oder Kalihydrat auf die genannten organischen Körper.

Man gewinnt die Oxalsäure aus ihrem natürlichen Kalisalz, dem sog. Sauerkleesalz dadurch, dass man dieses in heissem Wasser gelöst mit kohlensaurem Kali so lange vermischt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr stattfindet, aber auch die Flüssigkeit geröthetes Lackmuspapier nicht blau färbt; ist dieses eingetreten, so setzt man wieder etwas Sauerkleesalz zu, bis die Flüssigkeit weder rothes Lackmuspapier blau, noch blaues roth färbt. Das hierdurch gebildete neutrale oxalsaure Kali wird nach dem Filtriren seiner Lösung so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, als dieses noch einen Niederschlag in der hellen Flüssigkeit verursacht; hierbei findet ein Austausch der Säuren statt, indem die Oxalsäure an das Bleioxyd, die Essigsäure an das Kali tritt:

$$KO, \overline{O} + PbO, \overline{A} + xAq. = KO, \overline{A} + PbO, \overline{O} + xAq.$$

Das oxalsaure Bleixyd ist unlöslich in Wasser und lässt sich durch Abgiessen und Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem gelösten essigsaurem Kali (das eingedampft und durch Zersetzung mit Schwefelsäure auf Essigsäure oder durch Glühen auf kohlensaures Kali benutzt werden kann) trennen. Der getrocknete Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd wird mit $^1/_3$ reiner concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit der 12fachen Menge Wassers verdünnt worden ist, unter öfterem Umrühren 24 bis 48 Stunden hindurch digerirt, wobei die Schwefelsäure an das Bleioxyd tritt und die Oxalsäure abgeschieden und in dem vorhandenen Wasser gelöst wird. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird auf einen Rückhalt von Schwefelsäure oder gelöstem Bleisalz mit Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff geprüft und im Fall sich erstere vorfindet, mit einer hinreichenden Menge oxalsauren Bleioxyds digerirt, bei Gegenwart von Bleisalz aber so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Im letzteren Fall muss man vor dem Filtriren den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Aufkochen entfernen. Das Filtrat wird zuletzt durch Verdampfen concentrirt und der Abkühlung überlassen, die von der auskrystallisirten Oxalsäure abgegossene Mutterlauge aber noch so oft eingedampft und der Abkühlung überlassen, als

sie schön krystallisirte Oxalsäure giebt. Diese wird mit wenig kaltem Wasser abgespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Künstlich wird die Oxalsäure gewöhnlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker erzeugt und bei der Schwefelsäurefabrikation als Nebenproduct erhalten, wenn die Umänderung der Schwefligsäure in Schwefelsäure durch Zuführung von Salpetrigsäure oder Stickstoffoxydgas geschehen soll. Man mag nun die Oxalsäure absichtlich erzeugen oder sie für genannten Zweck als Nebenproduct gewinnen, so giebt man in geräumige Retorten 7 bis 8 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und 1 Th. Zuckers und erhitzt jene so lange, als in ihrem Inhalt noch eine chemische Reaction wahrnehmbar ist. Die Salpetersäure entlässt hierbei zum Theil $^2/_3$, zum Theil $^3/_5$ ihres Sauerstoffs und entweicht als Salpetrigsäure und Stickstoffoxydgas, die entweder in geräumige, etwas Wasser enthaltende Ballons geleitet werden, um sich hier, zum Theil nach der Verbindung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft, zu verdichten, oder in die Schwefelsäurekammer treten; der Zucker verwandelt sich hierbei grösstentheils in Oxalsäure und Kohlensäure, die mit den Stickstoffoxyden entweicht;

$$C_{12}H_{12}O_{12}\,(\text{Zucker}) + 8\,NO_5 + x\,Aq = 4\,C_2O_3 + 4\,NO_2 + 4\,NO_3 + 4\,CO_2 + 12\,HO + x\,Aq.$$

Die erhaltene saure Flüssigkeit wird noch heiss filtrirt und in einer Porzellanschale der Abkühlung überlassen, die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge aber noch so oft eingedampft und der Abkühlung überlassen, als sie Krystalle von Oxalsäure giebt, zuletzt aber zur Umänderung einer gleichzeitig gebildeten Säure (Hydroxalsäure) nochmals mit Salpetersäure erhitzt, wobei noch Oxalsäure gebildet wird. Sämmtliche Krystallisationen der Oxalsäure werden mit wenig kalten Wassers abgespült und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Prüfung der Oxalsäure erfolgt auf feuerbeständige Stoffe durch die Verflüchtigung, auf Blei und andere Metalle durch Schwefelwasserstoff, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum und auf Salpetersäure durch Erhitzen mit schwefelsaurer Indiglösung durch die entstehende Gelbfärbung geprüft.

Die Oxalsäure krystallisirt als Hydrat mit 2 Anth. Wassers ($\dot{O}$, HO, 2 Aq) in schiefen rhombischen farblosen und durchsichtigen Prismen, die an warmer Luft das Krystallwasser verlieren und zu weissem pulverigem Hydrat zerfallen, welches als solches beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt und in spiessigen Krystallen flüchtig ist, aber bei $+ 170^0$, das wasserhaltige Hydrat sogar schon bei $+ 155^0$ C. in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Ameisensäure zerfällt. Das Hydratwasser ist der Säure nicht zu entziehen, sondern nur durch basische Oxyde zu ersetzen. Die Oxalsäure hat keinen Geruch, aber einen scharf sauren Geschmack, wirkt in grösseren Quantitäten relativ giftig (durch Anziehung des Kalks aus den thierischen Geweben), reagirt stark sauer und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt und durch die Superoxyde und die Oxyde der edlen Metalle in Kohlensäure verwandelt.

Die Oxalsäure wurde früherhin zu Limonaden verwendet, was aber sehr gefährlich ist; jetzt benutzt man sie vorzüglich als Reagens auf Kalk und Gold,

zur Scheidung des Goldes, zur Vertilgung von Eisenflecken aus Wäsche und dergl., in der Kattundruckerei und zur Darstellung ihrer Salze.

Oxalsäure und basische Oxyde.

Die Oxalsäure hat unter allen organischen Säuren die grösste Affinität zu den basischen Oxyden und übertrifft hierin in einigen Fällen sogar die Schwefelsäure. Die oxalsauren Salze, *Oxalates*, sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser gar nicht oder nur wenig löslich und zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure gleiche Raumtheile Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas ausgeben, beim Erhitzen für sich nicht verkohlt, sondern in Metall und Kohlensäure, oder in Oxyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd, oder in Kohlenoxyd und kohlensaures Salz zersetzt werden. Die wässerigen Lösungen wirken bei der Siedhitze auf Goldlösungen reducirend und fällen selbst im sehr verdünnten Zustand die Kalksalzlösungen weiss.

Doppelt-oxalsaures Kali.

Kali bioxalicum . KO, 2 O + 3 HO = 146,0.

Dieses Salz heisst auch wegen seines Vorkommens in den Oxalis-Arten *Oxalium* oder *Sal acetosellae*, Sauerkleesalz oder Kleesalz und wird an einigen Orten Deutschlands aus *Oxalis Acetosella* im Grossen gewonnen.

Man sammelt die Blätter des Sauerklees kurz nach der Blüthe, Ende Mais, quetscht sie zwischen Steinen und kocht den ausgepressten Saft unter Zusatz von Eiweiss oder Blut auf oder reinigt ihn mit durch Salzsäure vollkommen von der Knochensubstanz befreiter Knochenkohle. Der geklärte Saft wird bis zum entstehenden Salzhäutchen eingedampft und dann der Abkühlung überlassen, die sich abscheidende bräunliche Salzmasse aber so oft aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bis sie farblos erscheint. Da jedoch jetzt die künstlich erzeugte Oxalsäure sehr billig in dem Handel vorkommt, so verwendet man diese zur Darstellung des Sauerkleesalzes, indem man eine bestimmte Quantität derselben in Wasser gelöst mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali so lange in kleinen Portionen vermischt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit sich neutral zeigt und dann soviel Oxalsäure, als zur Sättigung verwendet worden war, zu der Flüssigkeit setzt; aus der bis zum Krystallhäutchen verdunsteten Lösung krystallisirt beim Erkalten das saure Salz aus.

Die Prüfung dieses Salzes geschieht auf absichtlich zugesetzten Weinstein oder Weinsäure durch Erhitzung an dem eigenthümlichen Geruch und die schwarze Farbe des Rückstandes und auf schwefelsaure Salze oder Chloride durch Neutralisation des Rückstandes mit Salpetersäure und Vermischen mit Chlorbaryum in der einen und mit salpetersaurem Silberoxyd in einer anderen Probe.

Das doppelt-oxalsaure Kali krystallisirt in undurchsichtigen, luftbeständigen, schiefen rhombischen Säulen, schmeckt und reagirt sauer, wirkt in grösseren Massen giftig und ist wenig in Was-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0566-5

ser, gar nicht in Weingeist löslich. Durch Neutralisation desselben mit kohlensaurem Kali erhält man das neutrale oxalsaure Kali (KO, $\bar{O}$, HO) in sechsseitigen, rein salzig schmeckenden Säulen und durch Lösen des Sauerkleesalzes in heisser Salzsäure beim Erkalten das vierfach-oxalsaure Kali (KO, $4\,\bar{O} + 7\,HO$) in kleinen weissen Säulen oder schiefen Oktaëdern, die sehr sauer reagiren und schwer in Wasser löslich sind.

Das Sauerkleesalz wird wie die Oxalsäure und auch zum Weissmachen der Strohhüte, das neutrale Salz nur als Reagens und das vierfachsaure Salz als Aetzreservage bei der Kattundruckerei benutzt.

Von den übrigen oxalsauren Salzen sind noch zu erwähnen: oxalsaures Kupferoxyd, Kobaltoxydul und Nickeloxydul, welche sämmtlich beim Erhitzen in verschlossenen Räumen reines Metall und Kohlensäure geben; oxalsaures Eisenoxydul, welches sich in einem sehr seltnen Mineral, im Humboldit findet; oxalsaurer Kalk, welcher in Flechten und einigen Arten von Harnsteinen, die wegen ihrer Form Maulbeersteine genannt werden, vorkommt und für die analytische Chemie von Wichtigkeit ist, und oxalsaures Ammoniak, das im neutralen Zustand als Reagens dient und wie das saure Salz beim Erhitzen besondere Producte (Oxamid und Oxaminsäure) giebt.

Ameisensäure oder Formylsäure.

Acidum formicicum s. formylicum . C_2HO_3 oder $\bar{F} = 37{,}0$
als Hydrat C_2HO_3, $HO = 46{,}0$.

Die Ameisensäure findet sich fertig gebildet in den Ameisen und wahrscheinlich auch in mehreren anderen Insekten, ist auch ein Erzeugniss des Vegetationsprocesses einiger Pflanzenarten, wie sie z. B. in den Wachholderbeeren, in den Blättern mehrerer Pinus-Arten und sehr concentrirt in den feinen Haaren der *Urtica urens* enthalten ist, und erzeugt sich bei verschiedenen Oxydations- und Umsetzungsprocessen organischer Körper. Sie wird nur selten aus den Ameisen gewonnen, sondern durch Zersetzung anderer organischer Verbindungen erzeugt.

Will man die Ameisensäure aus den Ameisen gewinnen, so werden diese mit Wasser zerquetscht und einige Male mit frischem Wasser ausgepresst, worauf man die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd so lange bei sehr gelinder Wärme digerirt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet; es bildet sich hierbei ameisensaures Bleioxyd, das in Wasser löslich ist und nach der Entfernung des überschüssigen kohlensauren Bleioxydes durch Filtriren beim Verdampfen bis zur staubigen Trockne wasserfrei erhalten und, wie unten angegeben ist, weiter verarbeitet wird.

Unter den verschiedenen Methoden, die Ameisensäure künstlich zu erzeugen, haben wir für die Gewinnung derselben im Grossen folgende als die einfachste und billigste kennen gelernt. Man giebt in ein geräumiges Fass 1 Th. Zuckers, 3 Th. Braunsteinpulvers und 2 Th. so weit erhitzten Wassers, dass das Gemische eine Temperatur von + 60°C. zeigt und setzt hierauf in kleinen Quantitäten und unter Umrühren ein Gemische aus 3 Th. Schwefelsäure mit 3 Th. Wassers

zu. Hierdurch wird bereits eine so heftige Reaction veranlasst, dass die Masse, wenn das Fass nicht wenigstens (die Theile als Pfunde angenommen) 70 bis 100 Quart fasst, übersteigt und eine Verflüchtigung von Ameisensäure stattfinden würde, wenn man nicht nach jedesmaligem Zusatz der Säure einen passenden, mit kaltem Wasser gefüllten Kessel auf die Oeffnung des Fasses setzt, so dass sich die verdichtbaren Dämpfe an seiner Aussenwand niederschlagen und in das Fass zurückfliessen. Man setzt nicht eher eine Quantität Säure zu, bis die schäumende Masse wieder zusammengesunken ist und beim Umrühren nicht wieder aufschäumt. Ist Alles vermischt, so giebt man den Inhalt des Fasses in eine sehr geräumige Destillirblase und erhitzt nach dem Aufsetzen des (tubulirten) Helms und dem Anfügen des Kühlapparates sehr langsam durch wenige glühende Holzkohlen und beachtet genau das Ausgangsrohr des Kühlapparates und die Vorlage, deren Inhalt immer in kleinen Portionen nach einem anderen Glas abgegossen wird, um bei einem etwaigen Uebersteigen nicht verunreinigt zu werden. Tritt dieser Fall ein, so nimmt man sogleich die Kohlen unter der Destillirblase weg und lässt so lange nachlaufen, bis die Flüssigkeit aus dem Kühlrohr wieder wasserhell kommt, wo man dann eine frische Vorlage ansetzt und, wenn die Destillation aufhört, die Destillirblase wieder durch einige glühende Kohlen erhitzt, dabei aber stets das Hellübergegangene zu dem zuerst erhaltenen in kleineren Quantitäten giebt und bei etwaigem Uebersteigen wieder die Erhitzung unterbricht. Dieses Aufschäumen hört aber bald auf und man kann, wenn ohngefähr $^1/_2$ Theil hellen Destillats übergegangen ist, schon etwas stärker erhitzen und so das Feuer langsam verstärken und so lange unterhalten, bis das Destillirende nicht mehr bleibend sauer reagirt. Ist das Gemische zum Theil übergestiegen, so wird der übergegangene für sich aufgesammelte trübe Theil gegen das Ende der Destillation durch die Tubulatur des Helms mittels eines langröhrigen Trichters zurückgegossen und so weit abdestillirt, bis das Uebergehende keine Ameisensäure mehr enthält. Die Entstehung dieser selbst lässt sich dadurch erklären, dass der Kohlenstoff des Zuckers durch den aus dem Braunstein in Folge der Berührung und Erhitzung mit Schwefelsäure freiwerdenden Sauerstoff zum Theil zu Kohlensäure, zum Theil zu Kohlenoxyd oxydirt wird, welches letztere sich im Moment seiner Bildung mit dem im Zucker enthaltenen Wasser zu Ameisensäure verbindet (denn $2\,CO + 2\,HO = C_2\,HO_3, HO$). Der Vorgang ist jedoch nicht so einfach und aufgeklärt, denn es entstehen hierbei zugleich auch Essigsäure und eine besondere ölartige Substanz von ganz eigenthümlichem brennendem und aromatischem Geruch und Geschmack, welche in Verbindung mit der Ameisensäure und vielen Wasserdämpfen übergehen. Das reine wässerige Destillat wird nun mit kohlensaurem Bleioxyd so lange digerirt, bis alle Säure gebunden ist und das Filtrat (wenn man die ölige Materie sammeln will, im Anfang in einer Retorte mit kühl gehaltener Vorlage, später) in einer Porzellanschale zur staubigen Trockne verdunstet. Der Rückstand besteht aus ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyd; um ihn von letzterem zu trennen, wird er mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt und das hierbei zurückbleibende ameisensaure Bleioxyd durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt.

Die Ameisensäure bildet mit Wasser zwei Hydrate, welche beide aus dem staubig trocknen ameisensauren Bleioxyd gewonnen werden. Das erste Hydrat ($\overline{F}$, Aq) erhält man dadurch, dass man über das Bleisalz, das in eine in heissem Wasser liegende Röhre gegeben wird, trocknes Schwefelwasserstoffgas leitet, welches bei dem Siedpunkt des Wassers das ameisensaure Bleioxyd in Schwefelblei und Ameisensäurehydrat zersetzt,

$$PbO, \overline{F} + SH = PbS + \overline{F}, HO;$$

letzterer ist schon unter jener Temperatur flüchtig und wird durch eine Röhre in ein trocknes, mit kaltem Wasser oder Eis umgebenes Glas geleitet, nach

dem vollständigen Uebergehen in einen langhalsigen Kolben gegeben und so lange in siedendes Wasser getaucht, bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, worauf man die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gläschen aufbewahrt. Das zweite Hydrat ($\overline{F}$, 2 Aq) erhält man dadurch, dass man 15 Th. staubig trocknen ameisensauren Bleioxyds mit 5 Th. reinen Schwefelsäurehydrats und $^9/_{10}$ Th. Wassers in einer Retorte übergiesst, diese mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbindet und jene in Wasser, das $^1/_3$ Chlorcalcium gelöst enthält, so lange erhitzt, bis nichts mehr übergeht; hierbei bemächtigt sich die Schwefelsäure des Bleioxydes und die abgeschiedene Ameisensäure nimmt nicht allein das Hydratwasser der Schwefelsäure, sondern auch das ihr zugesetzte Wasser zu einem Ganzen auf;

$$PbO, \overline{F} + SO_3, HO + HO = PbO, SO_3 + \overline{F}, 2\,HO.$$

Dieses zweite Hydrat der Ameisensäure hat jedoch einen höheren Siedpunkt als Wasser, wesshalb dessen Siedpunkt selbst durch Zusatz von Chlorcalcium so weit erhöht werden muss, dass jenes Hydrat überdestilliren kann.

Das erste Ameisensäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit von 1,2353 spec. Gewicht, wird bei — 1°C. fest, siedet bei + 99°, riecht und schmeckt stechend sauer und veranlasst auf der Haut starkes Brennen und Blasenbildung; das zweite Hydrat wird bei — 15°C. noch nicht fest, ist von 1,1104 spec. Gewicht und siedet bei + 106°C,, riecht und schmeckt wie das erste Hydrat, wirkt aber nicht mehr so energisch auf die Haut. Beide Hydrate röthen Lackmus, sind in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich, entzünden sich beim Kochen an der Luft durch einen brennenden Körper, zerfallen durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxyd und wirken selbst im sehr verdünnten Zustand auf die Lösungen der edlen Metalle und des Quecksilbers reducirend.

Die Ameisensäurehydrate oder vielmehr ihre wässerigen Lösungen sind bis jetzt noch nicht medicinisch angewendet worden und dienen bei analytischen Arbeiten zur Reduction und Abscheidung edler Metalle und des Quecksilbers.

Eine weingeistige Lösung (vielleicht mit Ameisenäther) ist officinell als:

Ameisenspiritus. *Spiritus Formicarum.*

Zur Bereitung dieses Heilmittels sind die Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe zwar gleichlautend in Bezug auf die Quantität des Destillates aus einer gegebenen Menge Ameisen, aber die Stärke des verwendeten Weingeistes und des Destillates ist verschieden. Nach der ersteren Pharmakopöe soll man auf zwei Pfund Ameisen, die lebend und von Unreinlichkeiten befreit sind, vier Pfund Weingeists von 0,9131 spec. Gewicht und vier Pfund Wassers, nach der Preuss. Pharmakopöe aber vier Pfund Weingeists von 0,897 bis 0,90 spec. Gewicht und die hinreichende Menge Wassers nehmen und in beiden Fällen (aus einer Blase mit zinnernem Helm und gleichem Kühlapparat bei vorsichtiger Feuerung) vier Pfund Destillats abziehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0569-5

Ameisensäure und basische Oxyde.

Die Ameisensäure bildet mit den basischen Oxyden die ameisensauren Salze, *Formicates*, welche meist in Wasser löslich und auch krystallisirbar sind und durch die Mineralsäuren unter Verbreitung des eigenthümlichen Ameisensäuregeruches zersetzt werden; auf trocknem Wege erhitzt geben sie in den meisten Fällen Kohlensäure, Wasser und Metall und auf nassem Wege wirken sie auch auf die Verbindungen der edlen Metalle und des Quecksilbers reducirend.

Unter den ameisensauren Salzen sind zu erwähnen: das ameisensaure Bleioxyd, welches zur Gewinnung der reinen Ameisensäure dient, das ameisensaure Natron, welches zu gleichem Zweck und als Reductionsmittel für die edlen Metalle und Quecksilber bei analytischen Arbeiten verwendet wird, und das ameisensaure Ammoniak (NH_4O, C_2HO_3), welches dadurch merkwürdig ist, dass es beim raschen Erhitzen in einer Retorte in Blausäure und Wasser ($C_2NH + 4HO$) zerfällt, während Blausäure mit Wasser in Berührung häufig Ameisensäure und Ammoniak giebt, was wohl therapeutisch weiter zu prüfen wäre.

Chloroform.

Chloroformium . $C_2HCl_3 = 119{,}389$.

Wir reihen diesen Körper der Ameisensäure an, weil er als wasserfreie Ameisensäure betrachtet werden kann, in welcher die Sauerstoffantheile genau durch dieselbe Zahl Chlorantheile ersetzt sind, und durch Behandlung mit Alkalien neben Chloralkalimetall ein ameisensaures Alkali giebt, überhaupt der Formylgruppe angehört.

Die Oestreich. Pharmakopöe giebt zur Vorschrift des Chloroforms folgende Vorschrift. Zehn Pfund unterchlorigsauren Kalks vermischt man in einer geräumigen Blase mit funfzehn Pfund gemeinen Wassers zu einem gleichförmigen Brei und fügt diesem ein Gemische von einem Pfund höchstrectificirten Weingeists und zwei Pfund gemeinen Wassers zu worauf man die Blase mit dem Helm luftdicht verschliesst und jene im Wasserbad so lange erhitzt, bis ohngefähr zwei Pfund Destillats in die gut abzukühlende (am zweckmässigsten durch einen guten Kühlapparat mit dem Hals des Helms verbundene) Vorlage übergegangen ist. Das in dem Destillat am Boden befindliche Chloroform wird von der überstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt und so oft mit englischer Schwefelsäure geschüttelt, bis sich diese nicht mehr färbt, worauf man das Chloroform durch Schütteln mit einer verdünnten kohlensauren Natronlösung wäscht und von dieser getrennt über Chlorcalcium im Wasserbad rectificirt.

Diese Methode der Chloroformbereitung ist so weit hinreichend beschrieben, als von der Mischung und Destillation die Rede ist; das Weitere bedarf jedoch einer genaueren Erörterung, wenn zweckgemäss und ohne Verlust operirt werden soll. Wie schon oben angedeutet, muss der Helm der Destillirblase nicht allein dicht aufgesetzt, sondern auch mit einem gut wirkenden Kühlapparat verbunden sein. Geht bei der Destillation nichts mehr über, was durch die wässerige

Flüssigkeit in der Vorlage in kleinen Tropfen zu Boden sinkt, so ist alles Chloroform übergegangen und man kann die Destillation unterbrechen, selbst wenn noch nicht zwei Pfund übergegangen sind, muss sie aber auch nöthigen Falles weiter fortsetzen. Die Scheidung des Chlorforms von der wässerigen Flüssigkeit geschieht am zweckmässigsten durch einen Scheidetrichter, wenn der grösste Theil der Flüssigkeit abgegossen ist; im Fall der Scheidetrichter zum Verschliessen eingerichtet ist, kann man in demselben auch das Schütteln mit Schwefelsäure und nachher das Waschen mit kohlensaurer Natronlösung vornehmen, wodurch dem Verlust an Chloroform, weil alle Operationen in einem und demselben Gefäss stattfinden, möglichst vorgebeugt wird. Das gewaschene Chloroform lässt man sogleich aus dem Scheidetrichter nach der das geschmolzene Chlorcalcium enthaltenden Retorte durch einen in die Tubulatur eingesetzten Trichter laufen. Zweckmässig ist es, vor der Destillation das Chloroform einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chlorcalcium in Berührung zu lassen, weil dann die Entwässerung viel vollständiger ist. Das rectificirte Chloroform muss endlich in einer sehr kühl gehaltenen Vorlage aufgesammelt und, wie auch die Pharmakopöe vorschreibt, in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt werden.[t]

Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit von 1,48 spec. Gewicht, hat einen angenehmen ätherartigen Geruch und süsslichen Geschmack, verursacht eingeathmet eine eigenthümliche Art von Rausch und Abstumpfung des Gefühlsvermögens bis zu dessen vollständiger Aufhebung, jedoch auch in manchen Fällen den Tod, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ist nicht entzündbar und wird in Berührung mit Wasser langsam, durch Licht und Luft und durch weingeistige Kalilösung rasch in Chlorkalium und ameisensaures Kali zersetzt.

Die Anwendung des Chloroforms zur Abstumpfung des Gefühlsvermögens Derjenigen, welche chirurgischen Operationen unterworfen werden sollen, ist bekannt, erfordert aber viel Vorsicht; es ist auch mit Erfolg zum Betäuben der Bienen bei Arbeiten im Bienenstock angewendet worden.

Die Verbindungen des Acetyls.

Das Acetyl ($C_4 H_3$) und sein erstes Oxyd ($C_4 H_8 O$) sind unbekannt; letzteres kennt man aber in Verbindung mit Wasser, als Acetyloxydhydrat ($C_4 H_3 O, HO$), früherhin auch Aldehyd benannt. Dieses bildet sich stets bei der Einwirkung leicht oxydirend wirkender Körper, wie der atmosphärischen Luft, des Platinmohrs, der Salpetersäure, des Chlors, der Chromsäure u. s. w. auf Weingeist und Aether und tritt bei der Bildung des Essigs aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten als Zwischenproduct auf, wesshalb es mitunter ein Bestandtheil des Essigs ist, sich aber auch in lange gelagerten Weinen findet. Das Acetyloxydhydrat geht in Berührung mit Silberoxyd unter Reduction desselben in das Hydrat des zweiten, aber sauren Acetyloxydes, in die Acetyligsäure oder Aldehydsäure ($C_4 H_3 O_2, HO$) über, welche sich auch beim glühenden Verbrennen des Weingeists oder Aethers

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0571-2

an der Glühlampe bildet und desshalb auch Lampensäure oder Aethersäure genannt wird. Durch weitere Einwirkung des Sauerstoffs geht das Acetyloxydhydrat in das Hydrat des dritten Oxydes, in Acetylsäure ($C_4H_3O_3$, HO) über, die unter dem Namen Essigsäure bekannt und von den Acetylverbindungen die einzige ist, welche pharmaceutisches Interesse hat.

Essigsäure oder **Acetylsäure**.

Acidum aceticum s. acetylicum . $C_4H_3O_3$ oder $\overline{A} = 51{,}0$
als Hydrat $C_4H_3O_3$, HO = 60,0.

Die Essigsäure findet sich sehr häufig in den Pflanzensäften theils frei, theils an Kali und Kalk gebunden und zuweilen auch in thierischen Flüssigkeiten, tritt als das Product der Oxydation des Weingeistes und einiger anderer organischer Körper auf und wird auch bei der trocknen Destillation organischer stickstofffreier Körper erzeugt. Man gewinnt sie im sehr gewässerten Zustand bei der sog. sauren Gährung weingeisthaltiger Flüssigkeiten und bei der trocknen Destillation der harzfreien Holzarten, in einem concentrirteren Zustand durch Einwirkung von Platinmohr auf Weingeistdampf. Aus den hierbei erhaltenen Flüssigkeiten werden durch besondere Behandlungsweisen die reineren concentrirteren Arten des Essigs bis zum Essigsäurehydrat hinauf gewonnen.

Die Essigsäure ist in verschiedenen Graden des Wassergehaltes officinell, nemlich:

als Essigsäurehydrat oder Eisessig,
- concentrirter Essig, und
- gewöhnlicher Essig und Holzessig

Wegen der Gewinnung der stärkeren Säure aus der verdünnteren, aus dem gewöhnlich Essig oder Holzessig, beginnen wir mit der Beschreibung der Gewinnung, Eigenschaften u. s. w. der letzteren.

Roher Essig. *Acetum crudum.*

Dieser Essig wird auch von der Oestreich. Pharmakopöe als *Acetum e spiritu vini* und *Acidum aceticum dilutum* aufgeführt und ist das Product der Säuerung weingeisthaltiger Flüssigkeiten durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Man unterscheidet nach der Art der Flüssigkeit, die zum Säuern verwendet wird, Weinessig, Branntweinessig und Bieressig, welche in besonderen Anstalten, in den Essigbrauereien, bereitet und als solche gewöhnlich für den pharmaceutischen Verbrauch aus dem Handel bewerden.

Die Oestreich. Pharmakopöe scheint dem Text nach nur den aus verdünntem Weingeist, die Preuss. Pharmakopöe aber auch den aus anderen weinigen Flüssigkeiten gewonnenen Essig für den pharmaceutischen Gebrauch zu gestatten; nach ersterer sollen zwei Unzen desselben zwei Drachmen krystal-

lisirten kohlensauren Natrons, nach letzterer eine Drachme reinen kohlensauren Kalis sättigen, was anzeigt, dass die Preuss. Pharmakopöe einen gleich starken Essig beansprucht, denn (da 143 die chemische Gewichtszahl des krystallisirten kohlensauren Natrons und 69 die des kohlensauren Kalis ist) 143 : 69 = 120 (Gran) : 57,9; wegen des steten Wassergehaltes des kohlensauren Kalis ist sein Sättigungsverhältniss etwas geringer.

Die Gewinnung des Essigs geschieht jetzt fast durchgehends nach der sog. Schnellessigfabrikationsmethode, der zu Folge in wenigen Tagen das Essiggut vollständig gesäuert wird, während man nach dem älteren Verfahren hierzu Monate hindurch die Säuerung auszuführen hatte. Da jedoch nach letzterem Verfahren ein wohlschmeckenderer Essig gewonnen wird, so ist auch diese Methode noch nicht ganz in Vergessenheit gerathen und wird sogar in der neueren Zeit zur Bereitung eines guten Speiseessigs wieder häufiger in Anwendung gebracht. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, dass man gegohrne Flüssigkeiten, wie Wein, ungehopftes Bier, Meth (gegohrnes Honigwasser) und dergl. in zu $^2/_3$ davon erfüllt werdenden Fässern mit offenem Spund bei + 30 bis 44° C. so lange stehen lässt, bis die Flüssigkeit vollständig sauer geworden ist. Da die Gegenwart stickstoffhaltiger, durch den Zutritt der atmosphärischen Luft zersetzbarer organischer Substanz und Essigs die Säuerung begünstigt, so setzt man auch häufig den zu säuernden Flüssigkeiten derartige Körper und auch fertigen Essig zu, wodurch die Säuerung in weit kürzerer Zeit ausgeführt wird. Man verwendet selbst nur zuckerhaltige Flüssigkeiten zur Gewinnung von Essig, muss aber dann eine kleberartige stickstoffhaltige Pflanzensubstanz zusetzen, um den Zucker erst zur Umwandlung in Kohlensäure und Weingeist zu bestimmen, welcher letzterer dann alsbald nach seiner Bildung zu Essigsäure oxydirt wird.

Bei der Schnellessigfabrikation bedient man sich nur eines reinen, aber mit vielem Wasser verdünnten Weingeistes, der bestimmt wird, bei einer gewissen Temperatur der atmosphärischen Luft eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten. Dieses geschieht in besonders dazu vorgerichteten, hohen Fässern, die bis nahe an der oberen Oeffnung mit Hobelspänen von Buchenholz angefüllt sind, auf welchen der verdünnte Weingeist sich ausbreiten und abfliessen muss. Um diesen recht vertheilt auf die Hobelspäne fallen zu lassen, wird über denselben ein kurzwandiges Fass eingesetzt, dessen Boden mit einer grossen Zahl von Bohrlöchern versehen ist, in welche geknotete Bindfaden eingehängt werden, wodurch die aufgegossene Flüssigkeit fast nur tropfenweise abfliessen kann. Um den nöthigen Wechsel der atmosphärischen Luft zu unterhalten, sind zugleich in das kurzwandige Fass mehrere zollstarke Glasröhren eingesetzt und unterhalb der auf einem falschen Boden ruhenden Hobelspäne in die Wand des grossen Fasses eine Reihe Löcher eingebohrt, durch welche die atmosphärische Luft einströmt und durch die Hobelspäne dringend und zum grossen Theil den Sauerstoff abgebend durch die oberen Glasröhren entweicht. Unterhalb dieser Bohrlöcher unmittelbar über dem eigentlichen Fassboden ist der Hahn oder eine aufwärts gebogene, drehbare Glasröhre zum Ablassen des gesäuerten Gutes eingesetzt. Das Essiggut selbst wird vor dem Aufgiessen auf das Fass bis + 32° C. erwärmt und der Arbeitsraum auf eine ziemlich gleich hohe Temperatur gebracht. Durch die Oxydation des Weingeistes im Inneren des Fasses steigt die Temperatur auf + 45° bis 50° C., welche auch gleichmässig unterhalten werden muss, wenn die Essigbildung einen guten Gang haben soll. Da jedoch bei dieser Temperatur eine Verflüchtigung von Weingeist und dem Zwischenproduct zur Essigsäure, von Aldehyd, stattfindet, so lässt man die Essigbildung bei einer etwas niedrigeren Temperatur vor sich gehen und bringt das etwa nicht vollständig gesäuerte Gut auf ein zweites gleich eingerichtetes Fass, so dass das erste Fass nur zur Hauptsäuerung, das zweite aber zur Nachsäuerung dient.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0573-4

Die Prüfung des Essigs auf fremde säurevermehrende, schärfeerzeugende oder zufällige Beimischungen ist nicht schwierig, wenn man in Betracht der Mineralsäuren auf einen Gehalt derselben im gebundenen Zustand in dem zur Verdünnung des Weingeistes dienenden gemeinen Wasser Rücksicht nimmt; die gewöhnlichen Reagentien auf Schwefelsäure und Salzsäure, die vielleicht neben Salpetersäure dem Essig zur Verschärfung zugesetzt worden, sind desshalb nicht massgebend. Die beiden ersten Säuren lassen sich leicht erkennen, wenn man auf einen bei 100° eingetrockneten Zuckersaft einen Tropfen des verdächtigen Essigs fallen lässt; veranlasst dieser beim Eintrocknen auf dem Wasserbad früher oder später einen schwarzen oder dunkelbraunen Fleck, so ist Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden; bringt hingegen ein Tropfen des Essigs auf einer im Wasserbad erhitzten Schicht von schwefelsaurer Indiglösung eine Gelbfärbung hervor, so kann man auf Salpetersäure schliessen. Weinsäure oder Oxalsäure lassen sich in dem Essig leicht durch Sättigen mit Kali, Vermischen mit einer gleichen Quantität Essigs und Verdampfen an dem beim Concentriren sich ausscheidenden sauren weinsauren oder oxalsauren Kali erkennen und dadurch unterscheiden, dass nur letzteres in seiner wässerigen Lösung in Gypswasser einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk veranlasst.

Scharfe Pflanzenstoffe entdeckt man am besten durch den unangenehmen Geschmack des mit Natron vollkommen gesättigten und bis zur Extractdicke eingedampften Essigs und durch das auf den Lippen entstehende brennende Gefühl. Zufällige, durch Unachtsamkeit herbeigeführte Verunreinigungen des Essigs sind die mit Metallen, welche man leicht durch Schwefelwasserstoff erkennt.

Es ist bereits oben angeführt worden, dass zwei Unzen rohen Essigs zwei Drachmen krystallisirten kohlensauren Natrons oder eine Drachme reinen kohlensauren Kalis sättigen sollen. Dieses gilt aber nur für den Fall, wenn man es wirklich mit einer reinen verdünnten Essigsäure zu thun hat und es muss daher der Essig vor der Ermittlung des Säuregehaltes erst auf fremde, absichtlich zugemischte Säuren geprüft und, wenn er frei von diesen befunden worden ist, dann auf seine Stärke geprüft werden. Man wiegt genau zwei Unzen Essigs und zwei Drachmen Natronsalzes oder eine Drachme Kalisalzes ab und bringt das kohlensaure Salz in kleinen Portionen zu dem Essig, bis es sich gelöst hat; dann erwärmt man die Flüssigkeit bis zur Austreibung der Kohlensäure und prüft die Flüssigkeit mit blauem und rothem Lackmuspapier, die eigentlich nicht mehr verändert werden dürfen. Eine Bläuung des rothen Lackmuspapiers darf gar nicht eintreten, da dann der Essig zu schwach ist und, wenn man ihn nicht zu anderen Zwecken verwenden kann, durch Zusatz von concentrirtem Essig auf die gehörige Stärke gebracht werden muss. Es kommt aber jetzt unter dem Namen Essigsprit ein Essig in den Handel, der gewöhnlich $^2/_3$ bis ein Ganzes mehr von kohlensauren Akalien zu sättigen vermag, als von dem officinellen Essig verlangt wird. Dieser muss dann in dem Verhältniss, als er mehr von diesen Salzen zur Neutralisation bedarf, mit Wasser vermischt werden. Zeigt also ein Essig nach der Vermischung mit der vorgeschriebenen Menge kohlensauren Salzes noch saure Reaction, so setzt man von einer abgewogenen Menge des kohlensauren Salzes noch in sehr kleinen Quantitäten zu, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt und bestimmt dann die Menge des verbrauchten Salzes; hat man z. B. noch eine Drachme kohlensauren Natrons oder eine halbe Drachme kohlensauren Kalis auf diese Weise verwendet, so zeigt dieses an, dass man für den pharmaceutisch-chemischen Gebrauch den Essig mit seinem halben Gewicht, bei einer halben Drachme des ersteren oder funfzehn Gran des letzteren Salzes aber nur mit dem vierten Theil Wassers vermischen muss.

Die Ermittlung des Gehaltes des Essigs an wasserfreier Essigsäure (wie

überhaupt aller wässeriger Säuren an wasserfreier Säure) durch kohlensaures Kali giebt, selbst wenn dieses keine fremden Salze enthält, nie ein sicheres Resultat, wenn nicht das reine kohlensaure Kali unmittelbar vor dem Versuch eine Zeitlang bis zum Glühen erhitzt und noch heiss abgewogen, auch dann in einer bestimmten Menge Wassers (um aus dem Gewicht der zum Neutralisiren des Essigs u. s. w. nöthigen Menge der Lösung den Säuregehalt zu bestimmen) gelöst worden ist. Das Präparat der Officinen wird nie geglüht, sondern nur zur staubigen Trockne eingedampft, wobei es noch gegen 10% Wasser enthalten kann und dessen Menge sich beim öfteren Oeffnen des Standgefässes wesentlich vermehrt. Vergl. auch ein Weiteres darüber unter *Acetum purum.*

Der Essig für den pharmaceutischen Gebrauch muss farblos oder wenigstens nur schwach gelblich gefärbt sein; er hat einen angenehmen sauren und erquickenden Geruch und einen gleichen Geschmack; er enthält neben Essigsäure und Wasser gewöhnlich etwas Essigäther oder Aldehyd, wodurch er zugleich einen geistigen Geruch erhält, und die Bestandtheile des zur Bereitung verwendeten Wassers und Essiggutes. Wenn er Aldehyd enthält, was sich dadurch kund giebt, dass nach der vorsichtigen Destillation beim Uebersättigen mit reinem Kalihydrat das Destillat eine bräunliche Farbe erhält, so war seine Säuerung nicht vollständig ausgeführt worden und er sollte dann wenigstens nicht zum innerlichen Verbrauch verwendet werden; Essigäther hingegen ist stets ein Bildungsproduct nach langem Lagern.

Der Essig wird innerlich besonders zu Saturationen und äusserlich als Heilmittel häufig angewendet; ausserdem benutzt man ihn bekanntlich diätetisch bei der Bereitung verschiedener Speisen und Getränke. Pharmaceutisch wird er zur Darstellung der medicinischen Essige, *Aceta medicata*, verwendet, von denen *Acetum aromaticum*, Gewürzessig, in der Oestreich. und Preuss., *Acetum Colchici*, Zeitlosenessig, in der Oestreich., *Acetum Digitalis*, Fingerhutessig, in der Preuss. *Acetum Rubi Idaei*, Himbeeressig, in der Preuss., *Acetum scillitieum*, Meerzwiebelessig, in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommen sind. Auch die *Mixtura s. Aqua vulneraria acida*, saure Wundflüssigkeit, oder das als *Aqua vulneraria Thedenii*, Thedens Wundwasser, bekannte Gemische, welches in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommen, ist der Hauptsache nach Essig.

Reiner Essig. *Acetum purum.*

Unter diesem Namen führt die Preuss. Pharmakopöe ein Gemische aus einem Pfund concentrirten Essigs und fünf Pfund destillirten Wassers auf, das wasserhell sein muss und von dem zwei Unzen genau hinreichen, eine Drachme reinen kohlensauren Kalis zu sättigen. Dieser reine Essig ist statt des früher gebräuchlichen destillirten Essigs, *Acetum destillatum*, aufgenommen worden, weil er stärker ist, als jener, selbst wenn der zur Destillation verwendete Essig die gehörige Stärke hat, indem bei der Destillation im Verhältniss zu den Essigsäuredämpfen mehr Wasserdämpfe übergehen und erst gegen das Ende hin mehr der ersteren auftreten, aber immer noch ein sehr saurer Rückstand bleibt, der bei weiterer Erhitzung brenzliche Producte geben würde.

Es ist bereits oben beim gewöhnlichen Essig darauf hingewiesen worden, dass die Ermittlung seines Gehaltes an wasserfreier Säure durch kohlensaures Kali unzweckmässig ist, weil dieses in den Officinen stets wasserhaltig sein muss, wenn es auch ganz vorschriftsmässig dargestellt worden ist. Die Anwendung von krystallisirtem kohlensaurem Natron, wie sie die Oestreich. Pharmakopöe zur Ermittlung des Säuregehaltes im rohen Essig anordnet, gewährt ein weit sichereres Resultat, wenn es eben genau das Salz ist, welches verlangt wird, nemlich $NaO, CO_2, 10\,HO$. Es ist aber bereits am betreffenden Ort (S. 477) angegeben worden, dass das kohlensaure Natron auch in anderen

Verhältnissen, d. h. mit geringeren Quantitäten Wassers krystallisiren kann und dass das wasserreichste, eben das Präparat der Officinen, an der Luft verwittert, d. h. mehr oder weniger von aussen nach innen zu Wasser verliert. Man muss also auch hier beachten, dass man nicht ein wasserärmeres Salz zur Prüfung des Essigs verwendet, indem man dadurch einen geringeren Gehalt an wasserfreier Säure berechnen würde. Als die sicherste Weise, den Gehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure (überhaupt aber den Gehalt derjenigen wässerigen Säuren, welche mit Kalk auflösliche Salze geben, wie Salpetersäure und Salzsäure, an wasserfreier Säure) zu ermitteln, können wir nach vielen Erfahrungen den Marmor, d. h. den dichten kohlensauren Kalk empfehlen. Bei der Anwendung desselben für derartige Säuregehaltsbestimmungen hat man eine rein weisse, dicht krystallinische und insbesonders eine solche Art auszusuchen, die beim Lösen in verdünnter Salzsäure nicht pulverig zerfällt, sondern bis auf den letzten Augenblick cohärent bleibt. Von derartigem, an einem warmen Ort aufbewahrten Marmor wird ein Stück von ohngefähr 100 bis 200 Gran Schwere genau abgewogen und zu der abgewogenen Menge des zu prüfenden Essigs, am besten zu 1000 Gran, also zwei Unzen und zwei Skrupel, in ein langes Cylinderglas oder einen Kolben gegeben und in die Oeffnung des Gefässes ein Trichter (damit die durch das Entweichen des Kohlensäuregases etwa mit in die Höhe gerissene Flüssigkeit sich an der Erweiterung des Trichters niederschlagen, nach der Trichterröhre laufen und wieder nach innen abtröpfeln kann) gesetzt. Unter öfterem Umschütteln oder Umrühren mit der Vorsicht, dass das Marmorstück nicht zerbröckelt wird, lässt man die Vorrichtung so lange stehen, bis an dem Marmor keine Luftblasen mehr aufsteigen. Bleibt alles ruhig, so giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht das übriggebliebene Marmorstück einige Male mit destillirtem Wasser, trocknet es nun bei gelinder Wärme und bestimmt hierauf den Gewichtsverlust, aus dessen Quantität die Menge der wasserfreien Essigsäure berechnet wird. Da das Mischungsgewicht des Marmors = 50,0 und das der wasserfreien Essigsäure = 51,0 ist, so zeigt jeder Gran gelösten Marmors etwas mehr als 1 Gran (genau $1^{2}/_{100}$ Gran) wasserfreier Essigsäure an. Da nach der Preuss. Pharmakopöe der zu Bereitung von *Acetum purum* dienende concentrirte Essig 25% wasserfreier Säure enthalten soll, so müssen in jenem selbst 4,16 Procent (in 1000 Gran aber $41^{2}/_{3}$ Gran) wasserfreier Säure enthalten sein und 1000 Gran desselben $40^{3}/_{4}$ (genau 40,78) Gran Marmors lösen.

Empyreumatischer Holzessig. *Acetum Ligni empyreumaticum.*

Bei der trocknen Destillation des Holzes, d. h. bei der Erhitzung desselben und namentlich der härteren Holzarten in verschlossenen Gefässen mit passenden Kühlvorrichtungen wird ausser entweichenden Gasarten und einem sich zu sog. Theer verdichtendem Gemische verschiedener öl- und talgartiger Producte auch eine wässerige Flüssigkeit erhalten, die neben einer eigenthümlichen alkoholartigen Materie, dem sog. Holzgeist, theils geringe Mengen der Theerbestandtheile, theils aber Essigsäure enthält, deren Gewinnung neben der von Theer und Holzkohle Gegenstand besonderer Fabriken ist. Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben diese wässerige Flüssigkeit als *Acidum pyroligno*sum (*crudum*) aufgenommen und beschreiben sie als eine klare, bräunliche oder braune Flüssigkeit von brenzlich-saurem Geruch (und Geschmack), die ausser Essigsäure auch Kreosot und andere brenzliche Producte enthalte. Keine der Pharmakopöen bestimmt einen, wenn auch nur annähernden Säuregehalt, was uns nöthig erscheint, da der Pharmaceut gar keinen Anhaltepunkt erhält, dieses Präparat, das er nur aus dem Handel bezieht, mit Fug und Recht zurückzuweisen, wenn es mit Wasser verfälscht worden ist (die Ba-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0576-1

den'sche Pharmakopöe schreibt die Darstellung dieses Präparates als in den Apothekenlaboratorien ausführbar vor, was aber dasselbe zu kostspielig machen muss).

Die Preuss. Pharmakopöe hat auch ein reineres Präparat als rectificirten Holzessig, *Acidum pyrolignosum rectificatum*, aufgenommen, welches auf die Weise dargestellt werden soll, dass man den rohen Holzessig aus einer gläsernen Retorte (mit gut abzukühlender Vorlage oder besser mit Ansetzung eines Liebig'schen oder anderen passenden Kühlapparates) bei gelindem Feuer zu Dreiviertheil abdestillirt. Das schwach gelblich gefärbte Destillat soll in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Es lässt sich nicht entnehmen, was mit dieser Rectification bezweckt werden soll; denn einerseits gehen die brenzlich riechenden und schmeckenden Stoffe doch zum Theil mit über, anderseits bleibt auch hier, wie bei der Rectification des gewöhnlichen Essigs, eine verhältnissmässig grössere Menge Essigsäure im Rückstand. Da nun aber die eigenthümlichen Wirkungen des Holzessigs in den empyreumatischen Stoffen zu suchen sind, so wird ausser einer essigsäureärmeren auch eine minder wirksame, desshalb schlechtere Flüssigkeit durch Rectification gewonnen.

Der Holzessig wird theils innerlich, theils äusserlich und zur Darstellung von concentrirtem Essig, ausserdem aber als fäulnisswidriges Mittel zur Conservirung von Fleischwaaren und von Holz verwendet.

Concentrirter Essig. *Acetum concentratum.*

Dass der Essig beim Aussetzen an die Frostkälte einen Theil seines Wassers zu Eis erstarren lässt und ein weit stärkerer Essig (*Acetum per frigus concentratum*) flüssig bleibt, beobachtete man schon zu Ende des siebzehnten Jahrhunderts, und benutzte ein derartiges Präparat als Heilmittel. Je nach dem Temperaturgrad und der Dauer der Kälte musste aber dieser Essig verschieden stark ausfallen, wesshalb man späterhin den Essig durch Alkalien neutralisirte und die bis zu einem gewissen Punkt eingedampfte Lauge durch eine Säure in einem Destillirapparat zersetzte. Jetzt werden nur essigsaure Salze, wie essigsaures Kali, Natron, Bleioxyd oder Kupferoxd durch Schwefelsäure unter Zusatz einer gewissen Quantität Wassers zersetzt, um ein Präparat von gleichmässiger Stärke darzustellen.

Die Preuss. Pharmakopöe giebt zur Darstellung des concentrirten Essigs folgende Vorschrift: Drei Pfund (krystallisirten?) essigsauren Natrons werden in einem Glasgefäss (am besten in einer tubulirten Retorte) mit einem (wieder erkalteten) Gemische aus zwei Pfund roher englischer Schwefelsäure und einem Pfund gemeinen Wassers der Destillation (bei mässiger Erhitzung) unterworfen, bis das Gewicht des Destillates dreiunddreissig Unzen beträgt, das nun so weit mit destillirtem Wasser vermischt wird, um ein specifisches Gewicht von 1,040 zu haben.

Diese Vorschrift ist in Bezug auf das Verhältniss zwischen dem essigsauren Natron und der Schwefelsäure nicht praktisch. Das essigsaure Natron wird nemlich wie jedes andere essigsaure Salz genau durch ein Aequivalent Schwefelsäure vollständig zersetzt, indem schwefelsaures Natron entsteht und Essigsäure abgeschieden wird, die in Verbindung mit Wasser bei der stattfindenden Erwärmung als Dampf übergeht ($NaO, \dot{A} + SO_3, HO + xAq = NaO, SO_3 + A, xHO$). Nun ist die chemische Verhältnisszahl des essigsauren Natrons im krystallisirten Zustand = 136,0 und die des Schwefelsäurehydrates (was die englische Schwefelsäure sein soll) = 49,0, wonach also, die obigen Gewichtsmassen auf Unzen übergeführt (da $136 : 49 = 36 : x = 12{,}94$), auf 36 Unzen des Natronsalzes schon 13 Unzen Schwefelsäurehydrates ausreichend sind. Wenn man das Gewicht der abgeschiedenen Essigsäure, das 11 Unzen (denn

136 : 51 = 36 : 11,03) betragen muss, zu dem des zugesetzten (= 12 Unzen), des in der Schwefelsäure enthaltenen ($2^1/_5$ Unzen, dann 49 : 9 = 12 : 2,2) und das in dem essigsauren Salz selbst enthaltenen Wassers ($14^1/_4$ Unzen, denn 136 : 54 = 36 : 14,29) rechnet, so erhält man eine Gesammtmasse von $39^1/_2$ Unzen, von denen bei genauer Befolgung der Vorschrift aber $6^1/_2$ Unze nicht gesammelt werden sollen. Der Grund für diese unvollständige Abdestillation ist der, dass die letzten Antheile des Destillates theils durch die Einwirkung der Hitze auf sich fest legende Theile des Retorteninhaltes, theils aber auch und insbesonders durch die vorhandene freie Schwefelsäure mit Zersetzungsproducten verunreinigt und brenzlich werden. Um das vorgeschriebene specifische Gewicht (und den zu 25% notirten Säuregehalt) des Destillates zu erzielen, sind bei gehörig ausgeführter Arbeit 9 Unzen Wassers nöthig.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat als *Acidum aceticum concentratum crudum* oder *Acetum concentratum crudum* ein Fabrikpräparat von ebenfalls 1,04 spec. Gewicht aufgenommen, das für *Acidum aceticum concentratum purum* oder *Acetum concentratum purum* auf folgende Weise gereinigt werden soll: vier Pfund rohen concentrirten Essigs werden mit zwei Drachmen sauren chromsauren Kalis einige Stunden hindurch digerirt und dann der Rectification unterworfen. Die Digestion mit dem zerriebenen chromsauren Kali geschieht am besten sogleich in der Retorte oder in dem Destillirkolben von Glas und nach einigen Stunden wird die Destillation bei sehr mässigem Feuer unternommen. Es ist jedoch zweckmässig, den Retorteninhalt nicht bis zur Trockne abzudestilliren, sondern einen geringen flüssigen Rückstand zu lassen, damit keine neuen Verunreinigungen durch Zersetzung veranlasst werden, und das Destillat, wenn sein specifisches Gewicht höher als bei 1,04 liegt, bis dahin mit reinem Wasser zu verdünnen. Der Zusatz von saurem chlorsaurem Kali bezweckt die Umwandlung der etwa vorhandenen Schwefligsäure in Schwefelsäure und die Zerstörung von anderen organischen Stoffen, worüber Nachstehendes zu vergleichen ist.

Der concentrirte Essig der Fabriken ist nicht selten aus Holzessig gewonnen, was auf folgende Weise geschieht. Der rohe Holzessig wird mit Kalkbrei neutralisirt, wobei einerseits der in der Flüssigkeit lösliche essigsaure Kalk, anderseits aber eine in Wasser unlösliche Verbindung von Kalk mit empyreumatischen Producten gebildet wird; diese setzt sich zu Boden und die davon abgelassene helle Lauge wird nun mit schwefelsaurem Natron, in möglichst wenig Wassers gelöst, vermischt. Hierdurch entstehen durch Austausch der Bestandtheile in Wasser äusserst schwer auflöslicher schwefelsaurer Kalk und in Wasser leicht lösliches essigsaures Natron ($CaO, \overline{A} + NaO, SO_3 = CaO, SO_3 + NaO, \overline{A}$). Jetzt, wo die Soda (das rohe kohlensaure Natron) weit billiger ist, sättigt man den rohen Holzessig auch sofort damit und entfernt die sich abscheidenden empyreumatischen Stoffe durch Abschäumen und Setzenlassen. In jedem Fall enthält aber die essigsaure Natronlauge noch empyreumatische und färbende Stoffe, die entfernt werden müssen. Dieses geschieht nun durch eine Art Röstungsprocesses; die Lauge wird fürerst in flachen Pfannen eingedampft und die dabei oberflächlich sich ausscheidenden fremden Körper durch Abschäumen sorgfältig entfernt; die eingetrocknete Salzmasse kommt nun in gusseiserne Gefässe, in welchen sie unter dem Zutritt der Luft bis zum Schmelzen erhitzt und dabei fleissig umgearbeitet wird, wodurch sich die fremden Stoffe oxydiren, d. h. zu Kohlensäure und Wasser verbrennen während das essigsaure Natron bei gehöriger Aufmerksamkeit nicht zersetzt wird. Bei dieser Röstung bildet sich aus den fremden organischen Stoffen, zum Theil auch wohl aus dem essigsauren Natron selbst, etwas kohlensauren Natrons. Zur Beseitigung desselben und der noch mit der Salzmasse vermischten un-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0578-2

verbrennten Kohle wird das Röstproduct in kochendem Wasser gelöst und die helle Lauge zur Krystallisation gebracht; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird nun reines essigsaures Natron gewonnen und dieses durch Zersetzung mit wässeriger Schwefelsäure auf concentrirten Essig verarbeitet oder unter dem Namen Rothsalz in den Handel gebracht. Die sofortige Sättigung des Holzessigs mit kohlensaurem Natron ist für den Fabrikanten billiger, weil ihm hierbei keine Schwefelsäure verloren geht, wie in dem Fall, in welchem man zuerst mit Kalkbrei neutralisirt und dann mit schwefelsaurem Natron zersetzt; hier geht die Schwefelsäure in den nicht wieder zu gute zu arbeitenden und an und für sich fast werthlosen schwefelsauren Kalk (Gyps) über.

Eine andere Bereitungsweise des concentrirten Essigs und zwar unmittelbar aus wasserhaltigem Weingeist besteht darin, dass man Branntwein von ohngefähr 25% Alkoholgehalt in ein flaches Gefäss giebt, in welchem durch ein passendes Gestelle mehrere flache, etwa 1 bis 2 Linien dick mit Platinmohr bedeckte Schalen oberhalb der Flüssigkeit zu stehen kommen und das mit einem den Luftwechsel gestattenden Glaskasten oder einer gleichartig vorgerichteten Glocke so bedeckt ist, dass keine Dämpfe entweichen können. Die ganze Vorrichtung wird an einem stark beleuchteten Ort bei einer Temperatur von 20 bis 25° hingestellt, wo alsbald die Umwandlung des im Branntwein enthaltenen Alkohols in Essigsäure beginnt und je nach der Quantität des zu säuernden Branntweins und der Oberfläche des Platinmohrs in 2, 3 bis 4 Tagen oder noch später beendigt ist. Durch den in dem Platinmohr mechanisch verdichteten Sauerstoff wird der Alkohol im Branntweindampf, der sich bei der angegebenen Temperatur bildet, fürerst in Aldehyd und dieser durch weitere Einwirkung des Sauerstoffes in Essigsäure verwandelt (der Alkohol ist $= C_4H_6O_2$; durch die Einwirkung des Sauerstoffs im Platinmohr werden ihm zuerst 2 Antheile Wasserstoffs entzogen und es entsteht der Aldehyd [$C_4H_4O_2$], denn $C_4H_6O_2 + 2H = C_4H_4O_2 + 2HO$; dieser Aldehyd nimmt aber noch 2 Antheile Sauerstoffs auf und verwandelt sich in Essigsäurehydrat; denn $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_3O_3, HO$). Das Wasser im Branntwein spielt keine andere Rolle, als um durch seine Gegenwart die energische Wirkung des Platinmohrs, der bei stärkerem Weingeist eine Entzündung veranlassen kann, zu mindern; unter gewissen Vorsichtsmassregeln kann jedoch auch Weingeist von 50 bis 60% Alkoholgehalt durch Platinmohr säuern und dann eine weit stärkere Essigsäure erzeugen. Die aus dem Branntwein erzeugte saure Flüssigkeit ist als ein concentrirter Essig zu betrachten und zu verwenden, wenn der Raum unter dem Glaskasten oder unter der Glocke einen rein sauren, aber keinen ätherartig stickenden Geruch (durch Aldehyd bedingt) mehr besitzt und durch Kalilauge nicht mehr braun gefärbt wird.

Der concentrirte Essig der Officinen muss eine wasserhelle, stark sauer schmeckende und nach Essigsäure riechende und vollkommen flüchtige Flüssigkeit von 1,04 spec. Gewicht sein und darf weder nach Schwefligsäure noch brenzlich riechen. Er soll so stark sein, dass er nach der Oestreich. Pharmakopöe $^3/_4$ seines Gewichtes krystallisirten kohlensauren Natrons oder, nach der Preuss. Pharmakopöe $^3/_8$ seines Gewichtes reinen kohlensauren Kalis vollständig neutralisirt oder nach letzterer 25% wasserfreie Essigsäure enthält. Soll die Ermittlung der Stärke durch kohlensaures Natron oder Kali ausgeführt werden, so ist es am zweckmässigsten, nicht allein den concentrirten Essig mit der doppelten Menge Wassers zu verdünnen, sondern auch das kohlensaure Salz in der 4 bis 6fachen Menge Wassers aufzulösen und von der genau abgewogenen Salzlösung so lange zu dem verdünnten Essig zu geben, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr roth, rothes aber noch nicht blau gefärbt wird, weshalb man zuletzt die kohlensaure Salzlösung nur tropfenweise zusetzen darf. Wird der concentrirte Essig als solcher mit dem kohlensauren Salz neutralisirt, so findet ein so starkes Aufbrausen der Flüssigkeit statt, dass er von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0579-1

derselben mechanisch mit fortgerissen und dadurch der Versuch ungenau wird, Am zweckmässigsten ist aber auch hier zu Ermittlung des Säuregehaltes die oben S. 564 angegebene Methode durch Marmor, wobei man aber den concentrirten Essig ebenfalls mit der doppelten Menge Wassers verdünnen muss (bei dem von der Preuss. Pharmakopöe angegebenen Procentgehalt des concentrirten Essigs müssen 480 Gran (= 1 Unze) beinahe 118 Gran Marmors zu lösen vermögen.

Schwefligsäure wird in dem concentrirten Essig (nach seiner Verdünnung mit Wasser) durch deren eigenthümlichen stechenden Geruch und auch dadurch, dass ein solcher Essig mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser in einem von dem Gemische erfüllt werdenden und verstopften Glas nach einiger Zeit reinen Schwefel fallen lässt ($SO_2 + 2\,SH = 2\,HO + 3\,S$), nachgewiesen. Brenzliche Beimengungen erkennt man besonders nach dem Neutralisiren des concentrirten Essigs mit einem Alkali durch den Geruch. Feuerbeständige Stoffe, wie essigsaures Natron oder ein anderes essigsaures Salz, das zur Bereitung gedient hatte, lassen sich leicht durch vorsichtiges Verdampfen eines Tropfens des concentrirten Essigs auf einem Uhrglas an dem ringförmigen Rückstand erkennen. Freie Schwefelsäure, durch Uebespritzen wie das essigsaure Natron in den concentrirten Essig gebracht, wird auf eingetrockneter und bis zu 100° erhitzter Zuckerlösung durch die entstehende Schwärzung ermittelt und Salzsäure dadurch erkannt, dass in dem verdünnten Essig salpetersaures (zweckmässiger essigsaures) Silberoxyd einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag veranlasst. Den käuflichen concentrirten Essig hat man ferner noch auf Blei oder Kupfer (veranlasst durch die Zersetzung des essigsauren Salzes in derartigen Gefässen) durch Schwefelwasserstoffgas zu prüfen, welches bei Gegenwart eines der beiden Metalle eine bräunliche Färbung oder selbst einen schwarzen Niederschlag veranlasst. Der aus Holzessig bereitete concentrirte Essig kann auch Ameisensäure enthalten, wenn jener vor seiner Verarbeitung durch oxydirend wirkende Substanzen, z. B. durch saures chromsaures Kali oder durch ein Gemische von Schwefelsäure und Braunstein behufs der Beseitigung der empyreumatischen Stoffe behandelt worden ist, wobei sich aus dem Holzgeist Ameisensäure erzeugt, welche die nachfolgenden Operationen als ameisensaures Salz passirt und bei der Zersetzung des essigsauren Natrons durch Schwefelsäure in das Destillat mit übergeht; ein so verunreinigter concentrirter Essig giebt beim Erwärmen mit salpersaurem Silberoxyd metallisches Silber, indem die vorhandene Ameisensäure das genannte Metallsalz vollständig reducirt.

Eisessig. *Acetum glaciale.*

Dieses Präparat soll das reine Essigsäurehydrat sein und wird durch Zersetzung wasserfreier essigsaurer Salze, wie des essigsauren Kalis, Natrons, Bleioxyds u. s. w. durch Schwefelsäurehydrat dargestellt; früherhin wurde der krystallisirte Grünspan (das wasserhaltige neutrale essigsaure Kupferoxyd) für sich der trocknen Destillation unterworfen und der letzte Antheil des flüssigen Destillats als Eisessig verwendet, ein Verfahren, das trotz seiner Kostspieligkeit und der Unreinheit des Präparates doch noch in dem Pariser Codex vom Jahr 1837 aufgeführt worden ist.

Die Preuss. Pharmakopöe, welche das Präparat als *Acidum aceticum* aufführt, giebt dazu nachstehende Vorschrift: Dreizehn Unzen gepulverten schwefelsauren Kalis werden mit sieben und einer halben Unze roher concentrirter Schwefelsäure vermischt zur Trockne verdampft; die Salzmasse wird bei stärkerem Feuer (in einem Porzellan- oder hessischen Tiegel) geschmolzen und der erkaltete und gepulverte Rückstand mit zwölf Unzen völlig ausgetrocknetem, aus ohngefähr zwanzig Unzen des krystallisirten

Salzes erhaltenen essigsauren Natrons vermengt. Die Destillation geschieht (in einer Retorte) aus dem Sandbad bei gelinder Wärme und guter Abkühlung der Vorlage, bis sieben Unzen übergegangen sind; das Destillat ist in einem mit einem gläsernen Stopfen verschliessbaren Glas aufzubewahren. Hiernach wird fürerst die Bildung von saurem schwefelsaurem Kali ($KO, 2SO_3, HO$) bezweckt, das nun beim Erwärmen mit dem trocknen essigsauren Natron in der Weise wirkt, dass der eine Antheil Schwefelsäure sich mit dem Natron verbindet und die dadurch abgeschiedene Essigsäure im Moment des Freiwerdens das Halhydratwasser des sauren schwefelsauren Kalis als Hydratwasser aufnimmt und das gebildete Essigsäurehydrat als ein sehr flüchtiger Körper überdestillirt ($KO, 2SO_3, HO + NaO, \bar{A} = KO, SO_3 + NaO, SO + \bar{A}, HO$). Es lässt sich Nichts gegen die Verhältnisse, in denen die Stoffe aufeinander wirken sollen, einwenden, aber die Methode selbst ist kostspielig, da hier mit saurem schwefelsaurem Kali gearbeitet werden soll, während dieselbe Menge concentrirter Schwefelsäure, welche zur Bildung des sauren schwefelsauren Kalis verwendet wird, gerade hinreichend ist, für sich allein die Zersetzung des wasserfreien essigsauren Natrons zu bewerkstelligen (denn $NaO, \bar{A} + SO_3, HO = NaO, SO_3 + \bar{A}, HO$). Es scheint bei der Aufstellung dieser Vorschrift die Ansicht massgebend gewesen zu sein, dass im Handel selten als concentrirte Schwefelsäure ein wirkliches Schwefel- säurehydrat, d. h. ein Präparat mit $81^2/_3$ Procent wasserfreier Säure, sondern eine wasserreichere vorkommt (dem wir beistimmen müssen, da wir bei Controlle der Säure für eine Fabrik, die jährlich davon mehrere Tausend Centner verarbeitete, keine mit einem höheren Gehalt als 80 und selbst bis zu 8% Gehalt an wasserfreier Säure; also immer wasserreichere vorfanden) oder, wenn sie wirklich das Hydrat war, durch Anziehung von Wasser beim öfteren Oeffnen des Standgefässes oder aus der Zersetzung hineingefallener organischer Substanzen wasserreicher wird. Durch die Bindung einer solchen Säure an schwefelsaures Kali und Erhitzen wird dann der Ueberschuss des Wassers beseitigt und das saure schwefelsaure Kali enthält dann nicht mehr Halhydratwasser, als gerade zur Bildung des Essigsäurehydrates erforderlich ist. Aber nicht allein darum, dass beim Zerreiben und Mengen des sauren schwefelsauren Kalis mit dem trocknen essigsauren Natron die Anziehung von Wasser nicht zu vermeiden und dass eine Mengung zweier Körper nie so vollständig ist, um in allen Theilen eine gleichmässige Berührung zwischen denselben zu veranlassen, also auch keine vollständige Zersetzung möglich ist (wie man aus dem Rückstand erkennen kann, der in Wasser gelöst mit Eisenchlorid vermischt die den essigsauren Salzen eigenthümliche Erscheinung, nemlich eine Rothfärbung giebt), sondern auch desshalb, dass die Hitze nicht so geregelt werden kann, um besonders zuletzt einer Zersetzung des Essigsäurehydrates und besonders bei der Menge, die nach der Vorschrift der Pharmakopöe abdestillirt worden (nemlich sieben Unzen, während in Wirklichkeit nur wenig mehr, nemlich nahe $7^1/_2$ Unzen abgeschieden werden können), vorzubeugen, auch das Präparat bei genauer Befolgung aller Vorsichtsmassregeln doch brenzlich und mit Schwefligsäure verunreinigt auftreten wird, ist diese Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe nicht sonderlich zu empfehlen und man wird stets gezwungen sein, das darnach resultirende Präparat einer Reinigung zu unterwerfen, wenn es den Erfordernissen (der Abwesenheit von Schwefelsäure und brenzlichem Geruch) genügen soll.

Die Oestreich. Pharmakopöe hat unter den bekannten Vorschriften zur Gewinnung des Essigsäurehydrates die zweckmässigste, die einfachste und billigste aufgenommen und zugleich auf eine Vorbeugung der Verunreinigung durch Zersetzungsproducte und, wenn ja eine solche stattfinden sollte, auf eine entsprechende Reinigung des Präparates Rücksicht genommen. Die Vorschrift lautet: Zehn Unzen krystallisirten essigsauren Natrons werden in

einem eisernen Kessel bei gelindem Feuer und unter fortwährendem Umrühren ausgetrocknet, bis die Masse in ein gleichmässiges weisses Pulver zerfallen ist (und an einem darüber gehaltenen kalten Gegenstand von Metall keine Feuchtigkeit mehr verdichtet wird). Das noch heisse Pulver wird in einen (trocknen) Glaskolben gebracht und hierin mit sechs Unzen reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird nun schnell mit einem Liebig'schen Kühlapparat (luftdicht) und dieser mit einer kühl gehaltenen Vorlage verbunden und im Sandbad die Destillation unternommen, bis drei Unzen übergegangen sind. Im Fall das Destillat mit Schwefligsäure oder mit Salzsäure verunreinigt ist, wird es in einem verschlossenen Glas und unter öfterem Umschütteln einige Tage im ersten Fall mit zwei Drachmen Mangansuperoxyds, im zweiten Fall mit einer Drachme trocknen essigsauren Natrons digerirt und endlich die abgegossene Flüssigkeit der Rectification unterworfen, das fertige Präparat aber in einem sehr gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Die Erklärung der hier thätigen Vorgänge ist folgende: Die Schwefelsäure ist hier in einem solchen Verhältniss wirksam, dass auf einen Antheil essigsauren Natrons nahe zwei Antheile der Säure kommen, dass also saures schwefelsaures Natron und Essigsäurehydrat resultiren ($NaO, \overline{A} + 2SO_3, HO = NaO, 2SO_3, HO + \overline{A}, HO$); dadurch wird die Abscheidung begünstigt und die Zersetzung des Essigsäurehydrates möglichst vermieden. Da diese besonders in dem letzten Stadium der Destillation stattfindet, so lässt die Pharmakopöe die letzten Theile unberücksichtigt, verordnet nemlich, nur drei Unzen abzudestilliren, während nach der Berechnung $4^4/_{10}$ Unzen erhalten werden können. Aber auch für diese geringere Ausbeute wird auf eine mögliche Verunreinigung mit Schwefligsäure und Salzsäure noch Rücksicht genommen; erstere, ein Zersetzungsproduct der Schwefelsäure durch Essigsäure, wird durch die Digestion mit Mangansuperoxyd in Unterschwefelsäure verwandelt, die sich mit dem aus jenem gebildeten Oxydul zu unterschwefelsaurem Manganoxydul verbindet ($MnO_2 + 2SO_2 = MnO, S_2O_5$); letztere, die Salzsäure, kann durch einen geringen Rückhalt von Kochsalz in dem essigsauren Natron veranlasst oder auch aus einer Verunreinigung der Schwefelsäure damit übergeführt worden sein und wird durch die Digestion mit essigsaurem Natron in Kochsalz oder Chlornatrium verwandelt ($NaO, \overline{A} + ClH = NaCl + \overline{A}, HO$). Die nachfolgende Rectification beabsichtigt die Rücklassung der neugebildeten Körper oder des unzersetzten essigsauren Natrons.

Der Eisessig soll vollkommen farblos und klar, von äusserst durchdringendem Geruch, aber frei von Schwefligsäure und Empyreuma, und beim Erhitzen an der Luft entzündbar sein. Die Oestreich. Pharmakopöe giebt sein spec. Gewicht zu 1,063 bis 1,07, die Preuss. hingegen zu 1,058 bis 1,060 an und nach letzterer soll er 84 bis 85% wasserfreie Essigsäure enthalten, welche letztere Zahl genau der Zusammensetzung des Hydrates entspricht. Sonst wird er wie der concentrirte Essig geprüft.

Die wasserfreie Essigsäure ist unbekannt. Ihr erstes Hydrat ($\overline{A}, HO$) ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei $12^1/_2{}^0$ ein spec. Gewicht von 1,063, bei 26^0 aber von 1,048, also beim Steigen der Temperatur eine starke Ausdehnungsfähigkeit zeigt; sie hat einen sehr starken und stechenden, im Allgemeinen aber erquickenden Geruch und einen beissenden, scharf sauren Geschmack, erregt auf der Zunge weisse Stellen, raucht an der Luft und geht bei 4^0 in den festen krystallinischen Zustand über, aus welchem sie erst bei 12^0 wieder flüssig wird; sie

siedet bei 118° und ist an der Luft mit blauer Flamme brennbar. Mit Wasser lässt sie sich in jedem Verhältniss mischen, die Mischung zeigt aber in Betracht ihres spec. Gewichtes eine Anomalität, denn es steigt stetig bis auf 1,079 (wo seine Zusammensetzung genau durch $\overline{A}$, 3 HO ausgedrückt wird) und fällt von hier an bei weiterer Verdünnung stetig (die Mischung, deren Zusammensetzung durch $\overline{A}$, 9 HO ausgedrückt werden kann, also nur noch 38% wasserfreie Essigsäure enthält, zeigt wieder ein spec. Gewicht von 1,063, wie das erste Hydrat). Es lässt sich ferner mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischen und löst viele ätherische Oele, Camphor und verschiedene Harze.

Die concentrirteste Essigsäure wird nur äusserlich und als Reizmittel, so wie zur Bereitung von *Acidum aceticum aromaticum*, einer von der Preuss. Pharmakopöe aufgenommenen Lösung mehrerer ätherischer Oele, benutzt. Der concentrirte Essig hingegen dient vorzugsweise zur Bereitung verschiedener essigsaurer Salze.

Essigsäure und basische Oxyde.

Die Essigsäure verbindet sich mit allen basischen Oxyden zu essigsauren Salzen, *Acetates*, die im neutralen Zustand auch 1 Antheil Sauerstoffs der Basis 3 Antheile Sauerstoffs der Säure enthalten. Diese Salze sind fast durchgehends in Wasser löslich und die meisten derselben auch krystallisirbar, haben keine Neigung mehr Säure aufzunehmen, dagegen können verschiedene in basische Salze verwandelt werden. Beim Erhitzen im trocknen Zustand und bei Abschluss der Luft geben die essigsauren Alkalien und Erdalkalien unter Rücklassung kohlensaurer Salze eine besondere weingeistartige Flüssigkeit, den Essiggeist, die übrigen aber ein Gemenge von diesem mit Kohlensäure und Essigsäure und hinterlassen entweder ein Metalloxyd oder ein reines Metall. Die verdünnten Alkalisalze erleiden beim längeren Stehen eine Zersetzung, indem sich ein kohlensaures Alkali und eine schleimig gelatinöse Substanz bildet. Die Lösungen geben mit einer Quecksilberoxydullösung nach und nach silberglänzende Schuppen (von essigsaurem Quecksilberoxydul) und mit Eisenoxydsalzen eine gelbrothe Färbung; beim Erhitzen der Lösungen mit einem Eisenoxyd- oder Zinnoxydsalz schlägt sich basisch-essigsaures Eisen- oder Zinnoxyd nieder, das aber beim Erkalten wieder gelöst wird. Alle essigsauren Salze entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure übergossen den stechenden und erquickenden Geruch der Essigsäure. Sehr viele dieser Salze sind von hohem pharmaceutischem, andere auch von technischem Interesse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0583-9

Essigsaures Zinnoxydul, $SnO, \overline{A}$, welches in Nadeln krystallisirbar und in Wasser löslich ist, auch sich leicht an der Luft höher oxydirt, dient als Beizmittel bei der Kattundruckerei.

Essigsaures Silberoxyd, $AgO, \overline{A}$, entweder durch Lösen von Silberoxyd in concentrirtem Essig, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Alkali und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser darzustellen, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln, die sich nur erst in der hundertfachen Menge kalten Wassers lösen, und wird als Reagens auf Salzsäure und Chloride (besonders bei der Prüfung der Essigsäure selbst) benutzt.

Essigsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum . $Hg_2O, \overline{A}$.

Dieses Salz ist zwar in keine der beiden berücksichtigten Pharmakopöen aufgenommen, wird aber doch noch mitunter als Heilmittel angewendet.

Nach der früheren Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe wird es auf die Weise dargestellt, dass man die mit der vierfachen Menge Wassers verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung so lange mit einer Lösung von essigsaurem Kali vermischt, als diese noch einen Niederschlag veranlasst ($Hg_2O, NO_5 + KO, \overline{A} + x\,Aq = Hg_2O, \overline{A} + KO, NO_5 + x\,Aq.$), der gegen den Zutritt des Lichtes geschützt auf einem Filter mit reinem Wasser ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in einem schwarzen Glas aufbewahrt wird. Das so erhaltene Präparat enthält aber stets von den beiden ursprünglichen Salzen, wesshalb es zweckmässiger ist, reines Quecksilberoxydul mit verdünnter Essigsäure in einem Glaskolben zu erhitzen, das Gemische heiss zu filtriren und den Rückstand auf dem Filter so oft mit kochender verdünnter Essigsäure zu behandeln, bis sich beim Erkalten des Filtrates Nichts mehr ausscheidet. Der aus dem Filtrat abgeschiedene Körper ist das Präparat, das zwischen Fliesspapier eingeschlagen, gepresst und getrocknet wird.

Das essigsaure Quecksilberoxydul ist eine blättrig krystallinische, weisse, seidenglänzende Masse, die zwar luft-, aber nicht lichtbeständig ist, widrig metallisch schmeckt und sich in der 333fachen Menge kalten Wassers, etwas mehr in kochendem Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure löst und sich vollständig in der Hitze verflüchtigt.

Essigsaures Quecksilberoxyd.

Dieses jetzt gänzlich obsolete Heilmittel wird am zweckmässigsten durch Lösen von höchst fein zerriebenem Quecksilberoxyd in concentrirter Essigsäure bei gelinder Digestionswärme und freiwilliges Verdampfen der hellen Lösung erhalten, krystallisirt in der Borsäure ähnlichen Blättchen, löst sich leicht in Wasser, verliert an der Luft Essigsäure und enthält gewöhnlich etwas Oxydulsalz beigemischt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0584-5

Neutrales essigsaures Bleioxyd.

Plumbum oxydatum aceticum . PbO $\overline{A}$.

Dieses gewöhnlich auch Bleizucker, *Saccharum Saturni*, benannte Salz ist ein Erzeugniss chemischer Fabriken und die Oestreich. wie die Preuss. Pharmakopöe haben das Fabrikpräparat als *Plumbum aceticum crudum* aufgenommen.

Man verfährt in den Fabriken auf doppelte Weise, indem man entweder Blei oder Bleioxyd mit Essig behandelt. In beiden Fällen wird gewöhnlicher Essig oder Holzessig verwendet, die jedoch zuvor durch Destillation gereinigt werden, um die fremden Stoffe zu entfernen. Bei der Anwendung von Bleioxyd wird dieses mit derjenigen Menge Essigs, die davon neutralisirt werden kann, übergossen, wobei eine solche Wärmeentwicklung stattfindet, dass sich das Oxyd fast gänzlich löst; die vollständige Lösung wird durch künstliche Erwärmung unterstützt und dann die Salzlauge der Krystallisation überlassen; die Mutterlauge giebt nach dem Verdampfen beim Abkühlen nochmals Bleizucker, der aber durch Umkrystallisiren gereinigt wird (die letzte Mutterlauge endlich wird durch kohlensaures Natron gefällt und das hierbei entstehende kohlensaure Bleioxyd entweder für sich als Bleiweiss oder nach dem Glühen als Bleioxyd, das essigsaure Natron aber auf Essigsäure benutzt). Bei der Verarbeitung von metallischem Blei wird dieses fürerst auf eine schickliche Weise in dünne Blättchen gebracht (indem man es schmelzend löffelweise in einen in rotirende Bewegung versetzten kupfernen Kessel giesst) und dann in Thonschüsseln so weit mit Essig übergossen, dass das lamellirte Blei zur Hälfte davon bedeckt ist; durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes wird das Blei in Oxyd verwandelt, das sich mit der Säure des Essigs verbindet und durch öfteres Abgiessen der Flüssigkeit und Umwenden des Bleies die Oxydation und Lösung desselben befördert; die gesättigte Flüssigkeit wird endlich zur Absetzung der Bleitheile der Ruhe überlassen, dann hell abgelassen und bevor sie zur Krystallisation gebracht wird, mit so viel Essig vermischt, dass sie schwach sauer reagirt (weil sich hier, wie auch, wenn Essig nicht in hinreichender Menge vorhanden, bei der Lösung des Bleioxydes stets ein lösliches basisches Salz bildet); die Mutterlauge wird wie zuvor weiter ausgebeutet. Der bei der Bleizuckerfabrikation unlöslich bleibende Theil des Bleioxydes oder des metallischen Bleis wird endlich, da er silberhaltig ist, auf Silber bearbeitet.

Der Bleizucker der Fabriken besteht aus meist zusammenhängenden, farblosen oder gelblich weissen, glänzenden, halbdurchsichtigen oder oberflächlich verwitterten Krystallen, die zwar in der doppelten Menge Wassers löslich sind, aber meist wegen sattgefundenen Säureverlustes und Bildung eines sehr basischen, zum Theil kohlensauren Salzes einen geringen Rückstand geben. Nur die Preuss. Pharmakopöe verlangt bei dem aus dem Handel bezogenen Bleizucker die Abwesenheit von Kupfer (sonst vergl. unten).

Als *Plumbum aceticum depuratum* wird von der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe ein aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirter Bleizucker aufgeführt. Man soll nach der ersteren sechs Unzen rohen essigsauren Bleioxydes in zwölf Unzen warmen destillirten Wassers auflösen, dann eine halbe Unze reinen Essigs zusetzen, die Flüssigkeit filtriren und in Krystalle verwandeln (durch theilweises Verdampfen), diese aber abspülen, trocknen und in einem verschlossenen Gefäss aufbewahren. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet: zwölf Unzen rohen essigsauren Blei-

oxydes in achtzehn Unzen warmen destillirten Wassers aufzulösen, eine Drachme reinen concentrirten Essigs zuzusetzen, die Flüssigkeit zu filtriren und ruhig hinzustellen, die gebildeten Krystalle heraus zu nehmen und die Mutterlauge unter Zusatz von etwas concentrirten Essigs so oft theilweise zu verdampfen, als sie noch farblose Krystalle giebt, die in gut verschlossenen Gläsern an einem dunklen Ort aufbewahrt werden sollen.

Das essigsaure Bleioxyd krystallisirt mit 3 Anth. Wassers beim langsamen Abkühlen seiner concentrirten Lösung in grossen geraden rhomboidischen Säulen, beim raschen Abkühlen in Nadeln; die Krystalle sind farblos, durchsichtig und glänzend und entlassen das Krystallwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur oberflächlich, aber beim Erhitzen, im luftleeren Raum oder neben Schwefelsäure unter einer Decke stehend gänzlich und lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wassers und in der 8fachen Menge Weingeists. Der Bleizucker hat einen widerlich süssen und zusammenziehenden Geschmack, wirkt giftig, zieht an der Luft unter Verlust von etwas Essigsäure Ammoniak und Kohlensäure an, ist dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich und wird in seiner wässerigen Lösung durch Kohlensäuregas theilweise in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, obgleich dieses wiederum in verdünnter Essigsäure löslich ist.

Bei der Prüfung des zum medicinischen Gebrauch zu verwendenden Bleizuckers hat man darauf zu sehen, dass er die angegebenen Eigenschaften besitzt und seine wässerige Lösung mit überschüssigem Ammoniak vermischt einen weissen oder schwach gelblichen, aber keinen bräunlichen (von Eisenoxyd) Niederschlag giebt und dass die überstehende Flüssigkeit farblos, aber nicht bläulich (durch Kupferoxyd) ist.

Das essigsaure Bleioxyd dient als innerliches, besonders aber als äusserliches Heilmittel, zur Darstellung des *Liquor Plumbi acetici*, von der Oestreich. Pharmakopöe als *Plumbum aceticum solutum* (zwei Unzen gereinigten essigsauren Bleioxyds in zwölf Unzen destillirten Wassers gelöst), verschiedener anderer Bleipräparate, der Essigsäure und des Essigäthers, als Reagens und Fällungsmittel für Schwefelsäure, verschiedene Pflanzensäuren und andere Stoffe, als Erkennungsmittel für Schwefelwasserstoff u. s. w. und hat eine sehr verbreitete technische Anwendung, namentlich bei der Färberei und Druckerei, beim Firnisssieden u. s. w.

Basisches essigsaures Bleioxyd.

Plumbum oxydatum subaceticum.

Das Bleioxyd verbindet sich nach drei Verhältnissen mit Essigsäure zu basischen Salzen; $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleioxyd ($PbO, \frac{2}{3}\,\overline{A}$ oder $3\,PbO, 2\,\overline{A}$) bildet sich, wenn Bleizucker bei gelindem Feuer so lange geschmolzen wird, bis die Masse von selbst wieder erstarrt; aus der wässerigen, bis zur Syrupsdicke verdampften Lösung dieser Masse krystallisirt die basische Verbindung in perlmutterglänzenden, luftbeständigen, alkalisch reagi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0586-6

renden, in Wasser und Weingeist löslichen Prismen. $^1/_3$ essigsaures Bleioxyd (PbO, $^1/_3$ $\overline{A}$ oder 3 PbO, $\overline{A}$) scheidet sich aus einem Gemische einer kalt gesättigten Bleizuckerlösung und ihrem Fünftheil Volumen Ammoniakflüssigkeit beim längeren Stehen in seidenglänzenden, feinen, alkalisch reagirendem, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Nadeln aus. $^1/_6$ essigsaures Bleioxyd (PbO, $^1/_6$ $\overline{A}$ oder 6 PbO, $\overline{A}$) bildet sich durch Digestion des vorigen mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, ist nur wenig in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in glänzenden federförmigen Nadeln. Mit einander gemischt entstehen diese basischen Salze auch bei der Digestion der Bleizuckerlösung mit Bleioxyd. Die letztere Verbindung ist ein Bestandtheil des nach der ältesten Methode bereiteten Bleiweisses (nemlich durch Einwirkung von Essig auf metallisches Blei in verschlossenen Gefässen); die beiden ersteren hingegen finden sich im:

Bleiessig oder Bleiextract, *Acetum s. Extractum Saturni*, welcher in der Oestreich. Pharmakopöe als *Plumbum aceticum basicum solutum*, in der Preuss. Pharmakopöe als *Liquor Plumbi hydrico-acetici* aufgenommen ist.

Nach ersterer soll man sechs Unzen gereinigten essigsauren Bleioxyds in zwei Pfund destillirten Wassers lösen und die Flüssigkeit mit drei Unzen gepulverten Bleioxyds in einem verschlossenen Glas unter öfterem Umschütteln so lange stehen lassen, bis der Bodensatz vollkommen weiss erscheint; die filtrirte Flüssigkeit wird in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt. Die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe lautet: man soll sechs Unzen gereinigten essigsauren Bleioxyds mit zwei Unzen vorher geglühter und gepulverter Bleiglätte zu einem gleichmässigen Pulver zerrieben in einem davon angefüllt werdenden Glasgefäss mit zwanzig Unzen destillirten Wassers übergiessen und das verschlossene Gefäss unter öfterem Umschütteln so lange stehen lassen, bis der Bodensatz weiss geworden ist und sich fast vollständig gelöst hat, worauf die Flüssigkeit filtrirt und vorsichtig aufbewahrt wird. Diese letztere Vorschrift zeichnet sich dadurch gegen die der Oestreich. Pharmakopöe aus, dass dabei Bedacht auf den Gehalt des Bleioxyds an kohlensaurem Bleioxyd genommen ist; dieses macht oft bis einige 30% des käuflichen, besonders des nass gemahlenen Bleioxyds aus und ist in der Bleizuckerlösung nicht löslich, wodurch das flüssige Präparat weit ärmer, als beabsichtigt, an Bleioxyd ausfallen muss. Diese Kohlensäure lässt sich aber durch Dunkelrothglühen der Bleiglätte vollständig austreiben, so dass nun reines Bleioxyd zur Einwirkung auf Bleizuckerlösung kommt. Das Glühen desselben geschieht am zweckmässigsten auf einer Eisenplatte, die über Flammenfeuer bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird; das darauf ausgebreitete fein gepulverte Bleioxyd wird mit einem eisernen Spatel fleissig umgerührt, wobei es nicht zum Schmelzen kommt, was beim Glühen in einem Tiegel kaum zu vermeiden ist, und dann, wenn eine Probe mit concentrirter Salpetersäure kein Aufbrausen mehr zeigt, also keine Kohlensäure mehr vorhanden, sogleich zur Vermengung mit dem Bleizucker u. s. w. verwendet.

Der Bleiessig soll eine klare farblose Flüssigkeit (nach der

Preuss. Pharmakopöe von 1,235 bis 1,24 spec. Gew.) sein, Curcumäpapier stark rothbraun färben, auf Zusatz von Arabischgummischleim gerinnen und kein Kupfer enthalten, das in der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit durch die Blaufärbung derselben über dem Niederschlag erkannt wird.

Man benutzt den Bleiessig nur äusserlich, und zwar meist verdünnt — wie in der *Aqua plumbica s. saturnina*, Bleiwasser, die nach den beiden in Berücksichtigung gezogenen Pharmakopöen durch Vermischen von zwei Drachmen Bleiessigs und einem Pfund destillirten Wassers dargestellt wird, und in der *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*, Goulard'sches Wasser, welche ebenfalls nach beiden Pharmakopöen aus zwei Drachmen Bleiessigs, einem Pfund gemeinen Wassers und einer Unze rectificirten Weingeists zusammengesetzt wird — oder mit fettigen Körpern vermischt als *Unguentum s. Ceratum plumbicum s. saturninum*, Bleisalbe, wofür die Preuss. Pharmakopöe vorschreibt, in ein geschmolzenes Gemische von zehn Unzen weissen Wachses und sechsundzwanzig Unzen Provencer-Olivenöles nach dem halben Erkalten drei Unzen Bleiessigs allmälig und unter stetem Umrühren bis zum Erkalten einzumischen. Diese Salbe hat die Eigenschaft, nach und nach gelb zu werden, was man als einen Fehler betrachten wollte und desshalb zur Abhülfe die verschiedenartigsten Vorschläge machte, ohne zu bedenken, dass durch derartige Abänderungen die normale Beschaffenheit leiden muss. Es liegt dieses Gelbwerden in der Bildung von fettsaurem Bleioxyd und will man dieses nicht haben, nun so mag man vorschreiben, die Salbe bei der Verordnung stets frisch zu bereiten; aber ein ganz anderes Heilmittel zu substituiren, wie die Oestreich. Pharmakopöe in ihrem *Unguentum Plumbi acetici* (in ein geschmolzenes und wieder halb erkaltetes Gemische aus einem Pfund Schweineschmalzes und vier Pfund weissen Wachses eine Lösung von zwei Drachmen gereinigten essigsauren Bleioxyds in sechs Drachmen destillirten Wassers unter Umrühren einzumischen) thut, ist durchaus verwerflich. Der Bleiessig wird ferner zur Bereitung von Bleipflaster auf nassem Weg und zur Abscheidung mancher Pflanzensubstanzen benutzt.

Essigsaures Zinkoxyd ($ZnO, \overline{A}, 3HO$) wird am besten, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe in der Vorschrift zum Cyanzink angiebt, durch Sättigen des reinen concentrirten Essigs mit frisch niedergeschlagenem, noch feuchtem kohlensaurem Zinkoxydhydrat dargestellt; es krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in weissen, glänzenden, biegsamen Blättchen und Tafeln, die herb metallisch schmecken, sich leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen endlich reines Zinkoxyd hinterlassen müssen. Man verwendet es mitunter wie den Zinkvitriol als Heilmittel; auch macht es einen Bestandtheil der aus Bleizucker und Zinkvitriol ($PbO, \overline{A} + ZnO, SO_3 + xAq = ZnO, \overline{A} + PbO, SO_3 + xAq$) bereiteten Augenwässer aus und dient, wie erwähnt, zur Bereitung von Cyanzink.

Essigsaures Kadmiumoxyd ($CdO, \overline{A}$) ist ein Bestandtheil derjenigen Augenwässer, die aus schwefelsaurem Kadmiumoxyd und Bleizucker ($PbO, \overline{A} + CdO, SO_3 + xAq. = CdO, \overline{A} + PbO, SO_3 + xAq$) bereitet werden.

Essigsaures Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum aceticum . $CuO, \overline{A}, HO$.

Dieses in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommene Salz ist ein Erzeugniss der Fabriken.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0588-8
DFG

Daselbst wird es entweder durch Lösen des basischen Salzes, des Grünspans, in concentrirtem Essig oder auf dem Wege der wechselseitigen Affinität aus schwefelsaurem Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd, zweckmässiger essigsaurem Kalk ($CuO, SO_3 + PbO$ oder $CaO, \bar{A} + Aq. = CaO$ oder $PbO, SO_3 + CuO, \bar{A} + xAq.$) gebildet und durch theilweises Verdampfen der hellen Laugen krystallisirt erhalten. Beim Bezug hat man darauf zu sehen, dass es kein basisches, in Wasser unlösliches Salz und, in Folge der einen Bereitungsweise, kein schwefelsaures Bleioxyd, das in der Lauge des Kupfersalzes etwas löslich ist, enthält, also mit Chlorbaryum keine Trübung giebt und sich in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit vollständig zu einer lasurblauen Flüssigkeit löst.

Das essigsaure Kupferoxyd krystallisirt in dunkelgrünen schiefen rhomboidischen Säulen (aus einer sauren Lösung bei — 8° in blauen, geschobenen, vierseitigen Prismen mit 4 Antheilen Wassers), wird an der Luft nach und nach undurchsichtig und dunkler grün, beschlägt mit einem hellgrünen Pulver, verbrennt an der Luft erhitzt mit lebhaft grüner Farbe, hat einen herben, widerlich metallischen Geschmack, löst sich in $13\frac{1}{3}$ Theilen kalten und 5 Theilen kochenden Wassers und ist auch in Weingeist löslich.

Man benutzt das essigsaure Kupferoxyd für sich nur selten, häufiger als Zusatz für Salben, zum Augenstein u. s. w., auch nicht mehr wie früher zur Bereitung des Essigsäurehydrates; häufiger wird es bei der Malerei und Färberei verwendet.

Basisches essigsaures Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum subaceticum . $3\,CuO, \bar{A}, 6\,HO$.

Dieses mehr unter dem Namen Grünspan, *Aerugo*, bekannte und in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommene Salz ist das Präparat besonderer Fabriken.

Man lässt zuvor mit Essig befeuchtete und stark erhitzt gewesene Kupferplatten mit Weintrestern oder auch mit in Essig getränkten wollenen Tüchern geschichtet an der Luft 5 bis 6 Wochen stehen. Durch den Einfluss des fertig gebildeten oder des aus den (noch Weingeist und Zucker enthaltenden) Trestern sich bildenden Essigs wird das Kupfer bestimmt, sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Oxyd zu verbinden, das im Ueberschuss mit der vorhandenen Essigsäure Grünspan bildet, der nach jener Zeit die Kupferplatten fest bedeckt. Dieser wird nun mit Wasser befeuchtet und nach dem Aufweichen mit einem stumpfen Instrument abgekratzt, mit Essig zu einem gleichmässigen Teig angemacht und dieser ausgepresst oder in Formen gedrückt und getrocknet, während die gereinigten Kupferplatten einer neuen Grünspanbildung unterworfen werden, bis sie fast vollständig corrodirt sind.

Der Grünspan kommt in blauen, blaugrünen bis grünen, harten, zähen, schwer zerreiblichen Stücken von erdig-blättrigem Bruch in den Handel, lässt sich in kaltem Wasser zu einem feinen, etwas schlüpfrigen, aus kleinen Krystallnadeln bestehenden Brei zertheilen, schmeckt schwach metallisch nach Kupferoxyd, löst sich vollständig in Essig, aber nur wenig in Wasser und zerfällt

beim Kochen damit in das lösliche neutrale und das ebenfalls lösliche $^2/_3$ essigsaure Kupferoxyd ($CuO, ^2/_3 \overline{A}$ oder $3CuO, 2\overline{A}$) und in das unlösliche $^1/_3$ essigsaure Kupferoxyd ($CuO, ^1/_3 \overline{A}$), das hellgrün ist und beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter weiterem, aber nicht gänzlichem Verlust von Essigsäure leberbraun, beim Trocknen aber schwarz wird.

Zufolge seiner Bereitungsweise ist der Grünspan nicht selten mit Ueberbleibseln der Trestern und wegen der Einwirkung der Kohlensäure mit kohlensaurem Kupferoxyd vermengt; beim Lösen in verdünnter Essigsäure darf er aber nicht zu stark aufbrausen und nicht zu viel Pflanzenreste hinterlassen und die geklärte Lösung muss mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit vermischt eine lasurblaue Lösung geben, aus der sich nichts absetzen darf.

Die Anwendung des Grünspans in der Pharmacie ist jetzt noch geringer als die des neutralen Salzes; technisch dagegen wird er noch häufig bei der Oelmalerei und Lackirkunst, in der Hutmacherei, Färberei und Kattundruckerei benutzt und er ist desshalb kein unbedeutender Industriezweig und Handelsartikel der südlicheren weinbautreibenden Länder.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd von wechselnder Zusammensetzung ist die so ausgezeichnet schöne, aber auch so gefährliche Malerfarbe, das Schweinfurter Grün, welches durch Kochen von Grünspan mit Arsenigsäure und Wasser erhalten wird. Vermischt man hingegen die siedende Lösung des neutralen essigsauren Kupferoxydes mit Arsenigsäure, so erhält man nach der Menge derselben verschiedene, aber ebenfalls sehr gefährliche Malerfarben, die als Mitisgrün, Neugrün, Kaisergrün, Wiener-, Neuwieder-, Kirchberger Grün u. s. w. im Handel kommen.

Essigsaures Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum aceticum . $FeO, \overline{A}$.

Dieses Salz lässt sich durch Einwirkung von mässig concentrirter Essigsäure auf Schwefeleisen ($FeS + \overline{A}, HO + x\,Aq = FeO, \overline{A} + SH + x\,Aq$), zweckmässiger durch wechselseitige Affinität aus schwefelsaurem Eisenoxydul und essigsaurem Bleioxyd ($FeO, SO_3 + PbO, \overline{A} + x\,Aq) = PbO, SO_3 + FeO, \overline{A} + x\,Aq$) darstellen; die in dem einen oder anderen Falle erhaltene Lösung ist beim Abschluss der Luft (weil diese in Folge von Sauerstoffabgabe ein basisches Oxydsalz bilden würde) zu filtriren und zur Krystallisation zu verdunsten; das Salz krystallisirt in blassgrünen, leicht in Wasser löslichen Nadeln.

Das unreinere Salz, wie es durch Lösen von Eisen in Essig erhalten wird, stellt mit Quittengeist oder Zimmtwasser vermischt die *Tinctura Martis adstringens*, ein reineres Salz in Weingeist gelöst die *Tinctura Acetatis ferri* der Dubliner und Edinburger Pharmakopöe (erhalten durch Digestion von 2 Theilen essigsauren Kalis und 1 Theil schwefelsauren Eisenoxyduls mit 26 Theilen Weingeists) dar. Das in Holzessig gelöste Eisenoxydul ist die Schwarzbeize, Eisenbeize oder Eisenbrühe, welche in der Färberei und Kattundruckerei, zum Schwärzen des Holzes, Leders und Filzes und zur Conservirung des Holzes benutzt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0590-2

Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum aceticum . $Fe_2 O_3, 3 \overline{A} + x Aq$.

Dieses Salz kennt man nicht in fester Form; seine wässerige Lösung ist von der Oesterreich. Pharmakopöe als *Ferrum oxydatum aceticum solutum* oder *Liquor Ferri acetici*, wie sie auch von der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt wird, aufgenommen.

Beide Pharmakopöen geben im Wesentlichen dieselbe Vorschrift für die essigsaure Eisenoxydflüssigkeit. Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man nemlich sechs Unzen Eisenchloridlösung mit sechs Pfund destillirten Wassers durch plötzliches Zugiessen und Umrühren von zehn Unzen Ammoniakflüssigkeit oder soviel zur alkalischen Reaction nöthig ist, fällen, den Niederschlag auf Leinwand sammeln, ihn hier gut auswaschen und zuerst gelinde auspressen, dann aber so oft zwischen Fliesspapier drücken, als dieses noch feucht wird, die nun etwa vier bis vier und eine halbe Unze betragende Masse sogleich in eine Flasche bringen und sie mit sieben Unzen concentrirten Essigs übergiessen, damit von Zeit zu Zeit umschütteln, bis nur noch eine geringe Menge des Eisenoxydes ungelöst ist, und die Flüssigkeit endlich durch Leinwand seihen und in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahren. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, in sechs Unzen concentrirten Essigs ohne Erwärmung soviel frisch bereiteten, ausgepressten und noch feuchten Eisenoxydhydrates zu lösen, dass davon etwas ungelöst bleibt, und die filtrirte Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren. Die letztere Vorschrift ist desshalb so kurz gefasst, weil das officinelle feuchte Eisenoxydhydrat analog dem obigen Verfahren aus Eisenchloridlösung gefällt wird; die Preuss. Pharmakopöe hätte diesen Theil der Operation recht gut weglassen können, da sie ihn für das breiige Eisenoxydhydrat ebenfalls aufgeführt hat. Da nun am betreffenden Ort die Entstehung des Eisenoxydhydrates erklärt worden, so ist hier nichts darüber anzuführen und nur für die Lösung desselben zu bemerken, dass sie in Folge der Affinität des basischen Oxydes zu der Säure stattfindet, dass sie aber desshalb bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muss, weil in der Wärme die Bildung eines basischen unlöslichen Salzes stattfindet, was besonders bei der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe beachtet werden muss, da diese kein Verhältniss zwischen dem concentrirten Essig und dem zu lösenden Eisenoxydhydrat angiebt, bei der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe hingegen ein solches in Betreff der bestimmten Quantität der zu fällenden Eisenchloridlösung und des zur Lösung des Oxydes vorgeschriebenen Menge concentrirten Essigs stattfindet. Es wird desshalb auch bei Befolgung der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe ein viel gleichmässigeres Präparat erzielt, als nach der der Oestreich. Pharmakopöe, wo der unbestimmte Wassergehalt des Oxydschlammes einen wesentlichen Einfluss auf den Concentrationszustand des flüssigen Präparates ausüben muss. Es würde eine stets gleich concentrirte Flüssigkeit erhalten werden, wenn man trocknes Eisenoxydhydrat in Essigsäure lösen könnte; dieses ist aber nicht der Fall und so ist unter den gegebenen Verhältnissen nur dann ein stets gleichmässiges Präparat darzustellen, wenn die Quantität des Eisens von vorn herein bestimmt, dieses in Königswasser gelöst und volltändig in Chlorid verwandelt, die gehörig verdünnte Lösung durch Ammoniakflüssigkeit zersetzt, der Niederschlag ausgewaschen und ausgepresst und seine Lösung in etwas stärkerer Essigsäure bis zu einem bestimmten Gewicht mit Wasser verdünnt wird.

Die essigsaure Eisenoxydflüssigkeit ist rothbraun, in Masse undurchsichtig

und soll nach der Preuss. Pharmakopöe von 1,140 bis 1,145 spec. Gewicht sein und 8% Eisens oder 11,43% oxydirten Eisens enthalten (hier muss ein Irrthum walten, denn im Fall der Gehalt an metallischem Eisen richtig angegeben ist, so muss der des oxydirten Eisens 10,29% betragen, denn 28 oder 1 Anth. Eisens zu 36 oder 1 Anth. Eisenoxydes ($FeO_{1,5}$) = 8 : 10,29). Bei der Prüfung hat man zu sehen, ob noch Ammoniak vorhanden, was leicht dadurch erkannt wird, dass die etwas eingedampfte Flüssigkeit mit Kalilauge vermischt ammoniakalische Dämpfe ausgiebt; auf metallische Verunreinigungen prüft man den beim Eindampfen und Glühen an der Luft bleibenden rothbraunen Rückstand wie Eisenoxyd, aus dem er allein bestehen muss.

Man verwendet die essigsaure Eisenoxydlösung pharmaceutisch nur zur Bereitung der *Tinctura Ferri acetici aetherea* oder *Tinctura Martis Klaprothii*, die nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gleichlautend durch Mischen von neun Unzen essigsaurer Eisenoxydlösung, zwei Unzen höchst rectificirten Weingeists und einer Unze Essigäthers bereitet wird und nach letzterer Pharmakopöe ein spec. Gewicht von 1,065 bis 1,070 haben soll, und von *Ferrum hydrico-aceticum in Aqua* oder *Liquor Ferri oxydati hydrico-acetici*, welches in der Hauptsignatur ganz unsinnig benannte Präparat nach der Preuss. Pharmakopöe auf die Weise bereitet wird, dass man zwei Theile Eisenoxydhydratschlamms (vergl. S. 414.) mit einem Theil essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit bei jedesmaliger Verordnung innigst vermischt. Das erste Präparat ist eins der beliebtesten Eisenmittel und das letztere soll bei Vergiftungen mit arsenigsauren Salzen, wo der reine Eisenoxydhydratschlamm sich nicht wirksam zeigt, als Gegengift verwendet werden. In einem unreinen Zustand, durch Anwendung von Holzessig bei der Bereitung, wird die essigsaure Eisenoxydlösung technisch wie das Oxydulsalz verwendet.

Essigsaure Thonerde ($Al_2O_3, 3\,\overline{A}$) wird in Wasser gelöst rein durch Neutralisiren von concentrirtem Essig mit feuchter Thonerde, mit schwefelsauren oder essigsauren Alkalien vermischt durch Zersetzung irgend eines Thonerdealauns mit essigsaurem Bleioxyd erhalten und dient in ersterer Beschaffenheit als Reagens auf Kalisalze, in letzterer als sog. Thonbeize, Gelbbeize oder Rothbeize in der Baumwollenfärberei und Kattundruckerei.

Essigsaurer Baryt ($BaO, \overline{A}, HO$) wird durch Neutralisiren des concentrirten Essigs mit Schwefelbaryum ($\overline{A} + BaS + HO + xAq = BaO, \overline{A} + SH + xAq$) oder reiner mit kohlensaurem Baryt erhalten; beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit zur Syrupsdicke und Stehenlassen an einem mässig warmen Ort krystallisirt er in weissen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, rhomboidischen, unregelmässig sechsseitigen Säulen, die ohne Veränderung der Form an der Luft verwittern; er reagirt alkalisch, hat einen unangenehm scharfen und stechenden Geschmack und löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist. Man benutzt ihn nur in der analytischen Chemie als Erkennungs- und Scheidungsmittel für Schwefelsäure in solchen Fällen, wo andere Barytsalze unpassend sind.

Essigsaurer Kalk ($CaO, \overline{A}$) krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln und Säulen und ist in Wasser und Weingeist löslich; der unreinere, wie er durch Sättigen von gewöhnlichem oder Holz-Essig mit Kreide oder Kalkhydrat erhalten wird, dient zur Darstellung von anderen essigsauren Salzen und Essigsäure selbst und auch häufig in der Baumwollenfärberei und Kattundruckerei statt des Bleizuckers zur Darstellung von Beizen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0592-3

Essigsaures Natron.

Natrum aceticum . $NaO, \bar{A}, 6\,HO$.

Dieses Salz wird häufig fabrikmässig bereitet und die Oestreich. Pharmakopöe verordnet auch nur ein derartiges Präparat für den Arzneischatz, während die Preuss. Pharmakopöe die Bereitung desselben vorschreibt.

Man soll dreissig Pfund rohen farblosen Essigs mit vier Pfund rohen kohlensauren Natrons oder soviel nöthig ist (in kleineren Quantitäten) vermischen, bis das Natron etwas vorwaltet (also die Flüssigkeit das Curcumäpapier schwach braun färbt), dann bis zum Krystallisationspunkt eindampfen und die (heiss) filtrirte Lauge der Krystallisation überlassen; die Mutterlauge wird so oft eingedampft und abgekühlt, als sie noch wenig gefärbte Krystalle giebt, dann aber zur Trockne verdunstet, der Rückstand geschmolzen und durch Auflösen in kochendem Wasser und nochmalige Krystallisation zu Gute gemacht. Sämmtliche Krystalle sollen aber durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, abgewaschen, getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefäss aufbewahrt werden. Es lässt sich gegen die Operationsweise und gegen die Anordnung der Darstellung in den pharmaceutischen Laboratorien Nichts einwenden, aber der Apotheker wird billiger und schneller zu demselben Ziel kommen, wenn er das essigsaure Natron der Fabriken nöthigen Falles umkrystallisirt; die fabrikmässige Gewinnung desselben ist gelegentlich bei der Darstellung der Essigsäure angegeben. Da in den Fabriken aber auch essigsaures Natron bei der Darstellung von Bleiweiss aus Bleizucker und kohlensaurem Natron ($PbO, \bar{A} + NaO, CO_2 = NaO, \bar{A} + PbO, CO_2$) gewonnen wird, so muss ein käufliches Salz mittels Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft und — wenn dieses Metall vorhanden — die Lösung vor der Krystallisation so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden, bis sie kräftig danach riecht; man überlässt sie dann der Ruhe und bringt das heisse Filtrat auf gewöhnliche Weise zur Krystallisation.

Die Prüfung des essigsauren Natrons ist zu versuchen: auf schwefelsaures Natron durch Chlorbaryum, auf kohlensaures Natron durch Curcumäpapier, auf unterschwefligsaures Natron und Chlornatrium durch salpetersaures Silberoxyd (das bei Gegenwart des ersteren einen selbst im Dunkeln schwarz werdenden Niederschlag giebt), auf ameisensaures Natron in der schwach angesäuerten und erhitzten Lösung ebenfalls durch salpetersaures Silberoxyd an der stattfindenden Reduction, auf Eisen durch Kaliumeisencyanür, auf Kupfer, Zinn oder Blei durch Schwefelwasserstoff und auf essigsaures Kali durch dessen Zerfliesslichkeit an der Luft und, wie auf andere Kalisalze, in der concentrirten Lösung durch Weinsteinsäure oder Platinchlorid. Farbige und empyreumatische Beimengungen geben sich den betreffenden Sinnen kund. Die Oestreich. Pharmakopöe verlangt nur von dem Fabrikpräparat, und die Preuss. von dem selbstverfertigten, dass es so viel als möglich frei von fremden Salzen sei, also keine absolute Reinheit. — Endlich muss man die Aufmerksamkeit auf den Gehalt an Krystallwasser richten, da bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung das Salz um die Hälfte reicher mit Wasser krystallisirt.

Das essigsaure Natron krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, meist aber in undeutlich ausgebildeten, langen gestreiften Spiessen und Säulen, die an der Luft verwittern und beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzen; es schmilzt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0593-9

nach der Entfernung desselben unzersetzt bei schwacher Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer nach allen Richtungen hin zerspringenden Masse. Das Salz hat einen angenehm kühlenden, salzigen Geschmack und löst sich in 3 Theilen kalten und dem gleichen Gewicht kochenden Wassers, auch in 20 Theilen höchst rectificirten Weingeists.

Man benutzt das essigsaure Natron als innerliches Heilmittel, besonders aber zur Darstellung von Essigsäure und technisch für die Darstellung der Rothbeize (essigsauren Thonerde), wesshalb es auch Rothsalz genannt wird.

Essigsaures Kali.

Kali aceticum . KO, $\bar{A}$.

Das essigsaure Kali, früherhin als *Terra foliata Tartari* im Gebrauch, ist nach der Preuss. Pharmakopöe auf folgende Weise darzustellen:

Sechs Unzen reinen kohlensauren Kalis werden mit sechszehn Unzen oder der hinreichenden Menge concentrirten Essigs gesättigt; die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad in einem Porzellangefäss erwärmt, dann filtrirt und bei 50 bis 60° unter Umrühren zur Trockne verdunstet; die noch warme Salzmasse ist in ein gut zu verschliessendes Gefäss zu bringen. Zur Erleichterung und Beschleunigung der Arbeit giebt man abwechselnd kleinere Portionen von der Pottasche und dem Essig in das Gefäss, bis die vorgeschriebenen Gewichtsmassen verbraucht sind; nun beginnt man erst mit der Prüfung auf den Neutralitätszustand und setzt, wenn Curcumäpapier noch braun gefärbt wird (rothes Lackmuspapier eignet sich weniger, da die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure erst bei starkem Vorwalten des Kalis eine Blaufärbung gestattet), in kleinen Quantitäten Essig zu, bis jenes Papier durchaus nicht mehr gebräunt wird. Ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure ist unwesentlich, da diese sich beim Eindampfen der Salzlauge verflüchtigt; ist jedoch diese zu sauer, so setzt man die nöthige Menge kohlensauren Kalis zu. Das Verdampfen der filtrirten Lauge bei den angegebenen Temperaturgraden ist reine Zeitverschwendung und das Präparat wird nie dabei vollkommen trocken ausfallen. Das essigsaure Kali verträgt beinahe Rothglühen, ohne sich zu zersetzen, desshalb kann auch seine Lösung bei einer weit höheren Temperatur als angegeben, also im Sand- oder wenigstens im kochenden Wasserbad ohne Gefahr eingedampft und die trockne Salzmasse längere Zeit zur Entfernung aller Feuchtigkeit dabei erhalten werden. Ferner ist es zweckmässig, das fertige Präparat nur in kleinen, höchstens zwei Unzen fassenden Gläsern aufzubewahren, damit es nicht durch das öftere Oeffnen feucht wird, was bei grossen Standgefässen unvermeidlich ist. Die Anforderung, die in einigen pharmaceutischen Lehrbüchern gemacht wird, das getrocknete essigsaure Kali wegen eines Gehaltes an Kieselerde, die ihm selbst aus dem reinsten kohlensauren Kali (wenn dieses einer Operation in einem Thontiegel ausgesetzt war) zugeführt und beim Eindampfen unlöslich wird, in destillirtem Wasser aufzulösen, zu filtriren und wieder zu verdampfen, wollen wir eben nicht verdammen, doch halten wir sie für unwesentlich, da bei Anwendung des durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter u. s. w. gewonnenen kohlensauren Kalis der Kieselsäuregehalt nur äusserst gering ist. Hingegen bei der Verarbeitung der reinsten gereinigten Pottasche, wie sie durch Aussetzen der gewöhnlich gereinigten Pottasche an einen kühlen feuchten Ort nach einiger Zeit als wässerige concentrirte Lösung erhalten wird, ist doch

noch so viel Kieselerde (an Kali gebunden) vorhanden, dass ein daraus dargestelltes essigsaures Kali beim Lösen in Wasser einen bedeutenden Absatz giebt und desshalb umgearbeitet werden muss, wenn das Präparat den Anforderungen entsprechen soll. Die Vorschriften, denen zu Folge essigsaures Bleioxyd durch Zersetzung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali ($PbO, \bar{A} + KO, CO_2$ oder $SO_3 + x\,Aq = PbO, CO_2$ oder $SO_3 + KO, \bar{A} + x\,Aq$) auf essigsaures Kali bearbeitet werden soll, sind wenigstens in Betracht der Anwendung von schwefelsaurem Kali wegen des entstehenden werthlosen, aber etwas in essigsaurem Kali löslichen schwefelsauren Bleioxyds nicht ökonomisch und nicht praktisch, da das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden muss und dadurch wiederum Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, welche die Essigsäure verdrängt und als schwefelsaures Kali dem Präparat beigemengt bleibt.

Die Prüfung des essigsauren Kalis ist der des essigsauren Natrons analog; es muss sich vollständig in 2 Theilen Wassers und 4 Theilen höchst rectificirten Weingeists lösen, darf nicht farbig sein oder Geruch haben, nicht durch Kaliumeisencyanür, Barytsalze, salpetersaures Silberoxyd (in der verdünnten Lösung, weil aus einer concentrirten essigsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden könnte) und oxalsaures Kali gefällt werden und mit Schwefelwasserstoff keine Färbung geben (essigsaures Kali wirkt auf Zinn etwas lösend, desshalb darf man die Verdampfung seiner Lösung nicht in Gefässen von Zinn vornehmen).

Das essigsaure Kali krystallisirt nur schwierig in verworrenen, langen, dünnen Nadeln und Säulen und stellt durch Eindampfen erhalten ein weisses, aus krystallinischen Schuppen bestehendes Pulver dar; es ist ohne Geruch und von gelinde salzigem, schwach erwärmendem und stechendem Geschmack, vollkommen neutral, sehr leicht zerfliesslich und in 2 Theilen Wassers und 4 Theilen höchst rectificirten Weingeists löslich; in der Hitze schmilzt es ölartig und erstarrt zu einer asbestartig krystallinischen Masse unter Ausdehnung und mehrmaligem eruptionsartigem Durchbrechen des erstarrten Theiles der Masse.

Man verwendet das essigsaure Kali innerlich und zwar wegen seiner Zerfliesslichkeit meist in Lösung. Eine wässerige Lösung aus 1 Theil Salzes und 2 Theilen Wassers, wie sie früher dargestellt wurde, ist als *Liquor Kali acetici* officinell und wird nach der Preuss. Pharmakopöe so bereitet, dass man fünf Unzen reinen kohlensauren Kalis mit dreizehn Unzen oder der nöthigen Menge concentrirten Essigs neutralisirt, die Flüssigkeit erwärmt, durch Papier seiht und das Filtrat mit so viel destillirten Wassers vermischt, dass das Ganze achtzehn Unzen beträgt. Die farblose klare Flüssigkeit soll von 1,175 bis 1,18 spec. Gewicht sein und $33^1/_3$ Procent essigsauren Kalis enthalten. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet für ihr *Kali aceticum solutum* die Neutralisation von einem Pfund reinen kohlensauren Kalis mit der hinreichenden Menge reinen concentrirten Essigs und Verdampfen der Lauge auf ein spec. Gewicht von 1,20. Ferner ist das essigsaure Kali neben Kohlensäure ein Bestandtheil der *Saturatio Kali carbonici cum Aceto* (durch Neutralisiren von kohlensaurem Kali mit der hinreichenden Menge guten Essigs darzustellen) und stellt mit saurem schwefelsaurem Kali vermischt das englische Riechsalz dar, welches Essigsäurehydrat ausdunstet und desshalb als belebendes Riechmittel benutzt wird, aber in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt werden muss.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0595-1

Essigsaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum aceticum . $H_4NO, \overline{A}$ oder $AmO, \overline{A}$.

Dieses Salz wird durch Erhitzung von trocknem essigsaurem Kali mit $^3/_4$ seines Gewichtes Salmiak ($KO, \overline{A} + H_4NCl = KCl + H_4NO, \overline{A}$) als ein weisses, geruchloses, schwach sauer reagirendes, an der Luft Ammoniak verlierendes, leicht in Wasser und Weingeist lösliches Sublimat erhalten.

Die wässrige Lösung dieses Salzes stellt den *Liquor Ammonii s. Ammoniaci acetici* oder *Liquor s. Spiritus Mindereri* dar. Die Preuss. Pharmakopöe giebt dazu die zweckmässigste Vorschrift: man soll zehn Unzen ätzender Ammoniakflüssigkeit mit dreizehn Unzen oder der nöthigen Menge concentrirten Essigs neutralisiren und dann sieben Unzen oder soviel destillirten Wassers zusetzen, dass das spec. Gewicht der Flüssigkeit 1,035 ist. Es ist hierfür zu bemerken, dass man die Ammoniakflüssigkeit in einem Glascylinder oder anderem passenden Gefäss neutralisirt, welches in einem anderen weiten mit kaltem Wasser gefüllten Gefäss befindlich ist, um das Steigen der Temperatur, welches beim Neutralisationsact in der Flüssigkeit stattfinden und einen Verlust von Ammoniak veranlassen würde, zu verhindern. Der concentrirte Essig wird, besonders zuletzt in kleinen Portionen, so lange zugesetzt, als rothes Lackmuspapier noch blau gefärbt wird; tritt diese Farbeänderung nicht mehr ein, so prüft man mit blauem Lackmuspapier und zeigt sich dieses an der Luft im ersten Moment (späterhin wird es stets roth) unverändert, so ist die Neutralisation vollständig; wird es hingegen augenblicklich roth gefärbt, so muss wieder mit etwas Ammoniak nachgeholfen werden. Die Oestreich. Pharmakopöe, welche das Präparat als *Ammonium aceticum solutum concentratum* aufführt, verordnet, dass acht Unzen concentrirten Essigs mit zwei Unzen oder der nöthigen Menge pulverigen trocknen kohlensauren Ammoniaks neutralisirt, die Flüssigkeit bis zur vollständigen Austreibung des Kohlensäuregases an einen warmen Ort gestellt und dann (nach dem Erkalten) mit so viel destillirten Wassers vermischt werden soll, um ein spec. Gewicht von 1,050 zu haben; aus einer Unze dieser essigsauren Ammoniaklösung und vier Unzen destillirten Wassers wird *ex tempore* das *Ammonium aceticum solutum dilutum* oder der *Spiritus Mindereri* gemischt. Bei der Neutralisation des concentrirten Essigs mit kohlensaurem Ammoniak ist keine äussere Abkühlung nothwendig, vielmehr findet hier der Neutralisationsact unter einer solchen Temperaturerniedrigung statt, dass die Wand des Glases mit Thau (durch Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfes), ja nicht selten mit Eis beschlägt. Da hierbei viel Kohlensäure gelöst bleibt, welche von Essigsäure ungebundenes Ammoniak so weit maskiren kann, dass selbst eine saure Reaction eintritt, so muss die Flüssigkeit nach dem Erwärmen und Verjagen des Kohlensäuregases nochmals auf ihren Neutralitätszustand geprüft und nöthigen Falles mit dem einen oder anderen nachgeholfen werden.

Die essigsaure Ammoniakflüssigkeit muss das vorschriftsmässige spec. Gewicht haben, klar, farblos und möglichst neutral sein, sich vollständig verflüchtigen lassen, darf nicht brenzlich riechen oder schmecken und nicht durch Schwefelwasserstoff und Chlorbaryum (durch Metalle oder schwefelsaure Salze) und in der etwas mit Salpetersäure angesäuerten Mischung durch salpetersaures Silberoxyd (Chloride) getrübt oder gefällt werden. Sie wird nur als Heilmittel innerlich benutzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0596-6
DFG

Die Verbindungen des Aethyls.

Das Aethyl ($C_4 H_5$) ist für sich nicht genau bekannt, dagegen hat man die umfassendsten Kenntnisse über sein die Rolle einer Base spielendes Oxyd und über das Oxydhydrat, wovon das erstere den Aether, das andere den Weingeist darstellt, die beide zum Theil als Heilmittel, zum Theil als Lösungsmittel eine wichtige Rolle in der pharmaceutischen Praxis einnehmen.

Aethyloxyd oder Aether.

Aethylum oxydatum . Aether = $C_4 H_5 O$ oder Ae O.

Der Aether, früherhin auch Schwefeläther, *Aether sulphuricus*, benannt, wird häufig in Fabriken dargestellt und die Oestreich. Pharmakopöe hat einen solchen als *Aether crudus* aufgenommen, der von 0,730 spec. Gewicht sein soll.

Als *Aether depuratus* verordnet dieselbe, dass eine beliebige Menge rohen Aethers mit ein wenig Kalilauge, hinreichend zur vollständigen Neutralisation, vermischt, dann die gesammte Flüssigkeit in eine Retorte oder einen Kolben von Glas gegeben, ein Liebig'scher Kühlapparat und eine durch Eis abgekühlte Vorlage angesetzt und aus dem Wasserbad rectificirt, das Destillat (von 0,730 spec. Gewicht) aber in einem sehr gut verschlossenen Glas an einem kühlen Ort aufbewahrt werden soll. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet die Darstellung des Aethers in den pharmaceutischen Laboratorien nach folgender Vorschrift: Man vermische fünf Pfund höchst rectificirten Weingeists sorgfältig mit neun Pfund roher Schwefelsäure und giesse das erkaltete Gemische in eine tubulirte Retorte, die davon zu $^2/_3$ angefüllt und in ein Sandbad eingesetzt wird. Durch den Korkstopfen, welcher die Tubulatur schliesst, setze man eine 2 bis 3 Linien in der Oeffnung weite Glasröhre, welche unter einem rechten Winkel in zwei ungleiche Schenkel gebogen ist; den längeren Schenkel, der mit einem Hahn versehen ist, verbinde man mit dem Gefäss, welches den (zum Nachfliessen bestimmten) Weingeist enthält, den kürzeren Schenkel aber, dessen Oeffnung bis zur Weite einer Linie verengert ist, setze man (mittels des durchbohrten und dicht eingesetzten Korkes) durch die Tubulatur der Retorte so ein, dass er nur wenig in den Inhalt der Retorte eintaucht. An die Retorte setze man eine Vorlage, die mit kaltem Wasser oder Schnee kühl gehalten wird, und die Destillation werde anfangs bei mässigem, dann allmälig stärkerem Feuer eingeleitet, dass das Gemenge anhaltend kocht, indem man allmälig so viel Weingeists nachfliessen lasse, als um was sich das Gemenge in der Retorte vermindert. Die Destillation werde so lange fortgesetzt, bis das Fünffache Weingeists von der angewandten Schwefelsäure verbraucht ist. Statt der tubulirten Retorte könne man auch einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork und mit zwei Glasröhren versehen, anwenden. Von dem erhaltenen Destillat mische man sechs Pfund mit zwei Pfund Wassers, dem etwas Kalkhydrat zugesetzt ist, schüttele das Gemenge tüchtig, trenne den Aether durch Abgiessen und rectificire ihn aus einer hinreichend weiten Retorte bei dem gelindesten Feuer, bis zwei Pfund übergegangen sind oder so lange, als das Destillat das spec. Gewicht von 0,725 zeigt. Was durch die fortgesetzte Destillation noch gewonnen wird, mische mit Wasser und rectificire es wie oben. Das Destillat von dem angegebenen spec. Gewicht verwahre man in kleinen, aufs beste verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort,

Für die Art und Weise, welche bei der Befolgung dieser Methode, die allgemein jetzt im Gebrauch ist und auch in Fabriken in Anwendung kommt, in Ausführung zu bringen ist, muss noch Folgendes bemerkt werden. Die Mischung des Weingeists mit der Schwefelsäure ist in einem bleiernen Gefäss oder irdenem Geschirr mit bleifreier Glasur (nicht wegen Verunreinigung des Gemisches, sondern wegen der Zersetzung der Bleiglasur und dadurch veranlasste Corrodirung des Geschirrs), das in einem weiteren mit Wasser gefüllten Gefäss steht, in der Weise auszuführen, dass man den Weingeist mittels eines Glas- oder Holzstabes in kreisende Bewegung setzt und währenddem die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl zufliessen lässt; das Gemische wird so lange bedeckt erhalten, bis es sich vollkommen abgekühlt hat, und dann mittels eines Trichters durch die Tubulatur in die Retorte gegossen, die bereits in ein Sandbad so eingesetzt ist, dass sie auf einer etwa $^1/_2$ Zoll hohen Schicht Sand ruht und mit einer gleichen bis $^2/_3$ ihres Bauches umgeben und überhaupt so vorgerichtet ist, um ohne Störung ihrer Lage den Kühlapparat oder die Vorlage ansetzen zu können. Eine tubulirte Retorte ist stets dem Kolben vorzuziehen, wo die Dämpfe hoch zu steigen haben und keinen weiten Ausgang vorfinden, wodurch leicht das Zersprengen während des Ganges der Arbeit und hiermit eine Feuersbrunst veranlasst werden kann, wie überhaupt die Aetherbereitung nur in einem feuerfesten Laboratorium ausgeführt werden darf.

Die Materialien zur Bereitung des Aethers brauchen nicht rein zu sein, wenn sie nur gehörig stark sind, d. h. die Schwefelsäure möglichst ein spec. Gewicht von 1,845 und der Weingeist eine Stärke von mindestens 90° Tr. hat. Auch soll es zweckmässiger sein, d. h. eine grössere Menge Aethers von besserer Qualität erhalten werden, wenn die in die Retorte kommende Mischung aus 4 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Weingeists besteht und der während der Destillation zufliessende Weingeist mit $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ Schwefelsäure vermischt ist. Die Verbindung der Retorte mit dem Weingeistgefäss durch eine rechtwinkelig gebogene und ausserhalb mit einem Hahn versehene Glasröhre giebt der ganzen Vorrichtung ein unbequemes und leicht zerbrechliches Gefüge. Viel zweckmässiger ist es, in die Tubulatur der Retorte einen langröhrigen Trichter von Glas oder Blei einzusetzen, von dem der äussere Theil der Röhre so gebogen ist, dass der Trichter selbst unter dem Hahn eines an einem passenden Ort aufgestellten Gefässes für den zum Nachfluss bestimmten Weingeist so mündet, dass man die Stärke des Stromes des ausfliessenden Weingeists noch beurtheilen kann.

Zur Vorbeugung von Feuersgefahr ist es am rathsamsten, für die Destillation des Aethers ein solches Sandbad zu wählen, dessen Feuerung ausserhalb des Arbeitsraumes befindlich ist und überhaupt während der Aetherbereitung in diesem keine andere mit freiem Feuer auszuführende Operation vorzunehmen. Durch zu schlechte Abkühlung des Destillates, noch mehr aber durch Zerbrechen des Apparates oder einer fertigen Aether enthaltenden Flasche kann sich die atmosphärische Luft des Arbeitsraumes, selbst wenn dieser, was jedoch jetzt nur noch selten gebräuchlich, mit einem Rauchfang versehen ist, so mit Aetherdämpfen schwängern, dass eine wahre Knallluft entsteht, die bei Gegenwart eines brennenden oder stark glühenden Körpers und selbst durch das brennende Heizmaterial im Ofen des Sandbades, wenn dessen Feuerungs- und Aschenöffnung oder gar, wie bei Holzkohlenfeuerung gewöhnlich, die Oeffnung der Rauchröhre im Arbeitsraum befindlich ist, entzündet und plötzlich durch den ganzen Raum in glühenden Dampf verwandelt wird, der in Folge seiner hohen Spannung die stärksten Gewölbe zersprengen oder doch wegen seiner Gluth den Arbeiter lebensgefährdend beschädigen kann. Es ist desshalb auch ganz unstatthaft, die Aetherdestillation bei künstlicher Beleuchtung auszuführen; sie muss bei kurzen Tagen zuvor so weit vorbereitet sein, dass man am folgenden Morgen beim Hellwerden damit beginnen kann und sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0598-8

vor Einbruch der Nacht beendigt und aller verfertigter Aether, wenigstens im rohen Zustand an einen sicheren Ort ausserhalb des Arbeitsraumes gebracht ist. Kann dieses nicht bewerkstelligt werden, so muss man die Arbeit rechtzeitig unterbrechen und das fertige Product beseitigen. Ist aber doch durch irgend einen Umstand die Beseitigung des Aethers nicht vorgenommen worden oder der Apparat noch heiss genug, um Aetherdämpfe auszugeben, so muss man zur Beleuchtung des Arbeitsraumes, wenn diese momentan sich nöthig macht, das Licht einer Davy'schen Sicherheitslampe verwenden (wobei wir gelegentlich bemerken wollen, dass in keiner Officin eine solche Leuchtvorrichtung fehlen sollte, um sie da in Anwendung zu bringen, wo Aether, Weingeist und andere leicht verdampfende und brennbare Flüssigkeiten in grösseren Quantitäten aufbewahrt werden und sie durch Lecken oder Zerbrechen der Vorrathsgefässe Gelegenheit zur Bildung von explodirendem Luftgemische geben).

Auf eine vollständige Verdichtung der Aetherdämpfe ist in der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe wenig Rücksicht gelegt. Das Kühlhalten einer unmittelbar an den Hals der Retorte gesetzten Vorlage durch kaltes Wasser oder Eis ist an und für sich schon nicht ganz zweckentsprechend, weil man dann, wo die möglichste Abkühlung erzielt wird (nemlich durch vollständiges Umgeben mit Eis oder steten Aufluss von Wasser auf die mit einem Lappen belegte Vorlage), nicht gehörig den Gang der Destillation beobachten kann, was doch hier von ganz besonderer Wichtigkeit ist; liegt aber die Vorlage nur so weit in Wasser oder Eis, dass man das am Retortenhals Abfliessende genau beurtheilen kann, so findet wieder keine vollständige Verdichtung des Aetherdampfes statt und dieser entweicht um so leichter, als die Vorlage durchaus nicht luftdicht an den Retortenhals gesetzt werden darf, weil sonst durch die entstehende Spannung des eingeschlossenen Dampfes die Retorte zersprengt werden könnte. Da nun aber der Aether auf das Metall der pharmaceutischen Kühlgeräthschaften nicht einwirkt und, wenn er in Folge eines Säuregehaltes doch davon lösen sollte, durch Rectification gereinigt wird, so lässt sich jeder gutwirkende Kühlapparat zur Verdichtung des Aetherdampfes anwenden. Ist der Bau des Sandbadofens oder die Einrichtung des Kühlapparates derartig, dass der Retortenhals nicht in die Oeffnung des Kühlers eingesetzt werden kann, so bewerkstelligt man die Verbindung durch einen gläsernen Vorsatz oder, wenn ein solcher nicht brauchbar ist, durch ein passend gebogenes Bleirohr, dessen eine Ende zum Einsetzen des Retortenhalses entsprechend erweitert ist, das andere Ende aber einige Zoll in die Oeffnung des Kühlers langt (die Fugen werden mittels eines Kittes aus Leinkuchenmehl und Wasser oder durch feucht umgelegte und überschnürte Streifen von Blase luftdicht verschlossen). Der Kühlapparat ist natürlich bei Anwendung von Wasser durch stetigen Wechsel mit frischem gleichmässig kalt zu halten und zur Winterszeit kann er mit Eisstücken oder Schnee gespeist werden. Das Aufsammlungsgefäss für den verdichteten Aether muss von Glas sein und braucht bei gehöriger Kühlhaltung des Apparates nicht in Wasser oder Eis zu liegen, damit man die Stärke des anfliessenden Stromes genau beobachten und danach den Zufluss des Weingeists nach dem Inhalt der Retorte gehörig reguliren kann. Diese Vorlage darf aber nicht luftdicht an das Ausflussrohr des Kühlapparates gesetzt, sondern muss nur so angelegt sein, dass sie dieses überstülpt; durch Ueberlegen eines Stückes Leinwand auf das Kühlrohr und die Oeffnung der Vorlage wird dem Verdunsten vorgebeugt.

Erst nachdem die Retorte in das Sandbad eingesetzt und diese eines Theiles mit dem Kühlapparat luftdicht verbunden, anderen Theiles durch den Trichter in der Tubulatur unter das Ausflussrohr des Weingeists gebracht, die Vorlage aber an das Ausflussrohr des Kühlers gesetzt ist, darf mit der Erhitzung des Sandbades begonnen werden. Im Anfang ist diese Heizung nur schwach und am zweckmässigsten mit Holzkohlen auszuführen, die man in einem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0599-6

Becken bereits entzündet hat und nur nach und nach unter das Sandbad legt, damit die diesem ertheilte Hitze gleichmässig der Retorte und ihrem Inhalt zugeführt wird. Man darf durchaus nicht die Erhitzung übereilen, weil bei einer zu schnell und zu hoch gesteigerten Temperatur in der Mischung zum Theil eine ganz andere Affinitätsäusserung der vorhandenen Körper eintritt, die Schwefelsäure auf den Alkohol wasserstoffentziehend wirkt und neben der gebildeten Schwefligsäure, Kohlensäure und einer kohligen Materie, welche den Inhalt der Retorte verdickt, nur sehr wenig Aether auftritt. Ist hingegen die Erhitzung sehr langsam gesteigert worden, so tritt mit dem Beginn des Siedens im Inhalt der Retorte die Aetherbildung ein und giebt sich durch den ätherischen Geruch der ersten Antheile des Destillates, sehr bald darauf aber durch die Scheidung desselben in zwei Theile, in eine untere wässerige und eine obere ätherische Schicht kund. Die Erhitzung des Sandbades ist nun fortwährend so stark zu unterhalten, dass der Inhalt der Retorte selbst trotz des Zuflusses von Weingeist in einem gleichmässigen Sieden verbleibt. Dieser Zufluss selbst wird mittels des geringeren oder stärkeren Oeffnens des Hahnes an dem Behälter so geregelt, dass er genau dem vor sich gehenden Destillat entspricht und der Inhalt der Retorte die ganze Operation hindurch ein gleiches Niveau behauptet. Obgleich im Verlauf derselben das auftretende Destillat sich ziemlich bald nicht mehr scheidet, sondern ein Ganzes bleibt und wenn die ersten geschiedenen Antheile nicht weggenommen werden, auch diese sich mit dem nachfolgenden Destillat zu einem Ganzen vereinigen, so ist doch damit, wenn selbst die Arbeit regelmässig im Gang ist, die Bildung des Aethers noch nicht beendigt; derselbe tritt nur mit mehr Weingeist auf, welcher die Lösung von jenem in dem übergehenden Wasser vermittelt. Wenn endlich die Aetherbildung zu sehr in den Hintergrund tritt, so wird das Destillat so weingeistreich, dass eine Scheidung des Aethers durch Wasser nicht mehr bewerkstelligt werden kann. Man prüft desshalb von Zeit zu Zeit, ob das Destillat beim Vermischen und Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wassers in einer Röhre bei der Ruhe in zwei Schichten sich scheidet und sammelt das Destillat nicht länger, als diese Erscheinung noch wahrgenommen wird. Das was nun noch überdestillirt, ist wässeriger Weingeist mit Spuren von Aether und wird nun der Zufluss des Weingeists unterbrochen, dagegen aber heisses Wasser nach der Retorte zum Nachfliessen gebracht und diese weiter erhitzt, bis aller Weingeist übergegangen ist, der durch mehrmalige Rectificationen verstärkt entweder zu einer späteren Aetherbereitung oder sonst auf eine Weise benutzt wird, wo ein geringer Rückhalt von Aether nicht schadet.

Die Reinigung des Aethers, wie sie von der Oestreich. Pharmakopöe vorgeschrieben wird, kann nichts Anderes zu Erfolg haben, als die Spuren von Schwefligsäure zu entfernen, denn das Rohmaterial und das gereinigte Präparat sind zu gleichem spec. Gewicht (0,73) notirt, das auch höher ist, als es die Preuss. Pharmakopöe für letzteres (= 0,725) verlangt; es muss also noch Weingeist und Wasser verhanden sein. Die Beseitigung des ersteren wenigstens bezweckt das von der Preuss. Pharmakopöe vorgeschriebene Reinigungsverfahren, indem durch das Schütteln mit $^1/_3$ kalkhaltigen Wassers das Destillat den grössten Theil seines Weingeists an das Wasser abgiebt und die obere Schicht für sich der Rectification unterworfen so lange einen fast absolut reinen Aether giebt, als das spec. Gewicht des Destillates nicht über 0,725 steigt; dann folgt wieder weingeistreicherer Aether, der eben durch das Schütteln mit Wasser den grössten Theil des Weingeists entlässt und bei der Rectification der mittels eines Scheidetrichters getrennten oberen Schicht bis zu genanntem spec. Gewicht reinen Aether giebt. Die Rectification des mit kalkhaltigem oder reinem Wasser gewaschenen Rohäthers kann zweckmässiger aus einem Kolben geschehen, da die sich bildenden Dämpfe bei der hier stattfindenden stärkeren Steigung schon im oberen Theil des Kol-

bens den grössten Theil des Wassers und Weingeists verdichten lassen und ein fast absolut reiner Aetherdampf in den Kühlapparat eintritt. Es ist nemlich bei der Rectification des Rohäthers eine um so stärkere Abkühlung der Dämpfe nöthig, weil das Product bedeutend flüchtiger ist; eine solche Abkühlung kann man aber nur mittels eines mit Eis oder möglichst kaltem Wasser gespeisten Kühlapparates erzielen. Die Erhitzung selbst muss im Wasserbad geschehen, das, da der Aether schon bei 36° siedet, nur durch einige glühende Holzkohlen bis zu dem nöthigen Temperaturgrad erwärmt wird (die Waschwässer des Rohäthers und seines Nachlaufes bei der Rectification enthalten stets Weingeist und Aether und ihre Zugutmachung ist lohnend genug, um sie derselben zu unterwerfen, zu welchem Zweck man sie fürerst in einer Blase mit Kühlapparat der Destillation so lange unterwirft, als das Destillat noch leichter als Wasser ist, worauf man dasselbe mit soviel zerstückelten Chlorcalciums [wie es bei der Darstellung des Salmiakgeistes gewonnen wird] schüttelt, dass dieses zum Theil ungelöst bleibt; in der Ruhe scheidet sich dann oben Aether ab, der rectificirt wird, und die salzige untere Schicht, zum Theil eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser und Weingeist, giebt bei vorsichtiger Destillation sehr starken Weingeist).

Der absolut reine Aether wird auf die Weise gewonnen, dass man den rectificirten Aether einige Tage über frisch geschmolzenem und zerstückeltem Chlorcalcium, welches den Rest von Wasser und Weingeist anzieht, stehen lässt und in die abgegossene Flüssigkeit vorsichtig rectificirt.

Ueber die Entstehung des Aethers sind so viele Theorien aufgestellt worden, dass man mit der Erörterung derselben ein besonderes Werk ausarbeiten könnte. Wir können uns hier nicht auf dieselben einlassen und wollen nur drei anführen, von denen die eine zwar nicht mehr massgebend, aber desshalb zu nennen ist, weil sie die erste rationelle war. Nach dieser Theorie wird der Weingeist ($C_4 H_6 O_2$) als eine Verbindung von 1 Antheil eines dem ölbildenden Gas polymeren Kohlenwasserstoffes, Aetherin $= C_4 H_4$, mit 2 Antheilen Wassers $= 2\,HO$ (also $= C_4 H_4, 2\,HO$) betrachtet; durch die geringere oder grössere Menge concentrirter Schwefelsäure, die auf den Weingeist in erhöhter Temperatur wirkt, wird demselben in Folge der Affinität der Schwefelsäure zum Wasser entweder die Hälfte oder das ganze Wasser entzogen und im ersteren Fall Aether ($C_4 H_6 O_2 - HO = C_4 H_5 O$), im zweiten aber ölbildendes Gas oder Aetherin ($C_4 H_6 O_2 - 2\,HO = C_4 H_4$ oder $4\,CH$) gebildet und wirklich lässt sich bei einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure aus einem Gemische daraus mit Weingeist ölbildendes Gas darstellen. Mit dieser an und für sich sehr einfachen Anschauungsweise des Aetherbildungsprocesses war aber die längst bekannte Erscheinung, dass selbst bei der vorsichtigsten Operation und bei dem anscheinend richtigen Mischungsverhältniss zwischen Schwefelsäure und Weingeist doch stets neben Aether auch Schwefligsäure, Kohlensäure und sog. Weinöl und in der Mischung selbst eine kohleartige Masse gebildet werden, während doch eigentlich nur Aether und eine mehr gewässerte Schwefelsäure resultiren müsste, nicht in Einklang zu bringen und eben so wenig die später beobachtete Thatsache, dass zur Bildung des Aethers eine verhältnissmässig sehr geringe Menge Schwefelsäure nöthig sei.

Von letzterer Thatsache, dass nemlich wenig Schwefelsäure viel Aether zu bilden vermöge, ausgehend, erklärte Mitscherlich die Bildung des Aethers bedingt durch die katalytische Kraft der Schwefelsäure, d. h. durch den Contact derselben mit dem Weingeist bei der erhöhten Temperatur, analog der Erscheinung, bei der Hefen den Zucker unter Gegenwart von Wasser bei einer passenden Temperatur in Weingeist und Kohlensäure zerlegen. Die weitgreifende Bildung des Aethers durch den Contact der Schwefelsäure mit dem Weingeist sei dadurch bedingt, dass bei der Temperatur der Aetherbildung dasjenige Wasser sowohl, welches dem Weingeist in seiner chemischen Constitution ent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0601-9

zogen wird, als auch dasjenige, welches nur Verdünnungswasser ist, sich mit dem Aether verflüchtige (und bei gehöriger Abkühlung in dem Destillat im berechneten Verhältniss gemischt mit Aether enthalten sei), dass also stets eine concentrirte Schwefelsäure in der Retorte enthalten sei, die fortwährend als Contactsubstanz auf neue Mengen Weingeists wirke.

Schon vor der Aufstellung dieser Ansicht hatte Hennel in Folge der Beobachtung, dass sich bei der heissen Mischung von Weingeist mit Schwefelsäure eine besondere Säure, die Weinschwefelsäure, bilde, welche keine Unterschwefelsäure enthält, und dass diese Säure, nach der neuesten Ansicht als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd und Schwefelsäurehydrat ($C_4 H_5 O, SO_3 + SO_3 HO$) zu betrachten, bei einer Temperatur zwischen 120 und 160° Aether entwickle, die Aetherbildung dahin erklärt, dass sich in dem ätthergebenden Gemische ein Theil der Schwefelsäure mit dem Aethyloxyd des Weingeists zu Weinschwefelsäure, ein anderer Theil aber mit dem Wasser verbinde und dass dann bei der erhöhten Temperatur, welche zur Aetherbildung nothwendig ist, die Weinschwefelsäure wieder in Schwefelsäure und Aethyloxyd zersetzt werde, welche letztere als Aether abdestillirt.

Diese Anschauungsweise des Aetherbildungsprocesses liess aber unerklärt, wesshalb die Schwefelsäure das Wasser entlasse und so grosse Quantitäten Weingeists in Aether zu verwandeln vermöge, bis endlich Liebig durch Versuche nachwies, das gleichzeitige Uebergehen von Aether und Wasser und der bleibende Concentrationszustand der Schwefelsäure sei dadurch bedingt, dass das Wasser vermöge seiner Tension mit dem Aetherdampf verdunste und dadurch die zurückbleibende Schwefelsäure vermögend sei, mit zukommendem Weingeist wieder Weinschwefelsäure zu bilden, die neuerdings zersezt werde. Keine dieser beiden, so wie noch andere Auffassungsweisen vermögen aber eine Deutung über die Bildung der kohligen Materie, der Schwefligsäure und Kohlensäure zu geben, die durchaus nicht als zufällige Nebenerscheinung aufzufassen sind.

Der vollkommen reine Aether ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,7155 spec. Gewicht bei 20°, giebt bei — 31° weisse glänzende Blättchen und erstarrt bei — 44° vollständig; er bricht das Licht stark, leitet nicht die Elektricität, siedet bei 35,6° und verflüchtigt sich schon ohne äussere Erwärmung an der Luft unter bedeutender Temperaturerniedrigung (und im Dunkeln erwärmt mit Erscheinung mattleuchtender Dämpfe), hat einen durchdringenden ätherischen Geruch und einen süsslich kühlenden, durchdringend gewürzhaften und ätherischen Geschmack, löst sich in der 10fachen Raum- und nahe der 20fachen Gewichtsmenge Wassers, kann auch selbst $^1/_{30}$ Wassers lösen, ist mit Weingeist, ätherischen und fetten Oelen mischbar, löst die Salzzeuger, Phosphor, viele Chlormetalle, mehrere Pflanzenbasen, Camphor, viele Harze u. s. w., ist neutral, säuert sich etwas an der atmosphärischen Luft unter Bildung von Wasser und Essigsäure, die sich zum Theil mit dem Aether verbindet, und ist bei Annäherung eines brennenden Körpers ungemein leicht entzündlich, wobei er mit leuchtender und russender Flamme verbrennt.

Der officinelle Aether muss das angegebene spec. Gewicht haben und vollkommen neutral sein, darf keine Farbe und keinen fremden Geruch (durch Substituirung des bei der Bereitung der ätherischen Extracte wieder gewonne-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0602-5

nen Aethers) haben, beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wassers in einer calibrischen und wo möglich graduirten engen Glasröhre nicht mehr als $^1/_{10}$ dem Volumen nach weniger werden, beim Schütteln mit Wasser auch keine milchige Trübung (von Weinöl herrührend) geben und auf einem Uhrglas an der Luft rasch und vollständig verdampfen und soll damit in Berührung gesetztes kohlensaures Kali vollkommen trocken lassen.

Der Aether wird als innerliches und äusserliches Heilmittel für sich oder mit anderen Stoffen, sowie auch als Kälte erregendes Mittel häufig benutzt; ausserdem macht er den Hauptbestandtheil verschiedener Arzneimittel aus, wie z. B. der allbekannten Hoffmann'schen schmerzstillenden Tropfen, *Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*, einer aus einem Theil Aethers und drei Theilen höchst rectificirten Weingeists bestehenden Mischung, die jetzt in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Spiritus Aetheris s. aethereus*, Aetherweingeist, bezeichnet ist und nach ersterer von 0,82, nach letzterer von 0,810 bis 0,815 spec. Gewicht sein soll, ferner des *Aether iodatus* und *phosphoratus*, ersterer aus 1 Theil Iodes und 10 Theilen Aethers (aber bald eine Umänderung erleidend), letzterer aus 6,8 bis 20 Gran granulirten Phosphors und 1 Unze Aethers bereitet, des *Aether ammoniacatus*, durch Destillation von gleichen Theilen Salmiaks, Kalkhydrats, Wassers und Aethers, bis ein dem verbrauchten Aether gleiches Gewicht übergegangen ist, darzustellen, des *Aether terebinthinatus*, aus 2 Theilen Terpentinöls und 3 Theilen Aethers zu mischen u. s. w. Die Anwendung des Aethers zum Narkotisiren ist durch die des Chloroforms verdrängt worden. Pharmaceutisch wird er noch zur Bereitung des ätherischen Chloreisenspiritus (vergl. unter Chloräthyl), einiger Tincturen und Extracte, verschiedener Pflanzenbasen und ätherischer Oele, technisch zu Lösen von Harzen, Caoutchouc u. s. w. benutzt.

Aethyloxydhydrat, Alkohol oder Weingeist.

Aethylum oxydatum hydricum. Alcohol . $C_4 H_6 O_2$ oder Ae O, HO.

Das Aethyloxydhydrat bildet sich bei der Zersetzung der neutralen Aethyloxydsalze durch Alkalien und bei der weinigen Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten.

Wenn in der 4- bis 8fachen Menge Wassers gelöster Rohrzucker oder Traubenzucker mit Hefen in Berührung gebracht und einer nicht unter + 2° liegenden und nicht über 40° steigenden, am besten einer zwischen 12 und 25° liegenden Temperatur ausgesetzt wird, so beginnt nach Verlauf von 6 bis 12 Stunden derjenige chemische Act, den man im Allgemeinen die Gährung, im Besonderen die Weingährung nennt und der darin besteht, dass der Zucker, wenn er es nicht bereits ist, fürerst durch Aufnahme von Wasserelementen in Traubenzucker und dieser nach und nach in Weingeist und Kohlensäure verwandelt wird, ohne dabei irgend etwas aufzunehmen oder an andere Körper etwas abzugeben. Geschieht nun die Umänderung des Rohrzuckers in Traubenzucker ohne irgend eine in die Sinne fallende Erscheinung, so giebt sich die Zersetzung des Traubenzuckers allen Sinnesorganen kund, denn nach Verlauf von höchstens zwölf Stunden sieht man in der Flüssigkeit, wenn diese in einem Glas befindlich ist, eine Bewegung der trüben Theile und kleine Luftblasen in die Höhe steigen, hört an der Oberfläche ein zischendes Geräusch und bemerkt beim Betasten des Gefässes das Gefühl von Wärme, welche Erscheinungen sich noch 3 bis 4 Tage hin steigern, dann aber nachlassen und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0603-0

endlich ganz und gar aufhören, wo dann die Flüssigkeit ihren ursprünglichen süssen Geschmack verloren und dagegen einen geistigen und prickelnden angenommen hat und sie nun mehr beim mässigen Genuss belebend und erheiternd, im Uebermass getrunken aber berauschend wirkt. Der Traubenzucker ($C_{12} H_{12} O_{12}$) ist bei gehöriger Gährung vollständig in Kohlensäuregas und Weingeist ($C_{12} H_{12} O_{12} = 4 C O_2 + 2 C_4 H_6 O_2$) verwandelt worden, von denen das erstere nur zum geringen Theil und der letztere gänzlich oder doch beinahe gänzlich in der Flüssigkeit gelöst bleibt, die nun im Allgemeinen den Namen Wein führt, im Besonderen aber Zuckerwein genannt wird.

In den ausgepressten, aber nicht aufgekochten Säften der süssen Früchte und Beeren treten dieselben Erscheinungen ein, wenn auch in geringerem oder höherem Grad, im Fall sie nur der passenden Temperatur und wenigstens anfänglich der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt werden. Ja hier kann eine der Erscheinungen noch auffallender auftreten, denn ein vollkommen heller ungetrübter Beeren- oder Fruchtsaft wird nach kurzer Zeit trübe und oft, wie z. B. Traubensaft, fast milchweiss, was in der Kunstsprache Federweiss heisst. Diese Trübung ist dadurch veranlasst, dass gewisse Bestandtheile des Beeren- oder Fruchtsaftes durch den Einfluss der atmosphärischen Luft eine Veränderung erleiden und dadurch nicht allein unlöslich werden, sondern auch als Hefen gährungserregend auf den in dem Saft enthaltenen Zucker wirken, diesen in Kohlensäuregas und Weingeist zersetzen. Kalt bereiteter Rosinenauszug oder in Wasser aufgelöster Honig zeigen dieselben Erscheinungen und in allen Fällen entstehen durch die Gährung Flüssigkeiten, die ausser dem geistigen Geruch und Geschmack auch durch Vorhandensein gewisser Stoffe die Geruchs- und Geschmacksorgane auf eine der Abstammung der Flüssigkeit entsprechende eigenthümliche Weise afficiren und im engeren Sinne Wein heissen und im besonderen nach der Abstammung Beerenwein (Johannisbeeren-, Stachelbeeren-, Himbeeren-, Erdbeeren-, Heidelbeeren-, Brombeerenwein u. s. w.), Obstwein (Aepfelwein, Birnwein u. s. w.), Honigwein oder Meth, Rosinenwein und, aus den reifen Weintrauben bereitet, Traubenwein oder Wein im engsten Sinne genannt werden. Der gährenden Zuckerlösung verschiedenerlei Gewürze oder angenehm riechende Blüthen und Kräuter zugesetzt, giebt den Würzwein, Kräuterwein und Blüthenwein, z. B. Schlüsselblumenwein, Fliederblumenwein u. s. w.

Die eigentlichen Weine, Traubenweine, haben nach der Art des Gewächses, von dem sie stammen, nach den klimatischen und Bodenverhältnissen, unter denen die Trauben reifen, nach den Witterungsverhältnissen, nach der Lage des Standortes der Mutterpflanze und nach der Art der Behandlung einen äusserst verschiedenen Charakter und Werth, worüber wir uns aber hier nicht weiter auslassen können und auf Bücher über Weinkunde verweisen müssen. Hier ist nur zu bemerken, dass man weisse und rothe Weine unterscheidet, dass letztere die Farbe durch das Vergähren des Mostes aus blauen Trauben auf den Beerenhülsen erhalten und ohne diese vergohren ebenfalls helle Weine sein würden, und dass diejenigen Weine, welche bei einem gehörigen naturgemäss darin erzeugten Gehalt an Weingeist noch unzersetzten Zucker in einer dem Geschmacksorgan deutlich wahrnehmbaren Weise enthalten, süsse Weine und diejenigen, welche auf Flaschen befindlich so reich an Kohlensäuregas sind, um den Korkstopfen wegschleudern und beim Ausgiessen aufschäumen zu können, moussirende Weine, Brauseweine oder Champagner genannt werden.

Die verschiedenen Arten der Traubenweine dienen nicht allein als Getränk, sondern auch, aber meist nur besondere Arten, als belebende und stärkende Mittel für Kranke und Wiedergenesende und einige zur Darstellung verschiedener Arzneimittel. Für letzteren Zweck bestimmt die Oestreich. Pharmakopöe den Malagawein, *Vinum malaccense*, die Preuss. Pharmakopöe hingegen den Madeirawein, *Vinum madeirense*, für besondere Fälle auch den

weissen Franzwein, *Vinum gallicum album.* Wesshalb statt des letzteren nicht ein edler Rheinwein aufgenommen ist, lässt sich nicht deuten, wohl aber die Aufnahme des Madeiraweins statt des in den früheren Ausgaben (vor 1846) der Preuss. Pharmakopöe recipirten Malagaweins, denn dieser war fast durchgehends nur ein Kunstproduct, das nicht selten keine Spur von ächtem Malagawein enthielt. Aber es ist durch die Aufnahme des Madeiraweins für jetzt nichts geändert worden, denn auch dieser theilt das Schicksal des Malagaweins, dass er in dem deutschen Handel nur als ein langgemachter, d. h. vermischter oder ganz und gar erkünstelter vorkommt, besonders seitdem auf Madeira durch die Traubenkrankheit die Weincultur fast gänzlich gesunken und auf ihre Hebung keine Aussicht vorhanden ist. Es kann gewiss an keinen Apotheker das Verlangen gestellt werden, den Madeirawein oder Malagawein direct aus Madeira oder von Malaga zu beziehen, und selbst dann ist er noch ungewiss, ob er ein reines Product erhält. Unter diesen Umständen und um einen stets gleichmässigen Wein zu verwenden, wäre es viel zweckmässiger, ein Kunstproduct von der süssen Beschaffenheit und der feurigen Natur des Malaga- oder Madeiraweins für die pharmaceutische Verwendung zu verordnen und ein derartiges ist bereits vor 30 Jahren von meinem Vater in dem Rosinenwein, *Vinum Passularum*, vorgeschlagen und empfohlen worden, dessen Bereitung im Wesentlichen darin besteht, dass man 30 Pfund grosser zuckerreicher Rosinen im zerschnittenen Zustand mit ohngefähr 40 Quart weichen Wassers in einem blanken kupfernen Kessel 1—2 Stunden hindurch kocht, die Masse auf ein leinenes Tuch zum Ablaufen und Auspressen bringt, die gesammte Flüssigkeit mit Zusatz von ein Paar Händen voll frisch ausgeglühter, erkalteter und gröblich zerstückelter Holzkohlen bis auf 10 Quart oder 25 Pfund einkocht, dann durch ein wollenes Tuch seihet und der erkalteten Colatur eine vollständige Lösung von $^1/_2$ Loth gereinigten Weinsteins in 12 Loth Bittermandelwassers und einer gleichen Menge Pomeranzenblüthenwassers nebst $^1/_4$ Pfund dicker, mehrere Male mit reinem Wasser ausgewaschener Weissbierhefe (in Ermangelung derselben 1 bis 2 Loth kräftiger und geschmackloser Presshefe im Wasser vertheilt) zusetzt, worauf man das Gemische in einem passenden Gefäss, das davon fast vollständig angefüllt und zur Abhaltung der atmosphärischen Luft mit einem Kork oder Spund dicht verschlossen wird, in welchem ein 7förmig gebogenes, etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ Zoll weites Rohr von Blech oder Glas eingesetzt ist (dessen längerer äusserer Schenkel entweder in Wasser oder zur Gewinnung von doppelt-kohlensaurem Natron [wo dann aber das Rohr von Glas sein muss] in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron etwas eintaucht), bringt und die ganze Vorrichtung an einem mässig warmen Ort aufstellt, wo alsbald die Weingährung beginnt und 2 bis 3 Wochen dauert; ist diese so weit vorgeschritten, dass die Flüssigkeit nur noch schwach süss, aber stark geistig schmeckt, so wird sie von den Hefen abgelassen und entweder filtrirt oder in einem geschwefelten Fass mit etwas Hausenblasenlösung geschönt und nach dem Klären wie das Filtrat auf Flaschen gefüllt.

Zur Erzeugung weingeisthaltiger Flüssigkeiten werden auch andere zucker- oder stärkmehlhaltige Pflanzentheile verwendet, wie z. B. als zuckerhaltige die Runkelrübe, die Zuckerrübe, die Mohrrübe, die Queckenwurzel u. s. w., als stärkmehlhaltige aber die gewöhnlichen Getreidearten, die Kartoffeln u. A. Da jedoch Stärkmehl als solches nicht der weinigen Gährung fähig ist, es sich aber unter gewissen Umständen in Traubenzucker verwandeln lässt, so muss bei derartigen Pflanzensubstanzen der Weingährung die Zuckerbildung vorangehen. Diese wird aber dadurch veranlasst, dass man die in hinreichendem Wasser aufgemischten Pflanzentheile, wie Roggen- oder Weizenschrot, gedämpfte und zerstampfte Kartoffeln u. s. w., bei einer nicht über 60° steigenden und nicht unter 50° liegenden Temperatur längere Zeit mit einer verhältnissmässigen, durch Erfahrung ermittelten Menge geschrotenen Gerstenmalzes in Be-

rührung lässt, bis die Zuckerbildung aus dem Stärkmehl beendigt ist. Das Gerstenmalz wirkt hier in Folge eines bei dem Keimungsprocess entwickelten besonderen, in Wasser löslichen Stoffes (wesshalb auch der wässerige Auszug des Gerstenmalzes auf Stärkmehl zuckerbildend wirkt, das Malz aber desshalb als Schrot verwendet wird, um das in ihm noch enthaltene Stärkmehl ebenfalls in Zucker zu verwandeln), der aber nur eben bei der genannten Temperatur als solcher wirksam ist und bei höherer Erhitzung die Bildung von Gummi veranlasst. Nachdem nun die Zuckerbildung beendigt ist, wird die Temperatur gemässigt so weit, dass beim Vermischen der Flüssigkeit mit Ferment alsbald die Weingährung beginnt und rasch verläuft. Die ausgegohrne Flüssigkeit, sie mag aus zucker- oder stärkmehlhaltigen Pflanzenkörpern erhalten sein, heisst Branntweingut oder Essiggut, wenn sie auf Weingeist oder Essig verarbeitet werden soll; Würze hingegen heisst diejenige Flüssigkeit, welche nur aus Gerstenmalz bereitet und von den unlöslichen Pflanzentheilen durch Seihen getrennt ist; nach dem Kochen derselben mit Hopfen erfolgt aus der Würze durch die eingeleitete Gährung der Gerstenwein oder diejenige Flüssigkeit, die als Bier bekannt und ein allgemein verbreitetes Getränk ist.

Bei der Erhitzung irgend einer der weinigen Gährung unterworfen gewesenen Flüssigkeit in einem Destillirapparat mit Kühler geht im Anfang Weingeist mit einer nach und nach mehr steigenden Quantität Wassers über; dieses Destillat ist der Branntwein, (*Vinum ustum*), welcher, wie sein Name ausdrückt, zuerst durch Erhitzung oder sog. Brennen aus Wein dargestellt und früherhin nur als Arzneimittel verwendet worden ist, oder das Geistige des Weins (mit Wasser), desshalb auch im reinen Zustand Weingeist (*Spiritus vini*) benannt. Aus keinem Pflanzenkörper aber, der vermöge seines Gehaltes an Zucker oder Stärkmehl der weinigen Gährung unterworfen wird, lässt sich durch Destillation des gegohrnen Gutes ein Branntwein erhalten, der nur aus Weingeist und Wasser besteht; vielmehr enthält er stets fremde riechende und schmeckende Stoffe, die aber nach der Abstammung verschieden sind und zum Theil den Werth des Branntweins bestimmen. So ist der fremde Körper in dem aus Kartoffeln gewonnenen Branntwein von so unangenehmem, fuseligem Geruch und Geschmack, dass man den diese Eigenschaften besitzenden Körper Fuselöl genannt und diesen Namen auch auf die riechenden und schmeckenden Stoffe anderer Branntweinarten, z. B. Kornfuselöl, Weinfuselöl u. s. w. übertragen hat. Diese Fuselöle sind jedenfalls Nebenerzeugnisse der Gährung nicht reiner Zuckerlösungen und sind zu unterscheiden von denjenigen schmeckenden und riechenden Körpern, welche ursprünglich in den zur Branntweinbrennung dienenden Pflanzentheilen enthalten sind und bei flüchtiger Beschaffenheit mit dem destillirten Branntwein überdunsten.

Der feinste Branntwein wird aus Wein selbst gewonnen, wozu man aber derartigen Wein nimmt, der nicht verbrauchbar oder nicht verkäuflich ist. Der Weinbranntwein wird vorzüglich in Frankreich bereitet und desshalb Franzbranntwein, *Spiritus Vini gallici*, benannt. Durch nochmalige Rectification desselben erhält man den Cognac, durch Destillation der Weinhefen und gegohrnen Trestern den Hefen- und Tresternbranntwein, die beide weniger fein und beliebt sind. — Der Aepfelbranntwein, aus Aepfelwein gewonnen, steht dem Cognac sehr nahe; auch die gut bereiteten Beerenbranntweine gehören zu den feineren Branntweinarten.

Der Arak wird in Ostindien durch Destillation des mit den Kernen und der Rinde der Arecapalme versetzten, weinig gegohrenen Reiswassers, der Rum in Ost- und Westindien durch Destillation eines gegohrnen Gemisches von Zuckerrohrsaft mit Melasse (dem nicht krystallisirbaren Theil des geläuterten und eingedampften Zuckersaftes) gewonnen; beide sind durch eine nochmalige Rectification in den Weingeistgehalt verstärkt und sehr geschätzte Spirituosen, kommen aber bei uns jetzt meist mit anderem Weingeist vermischt oder auch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0606-7

als nachgemachte Kunstproducte vor. Der Zuckerbranntwein oder Taffia wird aus dem gegohrnen Spülwasser der Geräthschaften in Zuckerraffinerien gewonnen.

Der Kirschen- und Pflaumenbranntwein, ersterer auch Kirschwasser, letzterer Slivovitzer benannt, werden aus den mit den Kernen zerstossenen Kirschen und Pflaumen nach beendigter Weingährung gewonnen und enthalten geringe Mengen Blausäure und Benzoylwasserstoff (ätherisches Bittermandelöl). Wachholderbranntwein, *Genièvre* oder *Gin*, wird aus mit Wasser gegohrnen reifen Wachholderbeeren gewonnen und ist stark mit Wachholderöl geschwängert.

Für den gewöhnlichen Bedarf als Getränk, so wie überhaupt für die Gewinnung als stärkeren Weingeists dient der Kornbranntwein (mitunter auch Weizenbranntwein) aus geschrotenem Roggen (oder Weizen) und der Kartoffelbranntwein. Auch werden in der neuern Zeit nicht selten Rübenbranntwein und Rübenmelassenbranntwein aus den Zuckerrüben und dem nicht krystallisirbaren Theil des Zuckerrübensaftes oder vielmehr sogleich die stärkeren Weingeistarten daraus bereitet, was in den Branntweinbrennereien und den sog. Spritfabriken geschieht. Früherhin war man in den pharmaceutischen Laboratorien gezwungen, aus dem Branntwein die stärkeren Weingeistarten zu bereiten, indem man den käuflichen Branntwein einer Rectification unterwarf und so lange das Destillat als *Spiritus Vini rectificatus* (rectificirten Weingeist) sammelte, bis dasselbe in seiner Gesammtheit einen Gehalt von 60% wasserfreien Weingeists zeigte; durch nochmalige Rectification dieses rectificirten Weingeists und Aufsammeln des Destillats, bis es als Ganzes 80% Weingeistgehalt zeigt, wurde der *Spiritus Vini rectificatissimus* (höchst rectificirte Weingeist) erhalten. Die Fuselöle können jedoch durch die vorsichtigste Rectification nicht vollständig beseitigt werden, wesshalb man den Branntwein oder den rectificirten Weingeist vor der Rectification mit fetter Milch schüttelte oder, am zweckmässigsten und jetzt noch gebräuchlich, mit frisch ausgeglühter und wieder erkalteter Holzkohle einige Tage in Berührung setzte und vor der Rectification von der Kohle oder Milch wieder schied. Unpassend waren die Reinigungsmethoden, nach welchen man den Branntwein (oder rectificirten Weingeist) mit Schwefelsäure und Essig oder mit Chlorkalk der Rectification unterwarf, weil man hierbei entweder reinen und Essig-Aether oder Chloroform in das Destillat bringt, wodurch ein derartig behandelter Weingeist zwar einen sehr angenehmen Geruch erhält, aber für die pharmaceutische Praxis unbrauchbar wird.

In der Neuzeit ist die Darstellung des stärkeren Weingeists, des sog. Sprits, sowie seine Entfuselung Gegenstand besonderer industriellen Anstalten geworden und es hat kein Pharmaceut mehr nöthig, Branntwein in stärkeren Weingeist zu verwandeln, vielmehr findet jetzt das umgekehrte Verhältniss statt, dass nemlich durch Zumischen von Wasser zu starkem Weingeist die schwächeren Weingeistarten und selbst nicht selten die gewöhnlichen Branntweinarten dargestellt werden.

Genau dem letzteren entsprechend sind die Verordnungen der Oestreich. Pharmakopöe. Als *Spiritus Vini rectificatissimus* stellt sie einen Fabriksprit auf, der bei 15° in 100 Raumtheilen 90 Raumtheile wasserfreien Weingeists enthalten, ein spec. Gewicht von 0,8336 haben und vollkommen frei von Fuselöl sein soll; durch Vermischung von hundert Raumtheilen höchst rectificirten Weingeists von 15°C. mit dreizehn und acht zehntel Raumtheilen destillirten Wassers derselben Temperatur oder von hundert Gewichtstheilen des ersteren und sechszehn und einem halben Gewichtstheil des letzteren soll der *Spiritus Vini rectificatus* dargestellt werden und dieser 80 Volumenprocente wasserfreien Weingeists enthalten und ein spec. Gewicht 0,8636 haben; aus hundert Raumtheilen

höchst rectificirten Weingeists von 15°C. und dreiundfunfzig und zwei Drittel Raumtheilen destillirten Wassers von derselben Temperatur oder aus hundert Gewichtstheilen des ersteren und vierundsechszig und drei zehntel Gewichtstheilen des letzteren ist der *Spiritus Vini rectificatus dilutus* darzustellen und soll dieser 60 Volumenprocente wasserfreien Weingeists enthalten und von 0,9131 spec. Gewicht sein.

Die Preuss. Pharmakopöe hingegen nimmt als *Spiritus Vini* eine Handelswaare an, die von 0,84 bis 0,845 spec. Gewicht (und wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich noch nicht frei von Fuselöl) ist. Für den *Spiritus Vini rectificatissimus* soll man jenen Weingeist mit einem Sechszehntel seines Gewichts frisch ausgeglühter und grob gepulverter Pflanzenkohle mischen und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen lassen, nach dem Abgiessen aber aus der Flüssigkeit durch Destillation ein Weingeist von 0,833 bis 0,835 spec. Gewicht übergezogen werden.

Die Methode der Entfuselung des Weingeists durch Holzkohle ist von Lowitz eingeführt worden und hat sich als die zweckmässigste und billigste erwiesen, denn so oft man seit ihrer Einführung andere versucht und empfohlen hat, so ist man doch immer wieder zu derselben zurückgekommen. Für ihre Ausführung in der pharmaceutischen Praxis ist Folgendes zu bemerken: Man wähle eine möglichst poröse und lockere Kohle (ich ziehe stets die aus den Brotbäckereien, wo mit sog. Flössholz, d. h. durch unbehindertes Schwimmen auf Flüssen aus höheren Gegenden herangebrachten weichem Klobenholz, gefeuert und nach vollbrachter Heizung des Ofens die übriggebliebene Kohle herausgenommen und in Dämpfern der Abkühlung überlassen wird, jeder anderen Kohle für die Weingeistreinigung vor), glühe diese in einem passenden Gefäss von Eisenblech oder Thon, das mit einem fast vollkommen dicht schliessenden Deckel versehen ist, so lange, bis an der Fuge des Deckels keine Flämmchen mehr hervortreten, lasse das Gefäss erkalten, befreie die Kohlen von etwa vorhandener Asche durch Bewegen auf einem Drahtsieb und zerstückele sie nun in einem erwärmten eisernen Mörser mittels der Pistille so, dass die gröbsten Stücke nicht grösser als eine Bohne sind. Diese so vorbereitete Kohle gebe man in ein reines Fass und giesse nun den Weingeist hinzu; das vollständige Vermischen bewerkstellige man durch Hin- und Herrollen des verspundeten Fasses; dieselbe Bewegung nehme man mit dem Fass des Tages noch verschiedene Male und auch am folgenden Tag vor, worauf man es über Nacht der Ruhe überlasse; den Weingeist nehme man aus dem Fass vorsichtig entweder mittels eines Hebers oder eines Hahnes und lasse ihn, wenn Kohlentheile aufgeschlemmt sind, durch ein dichtes linnenes Tuch laufen, bevor man ihn in den Destillirapparat bringt, denn etwas Kohle in dem Weingeist mit erhitzt giebt fast gänzlich das eingesaugte Fuselöl ab und dadurch würde das Destillat wieder fuselig werden. (Der Kohlenschlamm wird aus mehreren Reinigungen gesammelt und unter Zuziehung des bei verschiedenen pharmaceutischen Arbeiten abfallenden unreinen Weingeists durch Destillation auch möglichst verstärkter Weingeist bearbeitet, der aber nur als Brennspiritus oder Material für Lackfabrikation u. s. w., aber nie bei pharmaceutischen Lösungen, Auszügen und dergl. verwendet werden darf.) Die Rectification des von der Kohle getrennten Weingeists nehme man je nach der Quantität in einer Retorte von Glas oder in einer Destillirblase vor und verbinde die eine (die Retorte wie früher beim Aether angegeben ist) oder die andere mit einem wirksamen Kühlapparat. Die Erhitzung darf nur mässig sein und wird am zweckmässigsten im Wasser- oder Dampfbad oder mit mässigem Holzkohlenfeuer ausgeführt. Das abfliessende Destillat darf nicht stärker als ein schwacher Strohhalm laufen und muss von dem Zeitpunkt an, wo die Hälfte bis Dreifünftheil des in Arbeit genommenen Weingeists übergegangen ist, in

kleineren Portionen angesammelt und jede derselben auf ihr spec. Gewicht geprüft werden, weil bis dahin und vielleicht noch etwas länger Weingeist von dem verlangten spec. Gewicht und auch noch leichter übergeht, dann aber und zwar gewöhnlich ein weit schwererer, d. h. wasserreicherer Weingeist folgt, durch den das ganze vorher erzielte Resultat gestört werden könnte. Derjenige Theil des Destillates, der 0,84 spec. Gewicht zeigt, kann zwar den vorher übergegangenen Antheilen zugemischt werden, weil diese ein geringeres spec. Gewicht als das verlangte zeigen, aber von da an muss das Destillat, dessen Menge auch nicht bedeutend ist, als schwächerer Weingeist aufgesammelt und verwendet werden.

Für den *Spiritus Vini rectificatus* oder rectificirten Weingeist verordnet die Preuss. Pharmakopöe die Mischung von siebzehn Theilen des so erhaltenen höchst rectificirten Weingeists mit sieben Theilen destillirten Wassers und verlangt von ihm ein spec. Gewicht von 0,897 bis 0,90.

Als *Spiritus Vini alcoholisatus*, alkoholisirter Weingeist, ist von der Preuss. Pharmakopöe ein noch wasserärmerer, als der höchst rectificirte ist, aufgenommen und dafür folgende Vorschrift gegeben: Man soll ein Pfund trockenen essigsauren Kalis, wie es auf die S. 582 angegebene Weise, aber mit Anwendung von gereinigter Pottasche erhalten wird, mit vier Pfund höchst rectificirten Weingeists übergiessen, das Gemenge unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lassen und dann im Wasserbad destilliren, so lange Weingeist übergeht, der in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird und von 0,810 bis 0,812 spec. Gewicht sein soll. Das übrigbleibende essigsaure Kali kann zu neuen Destillationen verwendet werden. Das essigsaure Kali ist in Wasser und in Weingeist löslich, hält aber beim Erhitzen derartiger Lösungen das Wasser mit einer grösseren Kraft zurück, als den Weingeist. Auf diesem Verhalten beruht die angeführte Vorschrift zur Verstärkung oder Alkoholisirung des höchst rectificirten Weingeists. Aber die wasserbindende Kraft des essigsauren Kalis ist nicht so stark, dass nicht ein Theil des gebundenen Wassers mit den Weingeistdämpfen überdestilliren könnte, oder, umgekehrt, die Anziehung des Weingeists zum Wasser ist so stark, dass sie die Affinität des essigsauren Kalis zum Wasser theilweise überwindet, weshalb das Destillat immer noch eine gewisse Quantität Wassers enthält. Uebrigens kann statt des theuren essigsauren Kalis dasjenige unreine Chlorcalcium, welches bei der Darstellung des Salmiakgeistes abfällt, mit demselben und noch besserem Erfolg zur theilweisen Entwässerung des höchst rectificirten Weingeists benutzt werden. Man bringt dieses vollkommen wasserfrei, also im frischgeschmolzenen Zustand, zerstückelt in das Destillirgefäss und übergiesst es hier mit der achtfachen Menge höchst rectificirten Weingeists, lässt es damit unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen und destillirt dann den Weingeist im Wasserbad ab. Es mag nun essigsaures Kali oder Chlorcalcium als Entwässerungsmittel angewendet werden, so hat man darauf zu sehen, dass, wenn eine Retorte zum Destilliren verwendet wird, beim Eintragen des einen oder des anderen Nichts davon im Hals hängen bleibt oder beim Umschütteln dahin gelangt, damit das Destillat nicht damit verunreinigt werde. Die Destillation muss mit Zuziehung eines kräftig wirkenden Kühlapparates bewerkstelligt und bei der mässigsten Erhitzung ausgeführt werden. Dass das Chlorcalcium trotz seiner so mächtigen Anziehung zum Wasser nicht viel kräftiger entwässernd auf den Weingeist wirkt, als das essigsaure Kali, ist darin zu suchen, dass es mit dem Weingeist eine Verbindung bildet, die analog der Eigenschaft verschiedener Salze ist, beim Festwerden aus wässerigen Lösungen Krystallwasser aufzunehmen, und die Zersetzung dieser Verbindung, des sog. Alkoholates, findet erst bei einer Temperatur statt, wo das Chlorcalcium auch wieder einen Theil des aufgenommenen Wassers abgiebt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0609-7

Der wasserfreie Weingeist oder Alkohol, *Spiritus Vini s. Alkohol absolutus*, lässt sich aus dem alkoholisirten Weingeist dadurch darstellen, dass man ihn in einem Destillirgefäss mit seinem halben Gewicht frisch geschmolzenen Chlorcalciums oder soviel frisch geglühten, fein gepulverten kohlensauren Kalis, um den Weingeist vollständig in die Zwischenräume aufzunehmen, gut verschlossen einige Tage in Berührung lässt und dann, nach Ansetzung eines kräftigen Kühlapparates, im Wasserbad sehr mässig erhitzt und von dem Destillat nur so lange aufsammelt, als es ein spec. Gewicht von 0,791 zeigt, was als möglichst wasserfreier Weingeist gilt (das spätere Destillat ist als alkoholisirter Weingeist brauchbar). Der Weingeist lässt sich auch auf einem rein physischen Wege fast vollkommen wasserfrei darstellen. Bringt man nemlich höchst rectificirten oder alkoholisirten, aber auch selbst schwächeren Weingeist in eine vom Fett vollkommen gereinigte thierische Blase und hängt diese gut verbunden mehrere Wochen an einen warmen trocknen Ort, z. B. oberhalb des geheizten Zimmerofens auf, so wird der in ihr enthaltene Weingeist nach und nach stärker, so dass er zuletzt bis auf 97% steigt. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass die thierische Blase aus einem Gemische von Weingeist und Wasser nur das letztere durch ihr Gefüge dringen und oberflächlich verdunsten lässt, für den Weingeist aber so lange undurchdringlich ist, als noch einige Procente Wasser vorhanden sind. Tritt diese Concentration ein, so geht aber auch Weingeist durch die Blase und man würde denselben nach und nach gänzlich verlieren, wenn man diesen Punkt nicht beachtet, der sich dadurch kund giebt, dass die thierische Blase, welche während des Verdunstungsvorganges das Wasser beim Anfühlen sich kalt zeigt, beim Durchgang des Weingeistes das entgegengesetzte Gefühl, nemlich das von Wärme verursacht. (In der pharmaceutischen Praxis, beim Ausziehen von Pflanzen- und Thiertheilen zur Bereitung von Extracten, Tincturen u. s. w. hat man diese Erscheinung wohl zu beachten; da man nemlich die Gefässe nach der Füllung gewöhnlich mit Blase verschliesst und jene zur Digestion mehrere Tage lang an einem warmen Ort stehen lässt, so muss immer eine Verdunstung des Wassers, und zwar eine um so stärkere stattfinden, je weiter die durch die Blase verschlossene Oeffnung ist, wodurch das zu erzielende Resultat, nemlich die Ausziehung der nur in schwächerem Weingeist löslichen und das Rücklassen der in stärkerem Weingeist löslichen Substanzen wesentlich abgeändert werden kann. Man muss also Gefässe mit möglichst enger Oeffnung in Gebrauch ziehen oder, wenn dieses nicht angeht, die aufgelegte und trocken gewordene Blase mit einem leicht trocknenden Harzfirniss überziehen.) Der in der Blase gehörig verstärkte Weingeist ist zur Entfernung der aus der Blase ausgezogenen Substanzen einer vorsichtigen Destillation, und zwar am zweckmässigsten über frisch geschmolzenes Chlorcalcium, nachdem er mit diesem ein paar Tage in Berührung gestanden hat, zu unterwerfen.

Bei der Prüfung der verschiedenen Weingeistarten hat man fürerst das vorgeschriebene spec. Gewicht und dann die Abwesenheit des Fuselöles zu ermitteln; ersteres geschieht durch die für den Weingeist besonders construirten Aräometer oder durch Wägung auf die S. 9 ff. angegebene Weise, wobei jedoch stets die Temperatur berücksichtigt werden muss. Das Fuselöl erkennt man schon nach dem Reiben des Weingeistes zwischen den Händen an deren Geruch und chemisch dadurch, dass ein damit verunreinigter Weingeist beim Vermischen mit farbloser concentrirter Schwefelsäure oder am Licht mit salpetersaurem Silberoxyd roth wird und mit Kalilauge eingedampft und der trockne Rückstand mit Schwefelsäure vermischt den Geruch des Fuselöles im höchsten Grad entwickelt. Ist das Fuselöl bei der Reinigung durch chemisch wirkende Mittel beseitigt oder maskirt worden, z. B. durch Destillation des Weingeists mit Chlorkalk, oder mit Schwefelsäure und Essig oder mit Braunstein und Schwefelsäure, so enthält er dann besondere aus dem Weingeist ent-

standene flüchtige Körper, wie bei Anwendung von Chlorkalk das Chloroform, bei der von Schwefelsäure und Essig reinen und Essig-Aether, bei der von Braunstein und Schwefelsäure Aldehyd. Ersteres wird dadurch erkannt, dass man den Weingeist mit reiner Kalilauge erhitzt, wobei das Chloroform in ameisensaures Kali und Chlorkalium übergeht, in welchem letzteren nun das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd nachweisbar ist, nachdem man die Mischung mit reiner Salpetersäure gesättigt hat. Reiner und Essig-Aether sind in dem flüchtigsten Theil des Weingeists, indem man denselben der Destillation unterwirft und das zuerst übergehende Einachtel nochmals rectificirt und das erste Einachtel aufsammelt, durch Schütteln mit Wasser an der entstehenden Bildung zweier Schichten, der Essigäther aber noch besonders dadurch nachzuweisen, dass dieser flüchtigste Theil mit Kalilauge geschüttelt und eingedampft einen Rückstand giebt, der beim Vermischen mit hinreichender Schwefelsäure Essigsäure entwickelt. Aldehyd giebt sich im Weingeist dadurch kund, dass er beim Vermischen mit Kalihydrat gleich im ersten Augenblick mehr oder minder bräunlich gefärbt wird. (Ich hatte Gelegenheit, einen starken Weingeist, der aus Zuckerrübenmelasse gewonnen war, und sonst untadellhaft erschien, aber einen an Aldehyd erinnernden Geruch hatte, darauf zu untersuchen, fand auch dieses auf, machte aber zugleich die Beobachtung, dass jener Weingeist beim Vermischen mit der Kalilauge einen höchst widerlichen ekelerregenden Geruch entwickelte, den ich mit keinem anderen als mit dem vergleichen konnte, den man bei heisser Jahreszeit in den Räumen wahrnimmt, wo feuchte, nicht vollkommen entfleischte Knochen in grossen Massen lagern.) Der Weingeist muss ferner vollkommen farblos und beim Erwärmen durchaus flüchtig sein und darf weder auf Pflanzenfarben verändernd wirken, noch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Der wasserfreie Weingeist ist farblos, wasserhell, sehr dünn und beweglich, von 0,791 spec. Gewicht und ein Nichtleiter der Elektricität, bricht stark das Licht, siedet bei $+ 78^{0}$, verdunstet aber auch schon rasch bei gewöhnlicher Temperatur, ist nicht erstarrbar, hat einen angenehm geistigen Geruch und scharfen brennenden Geschmack, zieht aus der Luft und anderen feuchten Körpern sehr begierig Feuchtigkeit an, ist neutral und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser unter Verdichtung und Wärmeentwicklung, mit Schnee aber unter Temperaturerniedrigung.

Aus der beim Vermischen des Weingeists mit Wasser stattfindenden Verdichtung geht hervor, dass die Gewichts- und Volumenprocente eines wässerigen Weingeists verschieden sein und dass die Volumenprocente in höheren Zahlen ausgedrückt werden müssen. Im Handel gilt meist der Kauf nach Volumenprocenten oder Tralles'schen Graden; eine Vergleichung dieser und der Gewichtsprocente zum spec. Gewichte giebt umstehende Tabelle:

Der Weingeist löst alle an der Luft zerfliesslichen Salze, die meisten Chlormetalle und Sauerstoffsäuren, die Wasserstoffsäuren mit einfachem und zusammengesetztem Radical, Aetherarten, Pflanzenbasen, Zuckerarten, Harze, ätherische und fette Oele und bildet mit einigen Salzen Verbindungen, sog. Alkoholate. Er entzündet sich leicht an der Luft und verbrennt mit russfreier, bläulich-weisser und wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser; durch oxydirend wirkende Mittel wird er meist in

Aldehyd und Essigsäure und durch die Salzzeuger unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsäuren in eigenthümliche unter einander analoge Verbindungen (Chloral, Bromal und Iodal) verwandelt.

Weingeistgehalt in Procenten:	Specifisches Gewicht bei 17,5°, wenn die Procente sind nach Volumen	Gewicht:	Weingeistgehalt in Procenten:	Specifisches Gewicht bei 17,5°, wenn die Procente sind nach Volumen	Gewicht:
51	0,9320	0,9150	76	0,8728	0,8567
52	0,9300	0,9127	77	0,8700	0,8543
53	0,9279	0,9104	78	0,8672	0,8519
54	0,9257	0,9082	79	0,8645	0,8494
55	0,9236	0,9060	80	0,8619	0,8470
56	0,9214	0,9038	81	0,8593	0,8446
57	0,9191	0,9016	82	0,8568	0,8422
58	0,9169	0,8994	83	0,8535	0,8399
59	0,9147	0,8971	84	0,8508	0,8376
60	0,9123	0,8948	85	0,8486	0,8353
61	0,9101	0,8925	86	0,8452	0,8329
62	0,9078	0,8902	87	0,8424	0,8304
63	0,9056	0,8879	88	0,8396	0,8279
64	0,9033	0,8855	89	0,8367	0,8252
65	0,9011	0,8831	90	0,8338	0,8225
66	0,8987	0,8806	91	0,8306	0,8196
67	0,8964	0,8781	92	0,8272	0,8166
68	0,8940	0,8753	93	0,8235	0,8135
69	0,8917	0,8729	94	0,8196	0,8104
70	0,8892	0,8704	95	0,8155	0,8074
71	0,8867	0,8680	96	0,8110	0,8045
72	0,8841	0,8657	97	0,8064	0,8016
73	0,8813	0,8635	98	0,8026	0,7988
74	0,8786	0,8613	90	0,7986	0,7960
75	0,8757	0,8590	100	0,7932	0,7932

Für die Verdünnung von starkem Weingeist von bestimmter Stärke mit Wasser zu einer bestimmten Stärke giebt die Oestreich. Pharmakopöe nachstehende Tabelle:

Hundert Theile Weingeists bei 17,5° von:
sind zu vermischen mit destillirtem Wasser von 17,5°
für

Weingeistgrade nach dem Oestreich. (Meissnerschen?) Alkoholometer	verdünnten rectificirten in Raumtheilen,	Gewichtstheilen.	rectificirten in Raumtheilen.	Gewichtstheilen.	höchstrectificirten Weingeist in Raumtheilen,	Gewichtstheilen.
75°	26,45	30,14				
76	28,24	32,28				
77	30,04	34,43				
78	31,83	36,59				

Weingeistgrade nach dem Oestreich. (Meissnerschen?) Alkoholometer.	verdünnten rectificirten in Raumtheilen,	verdünnten rectificirten in Gewichtstheilen.	rectificirten in Raumtheilen,	rectificirten in Gewichtstheilen.	höchstrectificirten Weingeist in Raumtheilen,	höchstrectificirten Weingeist in Gewichtstheilen.
79°	33,62	38,77				
80	35,42	40,97				
81	37,22	43,19	1,36	1,58		
82	39,02	45,44	2,72	3,17		
83	40,83	47,71	4,09	4,78		
84	42,65	50,00	5,46	6,41		
85	44,47	52,32	6,84	8,05		
86	46,30	54,65	8,22	9,70		
87	48,12	57,01	9,60	11,38		
88	49,95	59,40	11,00	13,08		
89	51,79	61,83	12,41	14,80		
90	53,64	64,29	13,81	16,54		
91	55,50	66,78	15,22	18,31	1,26	1,52
92	57,36	69,31	16,64	20,10	2,52	3,05
93	59,24	71,87	18,07	21,92	3,80	4,61
94	61,12	74,48	19,51	23,77	5,09	6,20
95	63,01	77,14	20,96	25,65	6,39	7,82

Hat man also einen Weingeist von 95° Oestreich. in verdünnten rectificirten Weingeist zu verwandeln, so müssen auf 100 Mass desselben von 17,5° C. 63,01 Mass destillirten Wassers von derselben Temperatur oder auf 100 Pfund von jenem 77,14 Pfund von diesem, für rectificirten Weingeist aber auf 100 Theile des 95grädigen Weingeists entweder 20,96 Theile dem Raum oder 25,65 Theile dem Gewicht nach und für höchst rectificirten Weingeist auf 100 Theile des 95grädigen Weingeists 6,39 Theile dem Raume oder 7,82 Theile dem Gewicht nach genommen werden.

Während der Destillation reinen wässerigen Weingeists lässt sich aus der Temperatur des beim Sieden erzeugten Dampfes der Weingehalt des Destillates wie der der siedenden Flüssigkeit nach der von Gröning in Volumenprocenten aufgestellten Tabelle genau bestimmen, zu welchem Zweck in die Tubulatur des Helms oder der Retorte ein passendes Thermometer so eingesetzt wird, dass seine höheren Grade ausserhalb abzulesen sind. Die Tabelle giebt folgende Zahlen.

Temperatur des Dampfes nach Reaumur	Weingeistgehalt der kochenden Flüssigkeit bei 12,5° R.	Weingeistgehalt des Destillates bei 12,5° R.	Temperatur des Dampfes nach Reaumur	Weingeistgehalt der kochenden Flüssigkeit bei 12,5° R.	Weingeistgehalt des Destillates bei 12,5° R.
+61,75°	92%	93%	+70°	20%	71%
62,00	90	92	71	18	68
62,25	85	91,5	72	15	66
62,50	80	90,5	73	12	61
63,00	75	90	74	10	55
63,50	70	89	75	7	50
64	65	87	76	5	42
65	50	85	77	3	36
66	40	82	78	2	28
67	35	80	79	1	13
68	30	78	80	0	0
69	25	76	—	—	—

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0613-6

Diese Tabelle zeigt recht auffallend den Unterschied in dem Weingeistgehalt des Dampfes und der siedenden Flüssigkeit, sobald die Temperatur über 62° R. oder 77,5° C. gestiegen ist und dass dieser Unterschied um so mehr hervortritt, je mehr sich die Temperatur der des Siedpunktes des Wassers nähert.

Die Anwendung des Weingeists in verschiedenen Zuständen der Concentration ist in der Pharmacie so mannichfaltig, dass sie gar nicht braucht in Erwähnung gezogen zu werden; ausserdem werden die stärkeren Arten als Heizmaterial für Langenöfen und zur Darstellung der verschiedenen Weingeistfirnisse, Liqueure, Parfümerien, des Leuchtspiritus u. s. w. verwendet, während der verdünnteste, der Branntwein, das Genussmittel eines grossen Theiles aller civilisirten Nationen ist und leider im Uebermass genossen die Trunkenheit hervor- und bei fortwährender Ueberreizung des Organismus den Körper und Geist bis zur Kraftlosigkeit und Stumpfheit herabbringt. Für die Essigfabrikation wird der Weingeist im verdünntesten Zustand, nemlich mit 90% und darüber Wassergehalt, verwendet.

Aethyloxyd und Sauerstoffsäuren.

Das Aethyloxyd kann mit den Sauerstoffsäuren saure und neutrale Verbindungen bilden, von denen die ersteren als gepaarte Säuren betrachtet und desshalb Aethersäuren genannt werden; die neutralen Verbindungen sind die zusammengesetzten Aetherarten, die man als wirkliche Sauerstoffsalze betrachtet, von denen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, dass die in ihnen enthaltenen Säuren (wenn sie wirklich als solche in der Verbindung sind) nicht analog den übrigen Sauerstoffsalzen derselben Säure von den charakterisirenden Reagentien nachzuweisen sind, bevor nicht durch Alkalien eine Zersetzung in Alkalisalz und Weingeist (Aether resultirt nicht dabei) veranlasst worden ist. Die sauren Aethyloxydverbindungen lassen sich meist aus Weingeist und der betreffenden Sauerstoffsäure darstellen, während die neutralen Verbindungen fast durchgehends nur dann entstehen, wenn Aethyloxyd im Bildungsmoment mit der Säure im Moment ihres Freiwerdens in Berührung kommt, d. h. wenn ein Sauerstoffsalz mit Weingeist und hinreichender Schwefelsäure behandelt wird. Die neutralen Aethyloxydverbindungen sind meist tropfbarflüssig, doch einige auch fest und krystallisirbar, haben meist einen starken ätherartigen und brennenden, nicht selten zugleich ganz eigenthümlichen Geschmack und ähnlichen Geruch, sind mehr oder weniger leicht flüchtig und sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und lassen sich leicht entzünden.

Saures schwefelsaures Aethyloxyd. *Weinschwefelsäure.*

Diese Verbindung, auch Aetherschwefelsäure ($C_4H_5O, 2SO_3, HO$) benannt, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aetherdämpfe oder beim Vermischen und Erhitzen von Weingeist und Schwefelsäure und ist im isolirten Zustand eine syrupartige, farblose, saure Flüssigkeit, die in

Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich ist und in der weingeistigen Lösung beim Erhitzen nicht eher Aether ausgiebt, bis sie siedet (bei + 127°), und endlich, wenn die Temperatur durch weitere Concentration so weit gestiegen, dass der Siedpunkt über 160° liegt in Schwefligsäure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle zerfällt; die wässerige Lösung giebt unter 120° nur Weingeist aus; sie giebt mit den basischen Oxyden, selbst mit Baryt, in Wasser lösliche Salze.

Die Weinschwefelsäure ist desshalb von pharmaceutischem Interesse, weil sie die Hauptrolle beim Aetherbildungsprocess (vergl. daselbst) spielt und ein Bestandtheil des Haller'schen Sauerelixirs, *Elixir acidum Halleri* ist; dieses wird nach der Oestreich. Pharmakopöe, die es als *Liquor acidus Halleri* aufführt, durch Mischen von gleichen Theilen höchst rectificirten Weingeistes und gereinigter concentrirter Schwefelsäure in der Weise, dass die Mischung warm wird, dargestellt, während die Preuss. Pharmakopöe, welche das Arzneimittel als *Mixtura sulphurica acida* aufführt, verordnet, drei Unzen höchst rectificirten Weingeists durch allmäliges Zuträpfeln mit einer Unze rectificirter Schwefelsäure zu vermischen; es unterscheidet sich also das letztere Mittel durch einen geringeren Gehalt an Schwefelsäure und, weil die Mischung nicht warm wird, von Weinschwefelsäure von dem der Oestreich. Pharmakopöe, welche eben die ursprüngliche Vorschrift beibehalten hat.

Salpetrigsaures Aethyloxyd oder Salpetrigäther.

Aethylum oxydatum nitrosum, *Aether nitrosus*

AeO oder $C_4 H_5 O, NO_3$.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd erzeugt sich im reinen Zustand, wenn Salpetrigsäure auf wässerigen Weingeist wirkt, wobei sich die Verbindung bei gehöriger Abkühlung sogleich abscheidet und eine blassgelbe, bewegliche, schon bei 16,4° siedende, angenehm nach Reinetten riechende und süsslich und brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,947 spec. Gewicht darstellt. Ist für sich nicht officinell, macht aber neben Aldehyd und unverändertem Weingeist den Bestandtheil des versüssten Salpetergeistes, *Spiritus Nitri dulcis*, aus.

Dieses Präparat ist in der Oestreich. Pharmakopöe noch fälschlich als *Spiritus Aetheris nitrici* (richtig wäre „*nitrosi*", wie auch die Preuss. Phamakopöe es thut, da hier kein salpetersaures, sondern salpetrigsaures Aethyloxyd in Lösung ist) aufgenommen und wird von derselben folgende Vorschrift gegeben: Eilf Unzen höchst rectificirten Weingeists und drei Unzen concentrirter Salpetersäure werden in einen Glaskolben gebracht und nach Ansetzung eines Kühlapparates bei gelinder Erhitzung davon zehn Unzen Destillates übergezogen; dieses wird mit der zur Neutralisation nöthigen Menge einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gemischt und unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen gelassen und nun bei gelinder Erwärmung rectificirt, das Destillat aber in kleinen, vollständig davon angefüllten und bestens verschlossenen Flaschen an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Preuss. Pharmakopöe führt das Präparat als *Spiritus Aetheris nitrosi*, auch als *Spiritus nitrico-aethereus*, Schwefelätherweingeist, auf und giebt dafür nachstehende Vorschrift: Drei Unzen rauchender Salpetersäure werden mit grosser Vorsicht zu vierundzwanzig Unzen alkoholisirten

Weingeists gemischt; aus einer Retorte werden von dem Gemische bei gelindem Feuer zwanzig Unzen Destillates übergezogen, das man mit einer Drachme gebrannter Magnesia 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen lasse und dann die abgegossene Flüssigkeit einer neuen Destillation, bis zur Trockne fortgesetzt, unterwerfe, wobei jedoch die erste eine Unze des Destillates zu beseitigen sei.

Bei der Befolgung einer dieser Vorschriften hat man Folgendes zu beachten. Die Mischung des Weingeists mit der Salpetersäure muss mit der Vorsicht ausgeführt werden, dass keine Erwärmung stattfinde, weil bei dem concentrirten Zustand des Weingeists sehr leicht eine solche heftige Reaction eintreten kann, dass in Folge der Gasentwicklung ein fast explosives Aufschäumen erfolgt; man muss desshalb das Gefäss mit dem abgewogenen Weingeist in ein anderes mit möglichst kaltem Wasser versehenes einsetzen und nun die Salpetersäure fast nur tropfenweise unter stetem Umrühren zusetzen. Am zweckmässigsten ist es aber, den gläsernen Destillirapparat vor der Füllung gehörig in das Sand- oder Wasserbad einzusetzen und den Liebig'schen Kühlapparat damit zu verbinden, worauf man durch die Tubulatur der Retorte mittels eines Trichters, dessen Röhre bis an den Boden langt, fürerst den Weingeist und dann vorsichtig die Salpetersäure eingiesst, wobei letztere wegen ihres hohen spec. Gewichtes am Boden bleibt; man lässt nun die Vorrichtung gehörig verschlossen und mit Ansetzung der Vorlage an den Kühlapparat (im Fall ja eine stürmische Reaction eintreten und das Gemische überlaufen sollte) so lange stehen, bis die Mischung erfolgt ist. Hierauf folgt die Destillation bei dem mässigsten Feuer und unter steter Beaufsichtigung des Inhaltes der Retorte, damit bei zu starkem Aufschäumen die Hitze (am besten abstellbarer Dampf) gemässigt werden kann. Es findet nun ein im Gange nicht gehörig zu verfolgender und darzustellender Process statt. Die Salpetersäure wird zum Theil durch Abgabe von Sauerstoff an einen Theil Weingeist, der in Aldehyd übergeht, zu Salpetrigsäure desoxydirt, die mit einem anderen Theil Weingeist in Wechselwirkung tritt, die Abscheidung von einem Antheil Wassers und die Bildung von Aethyloxyd bedingt, das sich mit der Salpetrigsäure verbindet. Diese Reaction tritt aber erst dann ein, wenn Salpetersäure und Weingeist in einem gehörigen Verhältniss sind; das ist nun namentlich bei der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe nicht der Fall, sondern der Weingeist in zu reichlicher Menge vorhanden, wesshalb er bei einem ruhigen Gang der Arbeit zum grossen Theil zuerst und unverändert übergeht, bis endlich die Aetherbildung erfolgt. Das übergegangene Destillat ist bei der vorsichtigsten Arbeit doch immer etwas sauer und muss durch Behandlung mit einem kohlensauren Alkali oder mit gebrannter Magnesia entsäuert und dann nochmals rectificirt werden. Hier liegt nun in der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe, die ersten Portionen im Gewicht einer Unze zu beseitigen, der grösste Fehler, denn gerade in den ersten Antheilen des Destillates ist der an und für sich so äusserst flüchtige Salpeteräther enthalten, der dem Präparat entzogen werden soll. Wir wollen glauben, dass dieser Theil der Vorschrift ein Schreibfehler gewesen ist und es heissen sollte, die letzte Unze des Destillates zu beseitigen, was zweckmässig ist, weil da fast nur Wasser übergeht.

Die Unsicherheit in der Zusammensetzung des versüssten Salpetergeistes, die er nach den Vorschriften beider Pharmakopöen erhalten wird, und die Gefährdungen, die bei diesen Bereitungsweisen vorkommen können, werden nach dem von Kopp ermittelten und von Mohr empfohlenen Verfahren beseitigt. Man soll Weingeist von 0,835 spec. Gewicht, Wasser und Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, von jedem 24 Unzen mischen, das Gemische in einem Kolben oder Retorte geben, die mit dem äusserst kräftig, am besten durch Eis wirkenden Kühlapparat so verbunden ist, dass der Hals steigend steht; in die Retorte oder den Kolben giebt man ausserdem Kupferspäne. Bei gelin-

der Erhitzung werden 24 Unzen Destillates übergetrieben und dieses durch die nöthige Menge ätzender Kalilauge neutralisirt. Die Flüssigkeit wird nun in einen reinen Kolben oder in eine Retorte auf 4 Unzen trockenen Chlorcalciums gebracht und bei der gelindesten Erwärmung und möglichster Abkühlung des Destillates so viel übergezogen, das dasselbe den Raum von 8 Unzen Weingeists einnimmt; dieses Destillat mit so viel höchst rectificirten Weingeists vermischt, dass das Gemische den Raum von 24 Unzen Weingeists einnimmt, soll der *Spiritus Aetheris nitrosi* der Officinen sein, und ebenfalls in kleinen, etwa 2 Unzen fassenden, gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Der Vorgang ist hier abweichend von dem vorher angedeuteten Process; es findet nemlich wegen der Verdünnung des Weingeists mit Wasser keine Bildung von Nebenproducten statt und die Salpetrigsäure, die hier durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Kupfer erzeugt wird, wirkt so ruhig auf den Weingeist, dass der Process ohne Aufschäumen von statten geht. Es ist so viel Weingeist vorhanden, dass keine Salpetrigsäure ungebunden und selbst ein grosser Theil von jenem unverändert bleibt, der mit dem Salpetrigäther überdestillirt. Bei der Rectification des entsäuerten Präparates über Chlorcalcium in der gelindesten Wärme wird Wasser und Weingeist von diesem zurück gehalten und es geht nun fast absolut reiner Salpetrigäther über, der durch Weingeist verdünnt ein dem Aetherweingeist und Essigätherweingeist analoges Präparat giebt.

Der Salpeterätherweingeist der Pharmakopöen soll vollkommen klar und farblos oder schwach gelblich sein, einen angenehm ätherischen Geruch und einen süsslichen ätherischen Geschmack besitzen, möglichst frei von Säure und von 0,830 nach der Oestreich. und von 0,820 bis 0,825 spec. Gewicht nach der Preuss. Pharmakopöe sein. Die Säuerung des Salpeterätherweingeists ist wegen des Wassergehaltes im Weingeist bei den bestverschlossenen Gefässen nicht zu vermeiden und darf nicht etwa durch Alkalien und nochmalige Rectification, wodurch er immer schlechter wird, beseitigt, sondern muss dadurch vorgebeugt werden, dass man in die Aufbewahrungsgläser etwas neutralen weinsauren Kalis giebt, das in Folge seiner Neigung, saures weinsaures Kali zu bilden, jede Spur von Säure anzieht; solcher säuerlicher Salpeterätherweingeist hat die Eigenschaft, Guajakharz blau zu färben.

Essigsaures Aethyloxyd oder Essigäther.

Aethylum oxydatum aceticum, *Aether aceticus* . $AeO, \overline{A}$
oder $C_4 H_5 O, C_4 H_3 O_3$.

Der Essigäther bildet sich bei der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Weingeist auf essigsaure Salze, in geringer Menge auch bei den Oxydationsprocessen des Weingeistes, bei der Einwirkung von Schwefeligsäure oder Schwefelsäure auf eine Gemische von Weingeist und Essigsäure u. s. w. Er wird häufig in Fabriken dargestellt, doch verordnen unsere Pharmakopöen seine Bereitung in den pharmaceutischen Laboratorien.

Zur Bereitung des Essigäthers wird von der Oestreich. Pharmakopöe folgendes Verfahren vorgeschrieben. Man soll sechs Unzen vollkommen ausgetrockneten essigsauren Natrons in einem Kolben mit einem Gemische aus sechszehn Unzen höchst rectificirten Weingeists mit zwanzig Unzen concentrirter englischer Schwefelsäure übergiessen, damit 24 Stunden stehen lassen und nach Ansetzung eines Liebig'schen Kühl-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0617-9

apparates und einer gut abgekühlten Vorlage achtzehn Unzen Destillates überziehen. Dieses wird mit seinem gleichen Volumen concentrirter Kochsalzlösung geschüttelt, die davon getrennte ätherische Flüssigkeit 24 Stunden lang mit Chlocalcium in Berührung gesetzt und hierauf im Wasserbad rectificirt. Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man zwölf Unzen vollkommen ausgetrockneten essigsauren Natrons mit einem Gemische aus dreizehn Unzen alkoholisirten Weingeists und vierzehn Unzen roher Schwefelsäure in einem Kolben oder einer tubulirten Retorte von Glas übergiessen, die Destillation bei gelindem Feuer und guter Abkühlung der Vorlage vornehmen, bis ungefähr zwölf Unzen übergegangen sind, und das Destillat mit der zur Scheidung des Aethers nöthigen Menge essigsaurer Kalilösung geschüttelt und die abgenommene ätherische Flüssigkeit bei sehr gelindem Feuer über eine Drachme gebrannter Magnesia rectificirt werden.

Bevor das Specielle dieser Bereitungsweise besprochen wird, soll der chemische Vorgang erklärt werden. Wenn Schwefelsäure auf essigsaures Natron wirkt, wird unter Bildung von schwefelsaurem Natron Essigsäure in Freiheit gesetzt; findet diese in der Bildung begriffenes Aethyloxyd vor, so verbindet sie sich damit zu essigsaurem Aethyloxyd; zur Bildung von Aethyloxyd ist aber das Vorhandensein von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd oder Weinschwefelsäure nothwendig, die aus 1 Antheil Weingeists und 2 Antheilen Schwefelsäure entsteht und aus 1 Antheil schwefelsauren Aethyloxydes und 1 Antheil Schwefelsäurehydrates besteht. Hieraus geht hervor, dass bei der Bereitung des Essigäthers auf 1 Antheil essigsauren Natrons 1 Antheil wasserfreien Weingeists und 3 Antheile Schwefelsäure erforderlich sind. Diesen Verhältnissen entspricht aber keine der obigen Vorschriften, indem eines Theiles die Menge des Weingeists zu gross, anderen Theiles die der Schwefelsäure zu gering ist, denn mit Berücksichtigung des Wassergehaltes im Weingeist stellen sich die Gewichtsverhältnisse auf chemische Antheile übergeführt, bei der

Oestreich. Pharm. 1 Anth. essigs. Natron, 1 1/2 Anth. Weingeist u. 2 Anth. Schwefels.,
Preuss. „ 1 „ „ „ 2 „ „ „ 2 „ „

heraus, wodurch die Uebelstände erregt werden, dass einerseits unveränderter Weingeist gleich in Anfang der Destillation, anderseits aber nach der Zersetzung der Weinschwefelsäure und Destillation des flüchtigen Products ungebundene Essigsäure übergeht, und dass endlich beim Waschen des ätherischen Destillates ein um so grösserer Verlust an Essigäther entstehen muss, je grösser die Menge des übergegangenen Weingeistes war. Die richtigen Verhältnisse mit Berücksichtigung des Wassergehaltes des Weingeists sind aber auf 16 Theile wasserfreien essigsauren Natrons 10 Theile höchst rectificirten Weingeists und mindestens 30 Theile Schwefelsäure nach der Oestreich. oder auf 12 Th. wasserfreien essigsauren Natrons 6 1/2 Theile alkoholisirten Weingeists und 22 Theile Schwefelsäure nach der Preuss. Pharmakopöe und selbst die Schwefelsäure um 1/4 bis 1/3 mehr ist vortheilhaft, weil dadurch dem Bestreben des Natrons, ein saures schwefelsaures Salz zu bilden, schon von vornherein genügt wird, ohne die zur Bildung des sauren schwefelsauren Aethyloxydes nöthige Menge von Schwefelsäure nur in etwas zu beanspruchen.

Für den Gang der Arbeit ist Folgendes zu bemerken. Als Destillirgefäss eignet sich ein Kolben besser als eine Retorte, weil bei der höheren Steigung der Dämpfe dann um so mehr nur die flüchtigsten übergehen und weil man in dem Kolben ganz unbesorgt wegen einer Verunreinigung des Destillates das pulverige essigsaure Natron durch Umschwenken mit der sauren Flüssigkeit vollständig vermischen kann und dieses ist unbedingt nothwendig zu einer gehörigen Zersetzung; man muss sogleich nach dem Zugiessen Alles in ein gleichartiges Gemische verwandeln, weil das entstehende Glaubersalz oberflächlich das essigsaure Natron so bedecken würde, dass die übrige Flüssigkeit

nur schwierig durchdringt. Die Kühlvorrichtung und die Vorlage müssen möglichst kalt gehalten werden, so wie im Anfang nur eine sehr gelinde Erhitzung gegeben werden darf, die nur langsam zu steigern ist. Die Menge des abzuziehenden Destillates ist von der Preuss. Pharmakopöe etwas gering angegeben und es können füglich noch 4—5 Unzen mehr aufgesammelt werden. In Betreff des Waschens des Essigäthers ist in der Preuss. Pharmakopöe ein Mittel, die essigsaure Kalilösung vorgeschrieben, das selbst einen grösseren Verlust an Aether bedingt, als die von der Oestreich. Pharmakopöe zu jenem Zweck vorgeschlagene Kochsalzlösung. Die Rectification über gebrannter Magnesia ist eine unangenehme, schwierig auszuführende Arbeit, weil sie ein Stossen der erhitzten Flüssigkeit verursacht; ist eine Entsäuerung nöthig, so ist es zweckmässiger, den mit der Magnesia längere Zeit in Berührung gelassenen Aether abzugiessen und für sich zu rectificiren. Die Rectification über Chlorcalium, wie sie die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, bezweckt die Beseitigung des Wassers und selbst des Weingeists, wenn sie bei der möglichst niedrigen Destillationswärme ausgeführt wird.

Als das einfachste und sicherste Verfahren zur Darstellung eines tadellosen Essigäthers empfiehlt Mohr folgendes: Man soll 9 Unzen Essigsäure (wie sie durch Zersetzung und Destillation von 10 Theilen krystallisirten essigsauren Natrons und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, also $\dot{A}$,7 HO ist) mit 8 Unzen höchst rectificirten Weingeists und 8 Unzen concentrirter Schwefelsäure aus einem Kolben oder einer Retorte von Glas mit vorgelegtem Kühlapparat und angesetzter Vorlage der Destillation unterwerfen und 10 Unzen Destillat aufsammeln, das mit seinem halben Volumen concentrirter Kalisalzlösung zu schütteln und nach Beseitigung der Salzlösung über Chlorcalcium zu rectificiren ist.

Der absolut reine Essigäther soll ein spec. Gewicht von 0,866 haben, während die Oestreich. Pharmakopöe für das officinelle Präparat dasselbe zu 0,890 und die Preuss. zu 0885 bis 0,89 angiebt; er ist klar, farblos, sehr beweglich, von angenehmem Geruch und Geschmack und löst sich im reinen Zustand in der $11\frac{1}{2}$fachen Menge Wassers; nach der Oestreich. Pharmakopöe soll er aber in nicht weniger als 10 und nach der Preuss. sogar in 7 bis $7\frac{1}{2}$ Theilen Wassers löslich sein; er mischt sich mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme und unter Entwicklung des Geruches nach Essigsäure und wird in Berührung mit Wasser sauer.

Das officinelle Präparat soll frei von Schwefelsäure und sonst neutral sein, darf beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen nur $\frac{1}{5}$ bis höchstens $\frac{1}{4}$ verlieren, und kohlensaures Kali nicht feucht machen und muss sich vollständig und leicht verflüchtigen lassen.

Der Essigäther wird häufig als Heilmittel für sich oder mit Weingeist vermischt als sog. Essigätherweingeist, *Spiritus Aetheris acetici s. acetico-aethereus* (nach der Preuss. Pharmakopöe aus einem Theil Essigäthers und drei Theilen höchstrectificirten Weingeists zu mischen und von 0,845 bis 0,85 spec. Gewicht), ferner zur Darstellung von Räucheressenzen und anderen Parfümerien, sowie zur Nachbildung von Cognac verwendet.

Von den übrigen zusammengesetzten Aetherarten sind noch zu nennen der Buttersäureäther und der Baldriansäureäther, die wegen ihrer Verwendung bei der Fabrikation von künstlichem Rum wohl mitunter aus den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0619-3

Officinen verlangt werden und aus Butterseife oder irgend einem baldriansauren Salz durch Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure analog dem Essig-Aether darzustellen sind, so wie der Oenanthäther oder das önanthylig-saure Aethyloxyd, welches sich fertig gebildet in der Schale der Quitten und als Gährungsproduct im Fuselöle des Wein- und Getreidebranntweins findet. Auch der Ameisensäureäther ist zu nennen, da er jedentalls die Ursache des eigenthümlichen Geruchs des Ameisenspiritus ist.

Aethyl und Salzzeuger.

Durch die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Weingeist findet ein der Aetherbildung analoger Vorgang statt, nur dass der Sauerstoff des Aethyloxydes im Weingeist durch das Radical der Wasserstoffsäure ersetzt wird, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure Chloräthyl gebildet wird und Wasser nicht allein als Scheidungs-, sondern auch als Bildungsproduct auftritt ($C_4 H_5 O, HO + ClH = C_4 H_5 Cl + 2 HO$). Diese Verbindungen sind flüssig und haben einen durchdringenden ätherartigen Geruch. Wirken jedoch die reinen Salzzeuger auf das Aethyloxyd oder sein Hydrat, so findet je nach der Masse derselben und der Dauer der Einwirkung ein stufenweises Verdrängen des Wasserstoffes im Aethyl und Ersetzen durch Chlor statt.

Ein Gemische dieser gechlorten, wasserstoffärmeren Aethylverbindungen ist der versüsste Salzgeist, *Spiritus Salis dulcis*, welcher jetzt als *Spiritus Aetheris chlorati* oder *muriatico-aethereus*, Chloräther weingeist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist. Zu seiner Bereitung stimmen in Betreff der Gewichtsverhältnisse die Vorschriften beider Pharmakopöen überein; man soll ein Gemenge von sechszehn Unzen Kochsalzes und sechs Unzen gepulverten Braunsteins in einer Retorte mit einem Gemische von zwölf Unzen roher Schwefelsäure und achtundvierzig Unzen alkoholisirten, oder nach der Oestreich. Pharmakopöe, höchst rectificirten Weingeists übergiessen und nach der innigen Vermischung der Destillation unterwerfen. Von nun an weichen die Vorschriften von einander ab; nach der Oestreich. Pharmakopöe sollen sechsundreissig Unzen Destillates abgezogen und dieses mit der zur Neutralisation nöthigen Menge krystallisirten kohlensauren Natrons der Rectification unterworfen, nach der Preuss. Pharmakopöe aber zweiundvierzig Unzen Destillates abgezogen, dieses mit drei Drachmen oder der zur Neutralisation hinreichenden Menge gebrannter Magnesia geschüttelt und nach dem Abgiessen rectificirt werden.

Bei der Bereitung des versüssten Salzgeistes hat man fürerst das Kochsalz auszutrocknen, zu zerreiben und mit dem gepulverten Braunstein innigst zu vermengen, dann aber das erkaltete schwefelsaure Weingeistgemische zuzusetzen und durch Umschwenken innigst mit dem Pulver zu mischen. An die Retorte muss ein wirksamer Kühlapparat und eine gut abgekühlte Vorlage gesetzt werden, die Retorte aber im Sandbad befindlich sein. Bei der vorsichtigen Anwärmung desselben und auch schon zuvor beginnt die Einwirkung des Schwefelsäurehydrates auf das Gemenge von Kochsalz mit Braunstein; fürerst entsteht aus jenem mit dem Kochsalz schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure ($NaCl + SO_3, HO = NaO, SO_3 + ClH$); letztere wird durch

den Sauerstoff des Braunsteins in Wasser verwandelt und Chlor abgeschieden, das nun den Wasserstoff des Aethyloxydes im Weingeist verdrängt, indem nemlich ein Theil Chlors mit dem Wasserstoff des Aethyloxydes zu Chlorwasserstoff zusammentritt (der durch den Braunstein immer wieder zersetzt wird) und der andere Theil Chlors genau im Verhältniss zu dem abgeschiedenen Wasserstoff statt dessen in die Verbindung tritt. Bei einer gehörig geleiteten Destillation geht der grösste Theil der verlangten Quantität versüssten Salzgeistes vollkommen neutral über und bedarf keiner weiteren Bearbeitung, weshalb es zweckmässig ist, das Destillat in verschiedenen Antheilen aufzusammeln und nur die sauren Portionen in der angegebenen Weise zu reinigen.

Der Chloräther weingeist soll eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und gleichem, aber auch gewürzhaftem Geschmack und von 0,815 bis 0,820, nach der Oestreich. Pharmakopöe von 0,83 bis 0,84 spec. Gewicht, durchaus neutral und vollständig flüchtig sein und darf durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden; beim Vermischen mit der 3- bis 4fachen Menge Wassers lässt er einen ölartigen Körper, sog. Salzäther fallen. Er dient fast nur als innerliches Heilmittel.

Ein Arzneimittel, das ebenfalls ein mehr oder weniger entwasserstofftes und dagegen gechlortes Aethyl enthält, ist die Bestuscheff'sche Nerventinctur, *Tinctura nervino-tonica Bestuscheffii*, die in einer sehr vereinfachten und verbesserten Vorschrift jetzt in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Spiritus Ferri chlorati aethereus*, ätherischer Chloreisenspiritus aufgeführt ist; nach der ersteren soll man eine Unze krystallisirten Eisenchlorides mit zwölf Unzen Aetherweingeists in einem Glas schütteln, das Gemische gut verschlossen einige Tage stehen lassen und dann die helle Flüssigkeit abgiessen und in einem mit einem Glasstopfen verschlossenen Glas aufbewahren. Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man zwei Drachmen Anderthalb-Chloreisenflüssigkeit mit vier Unzen Aetherweingeists vermischt in cylindrischen wohlverschlossenen Glasflaschen so lange dem Sonnenlicht aussetzen, bis die braungelbe Farbe ganz verschwunden ist, nachher das Gefäss an einen nicht sonnigen Ort bringen und es zuweilen öffnen, bis die Flüssigkeit eine schwach gelbe Farbe erhalten hat, und sie nun in mit einem Glasstopfen versehenen Glas aufbewahren. Durch den Einfluss des Lichtes wirkt $^1/_3$ des Chlors in dem Eisenchlorid auf den Wasserstoff im Aethyloxyd und es entsteht neben dem gechlorten Aethyl zugleich Eisenchlorür, wodurch die Flüssigkeit farblos, aber beim Zutritt der Luft durch Oxydation wieder gelblich wird. Das Präparat muss ähnlich dem versüssten Salzgeist riechen (nach der Preuss. Pharmakopöe von 0,835 bis 0,84 spec. Gewicht sein) und styptisch eisenartig schmecken und darf nicht von zu dunkler, sondern muss von goldgelber Farbe sein.

III. Die officinellen Verbindungen mit unbestimmtem Radical.

A. Die organischen Säuren.

Bernsteinsäure.

Acidum succinicum. $C_4 H_2 O_3$ oder $\overline{S}$.

Die Bernsteinsäure findet sich fertig gebildet im Bernstein und einigen Terpentinsorten, auch in einigen Pflanzen, und wird

erzeugt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Wachs, Stearinsäure, Margarinsäure, Wallrath und einige andere Fette, so wie auch in Folge eines Gährungsprocesses aus Aepfelsäure und Asparagin, ja selbst in sehr geringer Menge bei der weinigen Gährung des Zuckers. Sie wird jedoch gewöhnlich aus dem Bernstein und zwar fabrikmässig bereitet und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Anwendung der aus dem Handel bezogenen Säure.

In den Fabriken stellt man die Bernsteinsäure auf die Weise dar, dass man pulverigen Bernstein in zur Hälfte davon angefüllten gläsernen Retorten, die in der Kapelle ziemlich hoch mit Sand umgeben werden, bei allmälig gesteigerter Erwärmung so weit und so lange erhitzt, bis er ins Schmelzen gekommen ist und ruhig ohne Ausstossung weisser Dämpfe fliesst, während dem die an den Retortenhals gesetzte Vorlage durch einen reichlichen Strom kalten Wassers stets kühl gehalten wird. So wie der Bernstein ruhig und ohne weitere Ausstossung von Dämpfen fliesst, wird die Erhitzung unterbrochen und nach dem Erkalten der Retorte dieselbe zerschlagen, um theils den geschmolzenen Bernstein als sog. Bernsteincolophon, *Colophonium Succini*, zur Bernsteinfirnissbereitung verwenden, theils die in dem Retortenhals befindliche unreine Bernsteinsäure herausnehmen und als solche verwenden oder mit der in der Vorlage befindlichen, von einer öligen Schicht bedeckten wässerigen Lösung der Säure verarbeiten und reinigen zu können.

Die Anwendung von Retorten, die nachher zerschlagen werden müssen, machen die Gewinnung der Bernsteinsäure kostspielig, ohne volle Sicherheit zu gewähren, dass der geschmolzene Bernstein nicht weiter erhitzt worden sei, als für ein gutes Bernsteincolophon erforderlich ist. Man hat desshalb einen Apparat construirt, der gestattet, dass der Bernstein, so wie er ruhig schmilzt, sogleich durch ein Sieb oder einen Durchschlag fliessend ausserhalb der weiteren Einwirkung der Wärme gebracht wird, dagegen die Bernsteinsäure nebst den übrigen Destillationsproducten nach einem Kühlapparat tritt, wo sie sich zum Theil verdichtet, zum Theil in Wasser gelöst und mit dem öligen Destillat nach einer Vorlage abfliesst. Ich habe einen derartigen Apparat in meiner „Cameralchemie“ dritte Abtheil. S. 187 und 188 beschrieben und durch eine Illustration veranschaulicht; in einem solchen Apparat, dessen Schmelzraum 20 Pfund Bernstein fasste, habe ich in einer Tagesarbeit mit einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwand von Heizmaterial nicht selten 120 bis 160 Pfund Bernsteins geschmolzen und ist auch darin die Ausbeute an Säure nicht ganz so hoch, wie beim Schmelzen in Retorten, so ist dagegen das Bernsteincolophon um so besser und dieses ist die Hauptsache, da seine Güte auch die des aus ihm bereiteten Bernsteinfirnisses bedingt. Bei Anwendung dieses Apparates bleibt viel Bernsteinsäure mit Oel vermischt in dem Rohr des Kühlapparates und muss herausgekratzt werden.

Die feste Bernsteinsäure, wie sie bei der Destillation des Bernsteins auftritt, ist das früher gebräuchliche und eigentlich wirksame Präparat; wird sie als solche verlangt, so schlägt man das Sublimat zu wiederholten Malen in Fliesspapier ein, bis dieses Nichts mehr annimmt. Jetzt verwendet man, aber leider mit Unrecht, die gereinigte Säure, die um so wirkungsloser ist, je mehr sie von den empyreumatischen Theilen befreit wird. Bei der Reinigung löst man den festen Theil der Säure in der bei der Destillation gleichzeitig gebildeten wässerigen Flüssigkeit, nachdem diese von dem öligen Theil abgelassen oder abgehoben worden ist, und in dem Waschwasser dieses Oeles (das eben zur Ausziehung aller Bernsteinsäure mit kochendem Wasser angerührt wird), lässt die gesammte Flüssigkeit durch ein mit Wasser genässtes Filter laufen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0622-6

und verdampft das Filtrat zur Krystallisation, die Mutterlauge aber so oft, als sie noch Krystalle giebt. Sämmtliche Krystallisationen werden dann in der geringsten Menge kochenden Wassers gelöst und die heiss filtrirte Lauge der Abkühlung überlassen, wo nun diejenige Bernsteinsäure krystallisirt, die bei gehöriger Wirksamkeit allen Anforderungen entspricht. Eine weitere Reinigung, um sie weiss und geruchlos zu erhalten, ist für die pharmaceutisch-medicinische Verwendung ganz zweckwidrig und man darf nicht etwa aus dem Handel eine Säure beziehen wollen, welche vollkommen farb- und geruchlos ist, und eben so wenig eine farbige und riechende Säure durch Digestion mit Holzkohle oder gar durch Behandlung mit Chlor reinigen, weil hiermit ihre medicinische Wirksamkeit beseitigt wird.

Da aber eben die Wirksamkeit der Bernsteinsäure in den öligen Zersetzungsproducten des Bernsteins liegt, so darf man noch weniger eine künstlich erzeugte Bernsteinsäure in der Pharmacie verwenden. Wir können jedoch nicht umhin, eine Methode der Erzeugung von Bernsteinsäure anzugeben; wird nemlich äpfelsaurer Kalk in seiner wässerigen Lösung bei 35 bis 40° mit faulem Käse in Berührung gebracht, so beginnt alsbald eine Gährung, die mit der Entwicklung von Kohlensäure verbunden ist; hört diese Erscheinung auf, so findet sich nun in der Flüssigkeit kein äpfelsaurer, sondern bernsteinsaurer nebst essigsaurem Kalk und als Absatz kohlensaurer Kalk ($6\,C_4H_2O_4 + 3\,HO = C_4H_2O_3, HO + C_4H_3O_3 + 4\,CO_2$).

Wird nun die helle Flüssigkeit durch Verdunsten etwas concentrirt und mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich schwefelsaurer Kalk ab, während die Bernsteinsäure (und Essigsäure) in Freiheit gesetzt wird. Das Filtrat giebt beim Erkalten, wenn es gehörig concentrirt worden, krystallisirte Bernsteinsäure, die durch Umkrystallisiren aus der geringsten Menge heissen Wassers zu reinigen ist.

Die absolut reine Bernsteinsäure krystallisirt als Hydrat ($\bar{S}$,HO) in farb- und geruchlosen, luftbeständigen, schiefen rectangulären Prismen, schmilzt bei 180° und sublimirt bei 235° mit Verlust eines halben Antheils Krystallwassers in Nadeln oder Blättchen, mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt aber ganz ohne Wasser, röthet Lackmus, löst sich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether, und wird nicht durch Chlor oder Salpetersäure verändert. Die officinelle Säure ist weiss oder gelblich, riecht nach Bernsteinöl und hat neben dem sauren auch zugleich einen bernsteinölartigen Geschmack. Für die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser führt die Oestreich. Pharmakopöe an, dass dafür 3 Theile kochenden und 25 Theile kalten Wassers erforderlich seien, während die Preuss. Pharmakopöe anführt, sie löse sich in 5 Theilen Wassers; nach letzterer scheint es, dass die Säure möglichst rein sein soll, da sie nur schwach nach Bernsteinöl riechen dürfe und auch für die Darstellung ihres Ammoniaksalzes ein Zusatz von Bernsteinöl verordnet ist. In diesem Fall wäre die officinelle Säure für sich ein sehr wirkungsloses Präparat.

Die Bernsteinsäure wird nicht selten verfälscht; als Beimischungen hat man beobachtet: Weinsteinsäure giebt sich in der concentrirten Lösung durch ein Kalisalz an den krystallinischen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag kund; Weinstein würde beim Erhitzen und Einäschern eine stark alkalisch

reagirende Asche hinterlassen; Oxalsäure lässt sich durch den Niederschlag, den eine verdünnte Chlorcalciumlösung verursacht, nachweisen; Salmiak giebt beim Vermischen mit Kalilauge Ammoniak aus; schwefelsaures Kali und andere feuerbeständige Stoffe hinterbleiben bei der Sublimation (die ölhaltige Bernsteinsäure hinterlässt bei der Sublimation etwas Kohle, die sich vollständig verbrennen lässt).

Man benutzt die Bernsteinsäure innerlich, aber nur selten, und zur Darstellung des Ammoniaksalzes, auch in manchen Fällen bei analytischen Arbeiten.

Mit den basischen Oxyden bildet die Bernsteinsäure die bernsteinsauren Salze, *Succinates*, die im neutralen Zustand auf 1 Antheil Sauerstoffs der Base 3 Antheile Sauerstoffs der Säure enthalten; sie sind theils in Wasser löslich und dann mehrere dieser auch krystallisirbar, theils unlöslich. Mit den Alkalien bildet sie neutrale und saure, mit den Oxyden der schweren Metalle neutrale und basische, mit den Erden nur neutrale Salze. Sie sind meist noch bei 200° beständig, werden aber bei höherer Erhitzung zersetzt; die löslichen Salze, so wie auch die freie Bernsteinsäure verursachen in Eisenoxydlösungen einen zimmetbraunen voluminösen Niederschlag. Von pharmaceutischem Interesse ist:

Bernsteinsaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum succinicum, *Ammoniacum succinicum*.

$AmO, \overline{S}$ oder $H_4NO, C_4H_2O_3$.

Das neutrale Salz ist im festen Zustand unbekannt, da seine Lösung beim Verdampfen ein saures Salz krystallisiren lässt.

Die Auflösung des neutralen Salzes mit empyreumatischen Producten vermischt ist der bernsteinsäurehaltige brenzliche Hirschhorngeist, *Spiritus Cornu Cervi succinatus*, der in der Preuss. Pharmakopöe als *Liquor Ammoniaci succinici*, bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit aufgenommen ist und auf folgende Weise bereitet werden soll: eine Unze Bernsteinsäure wird mit einem Skrupel rectificirten Bernsteinöles zu einem Pulver zerrieben, dann in acht Unzen destillirten Wassers aufgelöst und die Lösung mit einer Unze oder der nöthigen Menge brenzlichöliger kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, dann 24 Stunden hingestellt und endlich filtrirt. Die Oestreich. Pharmakopöe, welche das Präparat als *Ammonium succinicum pyrooleosum* aufführt und in einer concentrirten Form verordnet, schreibt vor, sechs Unzen brenzlichöliger kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit mit einer Unze oder der nöthigen Menge Bernsteinsäure gehörig zu neutralisiren und die Flüssigkeit zu filtriren. Für letzteres Verfahren muss man die Säure zu einem feinen Pulver zerreiben und von diesem zuletzt nur in sehr kleinen Portionen zusetzen; ist die Neutralität überschritten, so kann man hier, ohne ein schwächeres oder stärkeres Präparat zu erhalten, mit der brenzlichen Ammoniakflüssigkeit nachhelfen, während bei der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe durch das *plus* oder *minus* letztere Flüssigkeit ein schwächeres oder stärkeres Präparat resultiren muss. In jedem Fall muss man die Flüssigkeit nach eingetretener anscheinender Neutralität bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen lassen und dann nochmals auf die Neutralität prüfen; eine Erwärmung

ist durchaus unzulässig, da Ammoniak und Wasser verflüchtigt werden könnten.

Der bernsteinsäurehaltige brenzliche Hirschhorngeist soll klar, gelblich- oder hellbraun und nach der Oestreich. Pharmakopöe von 1,08, nach der Preuss. von 1,05 bis 1,055 spec. Gewicht sein; er bräunt sich etwas mit der Zeit, hat einen ammoniakalischen und zugleich bernsteinölartigen Geruch und einen stechend salzigen Geschmack, muss neutral und vollständig flüchtig sein und wird auf die Verfälschungen der Bernsteinsäure wie diese selbst geprüft, mit Berücksichtigung des Ammoniaks, also auf Salmiak durch salpetersaures mit Silberoxyd. Er wird nur als innerliches Heilmittel verwendet, mitunter auch bei analytischen Arbeiten zur Scheidung des Eisens von Mangan benutzt.

Milchsäure.

Acidum lacticum . $C_6 H_5 O_5$ oder $\overline{L}$.

Die Milchsäure findet sich theils frei, theils an Basen gebunden in allen thierischen Flüssigkeiten und als Kalksalz in *Nux vomica* und erzeugt sich aus Zucker und Stärkmehl und anderen sog. Kohlenhydraten durch einen Gährungsprocess, findet sich desshalb in gegohrnen Gemüsen und durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Alanin ($C_6 H_7 NO_5 + NO_3 = C_6 H_5 O_5, HO + HO + 2N$).

Man kann die Milchsäure aus dem Stärkewasser, d. h. derjenigen Flüssigkeit, die bei der Gewinnung der Weizenstärke nach dem Gährungsprocess abfällt, oder aus einem wässerigen Aufguss von Sauerkraut durch Neutralisation mit kohlensaurem Zinkoxyd und Verdunsten des Filtrates zur Krystallisation, Zersetzung des krystallisirten milchsauren Zinkoxydes durch Barytwasser und des gebildeten milchsauren Baryts durch Schwefelsäure gewinnen. Vortheilhafter ist das Verfahren, Rohrzucker in die Milchsäuregährung zu versetzen, was auf folgende Weise geschieht. Man bringt 24 Unzen Rohrzuckers, 2 Drachmen Weinsäure, 32 Unzen saurer Milch, 2 Unzen alten Käses und 12 Unzen geschlemmter Kreide mit 104 Unzen Wassers in einen vollkommen gleichmässigen Brei, der einer Temperatur von 32° ausgesetzt wird; nach 6 bis 8 Tagen hat sich ein steifer Brei von milchsaurem Kalk gebildet, indem der Rohrzucker durch den Contact mit dem in Zersetzung begriffenen Käse sich in Milchsäure umsetzt, indem zugleich Wasserelemente gebunden werden ($C_{12} H_{10} O_{10} + 2 HO = 2 C_6 H_5 O_5, HO$). Ist die Milchsäuregährung allein und ohne Gegenwart von Kreide im Gang, so findet keine Gasentwicklung statt; der Zusatz von Kreide bedingt jedoch die Entwicklung von Kohlensäure, indem die gebildete Milchsäure an den Kalk tritt, und erstere ist desshalb nothwendig, um die Milchsäure, so wie sie sich bildet, zu binden, indem bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit mit der Säure die weitere Zersetzung des Zuckers verhindert und damit die Milchsäuregährung unterbrochen wird, was in einer Lösung von milchsaurem Kalk nicht der Fall ist. Der gebildete milchsaure Kalk aus der obigen Quantität wird mit einem Gemische aus 80 Unzen Wassers und 5 Unzen Weingeists gekocht und das Gemische siedend heiss auf ein Filter gebracht, das Filtrat etwas verdunstet und der Abkühlung überlassen, wobei milchsaurer Kalk in Körnern krystallisirt. Dieser wird abgepresst, getrocknet und mit 32 Procent Schwefelsäurehydrates, nachdem er in der doppelten Menge Wassers gelöst worden ist, zersetzt, die gypshaltige Lösung der abgeschiedenen Milchsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd neutralisirt und das durch Umkrystallisiren gereinigte Zinksalz in der wässerigen Lösung durch

Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die dadurch in Freiheit gesetzte Säure wird im luftleeren Raum möglichst vom Wasser befreit und durch Lösen in Aether und Verdampfen des Filtrates vollständig gereinigt.

Die Milchsäure bildet mit Wasser ein Hydrat, das eine farblose, syrupartige, auch in der Kälte nicht krystallisirende Flüssigkeit darstellt, von 1,215 spec. Gewicht, ohne Geruch und von saurem Geschmack ist, sauer reagirt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und bei der Erhitzung zersetzt wird. Sie ist als Bestandtheil der sauren Molken von pharmaceutischem Interesse.

Die Basen verbinden sich mit der Milchsäure und geben mit derselben die milchsauren Salze, *Lactates*, welche auf 1 Antheil Sauerstoffs der Base 5 Antheile Sauerstoffs der Säure in den meist neutralen Verbindungen enthalten und sämmtlich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich und mit Ausnahme der Alkalisalze meist krystallisirbar und luftbeständig sind und zum Theil bis 210° ohne Zersetzung erhitzt werden können. Die Milchsäure aus Zucker ist mit der aus der Fleischflüssigkeit zu erhaltenden vollkommen identisch; erstere hat aber in den Salzen 5, letztere nur 4 Antheile Krystallwassers. Von den milchsauren Salzen ist nur officinell:

Milchsaures Eisenxydul.

Ferrum oxydulatum lacticum . $FeO, \overline{L}, 5\,HO$.

Dieses Salz ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ferrum lacticum* oder *Lactas Ferri* aufgenommen und wird auf folgende Weise dargestellt. Man soll zwei Pfund von selbst sauer gewordener Kuhmilch mit einer Unze Milchzuckers und einer Unze Eisenfeile vermischen und das Gemenge an einem mässig warmen Ort einige Tage hinstellen. Nachdem der Milchzucker beinahe gelöst worden, wird eine neue Quantität davon zugesetzt und dieses so oft wiederholt, als noch milchsaures Eisenoxydul entsteht, welches sich als ein pulvrig-krystallinischer, grünlicher Absatz kund giebt. Dann soll man das ganze Gemische aufkochen und kochendheiss in ein verschlossenes Gefäss filtriren. Nach einigen Tagen, wenn keine weitere Krystallisation stattfindet, ist die Flüssigkeit abzugiessen und die Krystallkruste mit wenigem und kaltem Wasser abzuspülen, zwischen Druckpapier eingeschlagen bei der gelindesten Wärme zu trocknen, zu zerreiben und in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren.

Hier findet die Bildung der Milchsäure aus dem in der sauren Milch enthaltenen und zugesetzten Milchzucker durch den in Zersetzung begriffenen Käsestoff der Milch und ohne Aufnahme von Wasserelementen, sondern einfach in Folge der Umsetzung der Bestandtheile des Milchzuckers ($C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_6H_5O_5, HO$) statt; die Milchsäure wirkt sogleich auf das Eisen dahin, dass dieses das Wasser zersetzt und sich mit dem Sauerstoff zu Eisenoxydul, dieses aber mit der Milchsäure sich verbindet, also diese stets neutralisirt wird und desshalb nicht auf die weitere Bildung störend wirken kann. Da sich das milchsaure Eisenoxydul nur schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löst, so scheidet es sich bei seiner Bildung zum grössten Theil aus

und kann durch Kochen in Lösung übergeführt und durch heisse Filtration von dem Käsestoff und dem ungelösten Eisen geschieden, muss aber wegen seiner leichten sicheren Oxydationsfähigkeit in verschlossenen Gefässen der Abkühlung und Krystallisation überlassen werden.

Das milchsaure Eisenoxydul krystallisirt in blassgelblichen Nadeln, reagirt sauer, hat einen süsslichen Geschmack und löst sich in 30 Theilen kalten, leichter in kochendem Wasser. Es ist ein sehr ausgezeichnetes, mild wirkendes Eisenpräparat.

Das milchsaure Zinkoxyd krystallisirt in abgestumpften vierseitigen Säulen und ist wegen dieser besonderen Krystallisation und der geringen Löslichkeit in Wasser ein gutes Erkennungs- und Abscheidungsmittel für die Milchsäure.

Der milchsaure Kalk wird bei der oben angegebenen Bildungsweise der Milchsäure gewonnen und krystallisirt in weissen harten Körnern, die sich in 10 Theilen kalten, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser und in Weingeist lösen.

Baldriansäure.

Acidum valerianicum . $C_{20} H_9 O_3$, HO oder $\overline{Va}$.

Diese Säure findet sich fertig gebildet in der Baldrianwurzel und wird durch die Einwirkung von Alkalien auf Baldrianöl oder Kartoffelfuselöl, so wie bei der Einwirkung leicht desoxydirbarer Körper auf verschiedene Substanzen, ferner bei der freiwilligen Zersetzung vegetabilischer und bei der Fäulniss thierischer Substanzen gebildet.

Man gewinnt sie am einfachsten aus dem destillirten Wasser der Baldrianwurzel, indem man dieses mit Kalkmilch neutralisirt, das Filtrat concentrirt und dann durch Salpetersäure zersetzt. Künstlich erzeugt man sie am leichtesten und in der grössten Menge dadurch, dass man Kartoffelfuselöl mit Platinmohr und atmosphärischer Luft in Berührung bringt oder auf schmelzendes Kalihydrat fallen lässt; im letzteren Fall muss sie durch eine Säure isolirt werden.

Als Hydrat stellt die Baldriansäure eine ölartige Flüssigkeit dar, die einen eigenthümlichen, durchdringenden, reizenden, etwas sauren Geruch und einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässerigen Lösung etwas süsslichen Geschmack hat, auf der Zunge einen weissen Fleck erregt, auf Papier beim Erwärmen verschwindende Fettflecke verursacht, bei — 15° noch nicht erstarrt und bei 170° siedet, vorübergehend Lackmus röthet und in 26 Theilen Wassers, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löslich ist. Die aus der concentrirten Salzlösung abgeschiedene Säure ist $\overline{Va}$, 3HO und verliert bei der Destillation zuerst $^2/_3$ Wasser, worauf das einfache Hydrat überdestillirt.

In den baldriansauren Salzen, *Valerianates*, verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; sie

sind grösstentheils in Wasser löslich und meist krystallisirbar, haben einen baldrianartigen Geruch und einen ähnlichen, stechenden, hintennach zuckersüssen Geschmack und werden durch die meisten Säuren, selbst durch Essigsäure und Bernsteinsäure, aber nicht durch Benzoësäure zerlegt. Von pharmaceutischem Interesse ist:

Baldriansaures Zinkoxyd.

Zincum oxydatum valerianicum . $ZnO, \overline{V}a$.

Dieses Salz ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Zincum valerianicum* und als ein aus chemischen Fabriken zu beziehendes Präparat aufgeführt. Da es jedoch leicht Verfälschungen ausgesetzt ist und der Apotheker bei der Bereitung des Baldrianöles oft nicht unbedeutende Quantitäten Baldrianwassers erhält, so ist es viel zweckmässiger, das Präparat in den pharmaceutischen Laboratorien darzustellen, was sehr einfach dadurch geschieht, dass man das mit Kalkwasser neutralisirte, filtrirte und durch Verdampfen concentrirte Baldrianwasser mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Zinkoxyd so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser besteht aus baldriansaurem Zinkoxyd und wird mit wenig kaltem Wasser ausgesüsst; durch Lösen in Weingeist und langsames Verdampfen kann es krystallisirt erhalten werden. Seine Bildung wird durch die Formel $ZnO, \overline{A} + CaO\ \overline{V}a + xAq = CaO, \overline{A} + ZnO, \overline{V}a + xAq$ hinreichend erklärt.

Das baldriansaure Zinkoxyd krystallisirt in der Borsäure ähnlichen, perlmutterglänzenden Blättchen, riecht nach Baldriansäure, reagirt sauer und löst sich in 160 Theilen Wassers und in 60 Theilen Weingeists; die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber durch Erkalten wieder klar.

Es wird als ein ausgezeichnetes krampfstillendes Mittel angewendet. Eine Verunreinigung oder Verfälschung mit essigsaurem Zinkoxyd ist an dessen leichter Löslichkeit in Wasser und an der Rothfärbung der Eisenoxydsalze nachweisbar.

Das baldriansaure Aethyloxyd ist bereits beim einfachen Aether erwähnt und kann bei der Fabrikation von künstlichem Rum verwendet werden.

Buttersäure.

Acidum butyricum . $C_6 H_7 O_3$ oder $\overline{B}u$.

Diese Säure findet sich neben vier anderen ähnlichen Säuren in der Butter, ferner im Harn und Schweiss, auch im Johannisbrot und bildet sich bei einer besonderen Art von Gährung aus verschiedenen vegetabilischen Substanzen, bei der trocknen Destillation der Oelsäure oder bei deren Behandlung mit Salpetersäure, beim Faulen eiweissartiger Körper und bei deren Oxydation durch Schwefelsäure und chromsaurem Kali.

Aus dem von den Kernen befreiten und gestossenen Johannisbrot wird sie durch Kochen mit der $2^1/_2$fachen Menge Wassers und $^1/_5$ Kreide, mehrwöchent-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0628-0

liches Sichüberlassensein der Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur, Filtriren und Destilliren derselben mit $^1/_5$ (vom angewandten Johannisbrot) Schwefelsäure, Neutralisiren des Destillates mit Natron, Verdampfen und Zersetzen durch Schwefelsäure gewonnen. Durch den Gährungsact erhält man diese Säure, wenn 6 Theile Rohrzuckers, $^1/_{16}$ Theil Weinsäure, 26 Theile Wassers, 8 Theile saurer Milch, $^1/_2$ Theil alten Käses und 3 Theile geschlemmter Kreide bei 30 bis 35° fünf bis sechs Wochen hindurch auf einander wirken lässt, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat; die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit 8 Theilen Soda vermischt, filtrirt, bis auf 10 Theile eingedampft und mit $5^1/_2$ Theilen Schwefelsäure destillirt, die überdestillirte Buttersäure endlich durch Rectification über Chlorcalcium von Wasser und Essigsäure befreit. Die Bildung der Buttersäure in dem Gährungsact geschieht aus der zuvor gebildeten Milchsäure und zwar mit gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Entwicklung von Wasserstoffgas ($2C_6H_5O_5,HO$ oder $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_7O_3HO + 4CO_2 + 4H$).

Die Buttersäure ist als Hydrat eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,988 spec. Gewicht, durchdringendem Geruch nach ranziger Butter und stechend saurem, hintennach süsslichem Geschmack, wird bei — 20° noch nicht fest (wohl aber durch condensirte Kohlensäure und Aether, wobei sie grosse, farblose, durchsichtige Blättchen bildet), verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 157° und ist in Wasser, Weingeist, Aether und Oelen löslich.

Die buttersauren Salze, *Butyrates*, enthalten auf 1 Antheil Sauerstoffs der Base 5 Antheile Sauerstoffs der Säure, sind leicht in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar, und entlassen, mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalisalze, beim Erwärmen einen Theil Säure und riechen schon im feuchten Zustand danach. Es ist bloss das bereits beim Aether angeführte buttersaure Aethyloxyd zu erwähnen, da es bei der Rumfabrikation Anwendung findet.

Oenanthyligsäure.

Acidum oenanthylosum . $C_{14}H_{13}O_2$ oder $\overline{Oe}$.

Die Oenanthyligsäure ist ein Bestandtheil der Fuselöle des Weinbranntweins und Getreidebranntweins, in denen sie mit Aethyloxyd verbunden ist und auf die Weise geschieden werden kann, dass man das isolirte Fuselöl mit Kalilauge behandelt und das gebildete önanthyligsaure Kali mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Das Hydrat ist weiss und bei 13° butterartig, darüber aber öligflüchtig und farblos, ohne Geruch und Geschmack und von sauerer Reaction, siedet bei 200°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Seine Verbindung mit Aethyloxyd findet sich auch in den Schalen der Quitten und ist die Ursache des eigenthümlichen Geruches des Weins, den man besonders in den davon entleerten Flaschen wahrnimmt.

Stearinsäure.

Acidum stearicum = $O_{36}H_{35}O_3$ oder $\overline{St}$.

Diese Säure, auch Talgsäure benannt, ist das Product der

Einwirkung von Alkalien und Bleioxyd auf die Fettarten, namentlich der Talgarten, sie mögen animalischen oder vegetabilischen Ursprungs sein.

Sie wird am zweckmässigsten aus der Hammeltalgseife geschieden, indem man diese durch Schwefelsäure zersetzt, das ausgeschiedene Fettsäuregemische mit Weingeist von 0,83 spec. Gewicht auskocht, den darin unlöslichen Theil in kochendem wasserfreiem Weingeist auflöst und diese Lösung mit essigsaurer Magnesia fractionsweise fällt; die ersten Antheile des Niederschlages sind reine stearinsaure Magnesia, die nun durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Die Stearinsäure krystallisirt als Hydrat aus der weingeistigen Lösung in weissen glänzenden Nadeln und Blättchen, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 70° und brennt wie Wachs, wird bei der trocknen Destillation in Margarinsäure und einige andere Producte zersetzt und bildet mit basischen Oxyden die stearinsauren Salze, *Stearates*, von denen nur die Alkalisalze in Wasser löslich sind und diese durch viel Wasser in saure Salze und Alkali zerlegt werden.

Als Bestandtheil der Seifen- und Bleipflaster hat die Stearinsäure pharmaceutische Wichtigkeit; eine nicht vollkommen reine Säure dient zur Darstellung von Kerzen.

Margarinsäure.

Acidum margaricum . $C_{34} H_{33} O_3$ oder $\overline{Mr}$.

Diese Säure findet sich fertig gebildet im Leichenfett, im Blut und in der Rindsgalle und bildet sich vorzugsweise bei der Verseifung des Menschenfettes, Rinds- und Hammeltalgs und Schweineschmalzes, wird aber am zweckmässigsten aus der Baumölalkaliseife dargestellt und ist der Stearinsäure sehr ähnlich, nur dass sie schon bei 56° schmilzt. Auch die margarinsauren Salze, *Margarates*, haben eine grosse Aehnlichkeit mit den stearinsauren Salzen, nur dass sie leichter schmelzbar sind. Ist ebenfalls ein Bestandtheil der Seifen und Bleipflaster.

Elaïnsäure.

Acidum elaicum . $C_{36} H_{33} O_3$ oder $\overline{El}$.

Die Elaïnsäure, auch Oelsäure benannt, findet sich frei neben Margarinsäure und bildet sich vorzugsweise bei der Verseifung flüssiger Fette und wird aus den Oelkaliseifen gewonnen. Sie ist im reinen Zustand und als Hydrat über 14° wasserhell, farblos und von öliger Consistenz; bei 4° wird sie weiss und krystallinisch und im Moment ihres Festwerdens zieht sie sich stark zusammen, presst den noch öligen Theil aus und ist nun luftbeständig, während sie im flüssigen Zustand Sauerstoff anzieht und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0630-0

sich verändert; sie ist ferner geruch- und geschmacklos und bildet mit den Basen die elaïnsauren Salze, *Elaates*, welche weich, schmierig und nicht krystallisirbar sind. Ist ebenfalls ein Bestandtheil der Bleipflaster und Seifen und besonders der sog. Schmierseifen und desshalb von pharmaceutischem Interesse.

Durch die Einwirkung von Salpetrigsäure auf Elaïnsäure entsteht die Elaïdinsäure ($C_{36} H_{33} O_3$, HO), welche in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, bei 45° schmilzt und in Weingeist und Aether löslich ist.

Diese umgeänderte Säure ist ein Bestandtheil der oxygenirten Salbe, *Unguentum oxygenatum s. nitricum*, die dadurch erhalten wird, dass man 8 Theile Schweineschmalz mit 1 Theil Salpetersäure so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe aufsteigen, und wahrscheinlich auch der gelben Quecksilbersalbe, *Unguentum Hydrargyri citrinum*, welche nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise dargestellt wird, dass man 1 Theil Quecksilbers mit 2 Theilen oder der nöthigen Menge Salpetersäure so lange erhitzt, bis Kalilauge in der Flüssigkeit einen rothen Niederschlag verursacht, worauf man die Quecksilberlösung nach und nach mit 12 Theilen geschmolzenen und halb erstarrten Schweinefettes vermischt.

Die gemischten Verbindungen der Stearinsäure, Margarinsäure und Elaïnsäure mit Alkalien und mit Bleioxyd.

Seifen und chemische Pflaster.

In den gewöhnlichen Fettarten sind die Stearinsäure, Margarinsäure und Elaïnsäure nicht als solche enthalten, sondern in einer eigenthümlichen Verbindung, aus welchen sie durch die Behandlung mit Alkalien an diese übergeführt werden; ob als Producte einer einfachen Scheidung eines salzartigen Körpers oder einer durch die Einwirkung der Alkalien bedingten Umsetzung in den Elementen der Fette diese Säuren zu betrachten sind, kann man nicht mit Sicherheit behaupten, aber das ist gewiss, dass das in diesen Vorgängen zugleich auftretende Oelsüss nicht fertig gebildet ist in den Fetten, vielmehr durch Aufnahme von Wasserelementen erzeugt wird. Derjenige Körper, der bei der Annahme fertig gebildeter Säuren in den Fetten mit diesen Säuren zu neutralen Salzen verbunden sein soll, wird Lipyloxyd genannt und eben aus ihm soll das Oelsüss entstehen, indem jenes im Moment seines Freiwerdens Wasser chemisch in sich aufnimmt. Es wären demnach die Fettarten Lipyloxydsalze der Stearinsäure, Margarinsäure und Elaïnsäure, welche von einander gesondert diejenigen Körper sind, welche man Stearin, Margarin und Elaïn genannt hat, über welche später gehandelt wird; durch neuere

Untersuchungen ist man aber zur Aufgabe der Lipyltheorie gekommen, worüber bei Glycerin zu vergleichen ist.

Bis jetzt weiss man, dass die ätzenden Alkalien und Bleioxyd rasch, kohlensaure und borsaure Alkalien aber erst nach langer Zeit in den Fetten jene Erscheinung veranlassen, welche man die Seifenbildung und Pflasterbildung nennt und dass die erzeugten Seifen und Pflaster eben die Verbindungen der oben genannten drei Säuren mit basischen Oxyden sind und dass aus den so erzeugten Alkalisalzen alle übrigen Salze sich durch wechseitige Affinität erzeugen lassen. Bei den im Wasser löslichen Salzen oder den eigentlichen Seifen tritt der merkwürdige Umstand ein, dass die Kaliseifen vorherrschend weich und schmierig, die Natronseifen aber hart und selbst pulverisirbar sind, wesshalb man jene auch Schmierseifen, diese harte Seifen nennt. Die Alkali- und Bleisalze sind von pharmaceutischer Wichtigkeit; im Nachstehenden werden sie, um den Complexus von stearinsaurem, margarinsaurem und elaïnsaurem Salz (denn ein Gemisch von diesen in wechselnden Verhältnissen sind sie stets) kurz auszudrücken, als fettölsaure Salze bezeichnet.

Fettölsaures Bleioxyd.

Derartige Verbindungen sind drei officinell, nemlich Bleiglättepflaster, Bleiweisspflaster und Mennigepflaster; letzteres enthält jedoch die Fettsäuren in einem veränderten Zustand.

Für das Bleiglättepflaster oder Bleipflaster, *Emplastrum Lythargyri s. Plumbi simplex*, *Emplastrum diachylon simplex*, giebt die Oestreich. Pharmakopöe die Vorschrift, man solle zwei Pfund Schweinefettes und ein Pfund höchst feinzerriebener Bleiglätte bei gelindem Feuer unter fortwährendem Umrühren und unter von Zeit zu Zeit stattfindendem Einsprengen von wenigem Wasser so lange kochen, bis mit vollständigem Lösen der Bleiglätte die Masse die gehörige Pflasterconsistenz erhalten hat. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet statt des Schweinefettes Olivenöl und zwar neun Pfund desselben mit fünf Pfund aufs Feinste gepulverter Bleiglätte in derselben Weise zu behandeln.

Bei der Bereitung des Bleipflasters kann man die Erhitzung durch Dampf oder durch freies Feuer vornehmen; im ersten Fall nimmt die Bildung des Pflasters längere Zeit in Anspruch, erfordert jedoch wenig Arbeit und Aufmerksamkeit, während bei der Anwendung von freiem Feuer zwar in wenig Stunden grössere Quantitäten angefertigt werden können, dagegen aber ein beständiges Umrühren und Beaufsichtigen nothwendig ist, damit die Masse nicht übersteigt, und nicht überhitzt und verändert wird. Bei der Arbeit im Dampf verwendet man zur Aufnahme des Gemisches einen verzinnten kupfernen Kessel und giebt zugleich auf jedes Pfund der Mischung $^1/_2$ Unze reinen Wassers, rührt im Anfang viertelstündig tüchtig um, damit sich die Bleiglätte nicht fest auf dem Boden setzt; später aber, wenn durch die bereits stattgefundene theilweise Pflasterbildung die Masse zähflüssiger geworden ist und die Bleiglätte nicht mehr so leicht zu Boden sinken und sich hier festsetzen kann, ist das Umrühren erst nach 2 bis 3 Stunden nothwendig und man überlässt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0632-1
DFG

sich die weitere Pflasterbildung ganz ohne Gefahr über Nacht, bis die Masse die gehörige Beschaffenheit erhalten hat, wozu oft mehrere Tage nothwendig sind. Ein Haupterforderniss für eine gute Pflasterbildung ist das, dass die Bleiglätte kein kohlensaures Bleioxyd enthält; es ist demnach nothwendig, eine Bleiglätte, die in Berührung mit Säuren aufbraust, durch Erhitzen von der Kohlensäure zu befreien, indem man sie auf einer Eisenplatte, die auf einem Heerd oder Windofen bis zur Dunkelrothgluth erhitzt ist, so lange unter öfterem Umwenden liegen lässt, bis eine Probe nicht mehr mit Säure aufbraust. Diese Entkohlensäuerung der Bleiglätte ist auch bei der Bereitung des Bleipflasters über freiem Feuer nicht zu unterlassen, wenn die Bildung des Pflasters rasch und gut ausgeführt werden soll. Man wählt hierzu einen kupfernen Kessel mit kugelrundem Boden und einer solchen Grösse, dass die Pflastermischung nur etwa $^1/_3$ seines Inhaltes beträgt; er muss, wenn die Feuerung nicht zu einer sofortigen Abstellung eingerichtet ist, mit Henkeln versehen sein, um ihn nöthigen Falles sofort vom Feuer nehmen zu können; ferner darf die Heizfläche nicht grösser sein, als ohngefähr $^1/_4$ von der Aussenfläche, welche die Pflastermischung im Kessel einnimmt. Man macht fürerst das Oel oder Fett im Kessel warm und siebt unter fortwährendem Umrühren die Bleiglätte hinzu, um etwa vorhandene zusammengebackene Klumpen zurückhalten und zerreiben zu können. Zugleich bringt man etwas Wasser (auf ein Pfund Gemische zwei Drachmen) und steigert nun die Erhitzung so weit, dass die Masse zu kochen beginnt. Bei dieser Temperatur wird das Gemisch zu erhalten gesucht, während dem man bei unausgesetztem Um- und Aufrühren fortwährend so viel Wasser nachtröpfeln lässt, als verdunstet. Die Pflasterbildung geht um so rascher von statten, je höher die Temperatur des Gemisches ist, wesshalb man dasselbe immer so weit steigen lassen kann, als es ohne Gefahr des Ueberlaufens möglich ist. Das Zutröpfeln des Wassers und die Feuerung muss hiernach geregelt werden. Es beginnt nun bei der erhöhten Temperatur die Einwirkung des Bleioxydes auf das Oel oder Fett; dieses zerfällt in die Fettsäuren und in Oelsüss, indem Wasserelemente aufgenommen werden; die Fettsäuren verbinden sich mit dem Bleioxyd, so dass die durch diese bedingte röthliche Färbung nach und nach verschwindet und eine graugelbliche entsteht, womit die Bildung des Pflasters beendigt und dieses von der Beschaffenheit ist, dass beim Eintröpfeln einer Probe in kaltes Wasser diese sich zwischen den befeuchteten Fingern bearbeiten lässt, ohne anzuhängen oder sich fettig anzufühlen. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Kessel vom Feuer genommen und sein Inhalt unter stetigem Umrühren so weit abgekühlt, bis er sich mit Bequemlichkeit zwischen den befeuchteten Händen bearbeiten und in die beliebige Stangenform bringen lässt. Diese Handarbeit, das sog. Malaxiren der Pflastermasse, muss mit Zuziehung von lauwarmem Wasser vorgenommen werden, um das in der Pflastermasse enthaltene Oelsüss gehörig aufzulösen und zu beseitigen.

Viel schneller findet die Bildung des Bleipflasters statt, wenn man die Fettsäuren selbst auf das Bleioxyd wirken lässt. Bei der Fabrikation der Stearinsäure für Kerzen wird Elaïnsäure als Nebenproduct gewonnen; bringt man diese mit ihrem halben Gewicht Bleioxyd in Berührung, so findet nach Liebig die Lösung desselben so rasch statt, wie die des Kochsalzes in Wasser und es wird sogar nothwendig, die dabei freiwerdende Wärme durch einen Zusatz von kaltem Wasser zu mässigen, um das Pflaster nicht zu bräunen.

Der einfachste, aber kostspieligste Weg zur Bereitung des Bleipflasters ist der durch Zersetzung eines fettölsauren Alkalis, namentlich einer Oelseife in der wässerigen Auflösung durch basisch essigsaures Bleioxyd, wobei fettölsaures Bleioxyd sich abscheidet. Dieses wird jedoch so hart, spröde und pulverig, dass es zur Erzeugung einer guten Pflastermasse noch mit Oel oder Fett vermischt werden muss.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0633-7

Ein gutes Bleiglättepflaster ist weisslich oder silbergrau, in der Kälte hart und brüchig, bei starker Sommerwärme zähe und bei höherer Temperatur ölartig flüssig, aber undurchsichtig, und fliesst vom Spatel in zusammenhängenden Fäden ab; es darf kein ungelöstes Bleioxyd, aber auch kein unverändertes Fett enthalten, was durch die Farbe und durch die mehr schmierige Consistenz erkannt wird, und nicht durch zu starke Erhitzung gebräunt erscheinen. Der hin und wieder vorkommende Gebrauch, das Bleipflaster durch Malaxiren mit schwefelsäurehaltigem Wasser recht weiss zu machen, ist gänzlich zu verwerfen und giebt sich auf der Schnittfläche durch Streifen und durch die auffallende Weisse der äussersten Rinde kund.

Als sog. Klebpflaster, *Emplastrum adhaesivum* ist ein gemischtes Bleiglättepflaster in der Preuss. Pharmakopöe aufgenommen, dessen Basis auf die Weise bereitet wird, dass man sechs Pfund Olivenöles mit drei Pfund und acht Unzen sehr fein gepulverter Bleiglätte in der obigen Weise zur Pflasterconsistenz kochen, aus dem gebildeten Pflaster das Wasser durch weiteres Erhitzen entfernen und der noch warmen Masse ein Gemische von vier Pfund Colophoniums und vier Unzen gemeinen Terpentins, das bis zum ruhigen Fluss erhitzt war, zusetzen und dann das Ganze nochmals unter beständigem Umrühren der Verdunstung aussetzen soll, bis aller Schaum verschwunden ist. Die erkaltete Masse wird in Stücke zerbrochen und soll braun, glänzend und in der Kälte spröde sein, auch das alte dem frisch bereiteten vorgezogen werden. Es ist jedoch auch dann kein gutes Klebpflaster, wird es aber, wenn man die Bleipflasterbasis stärker erhitzt, als es sonst gebräuchlich ist.

Das Bleiweisspflaster, *Emplastrum Cerussae s. album coctum*, wird nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gleichlautend auf die Weise bereitet, dass man ein Pfund sehr fein gepulverter Bleiglätte und vier und ein halbes Pfund Olivenöles unter beständigem Umrühren und allmäligem und vorsichtigem Eintröpfeln einer mässigen Menge warmen Wassers, so dass dieses niemals (in der Mischung) ausgeht, so lange kocht, bis die Bleiglätte gelöst ist, worauf sieben Pfund fein zerriebenen Bleiweisses zugesetzt und das Gemenge unter beständigem Umrühren gekocht und, wenn die Temperatur auf 125° gestiegen ist, nach Bedürfniss warmes Wasser zugesetzt wird, bis das Pflaster gebildet ist.

Für die Bereitung des Bleiweisspflasters gilt in Betreff des Kochens des Oeles mit der Bleiglätte dasselbe, was bei dem einfachen Bleipflaster gesagt worden ist. In dem gegebenen Fall ist aber die Bleiglätte nicht ausreichend, alles Oel zu zerlegen; es bleibt nahe $2^3/_4$ Pfund in unverändertem Zustand, das erst durch den Zusatz von Bleiweiss zerlegt werden soll. Dieses selbst darf jedoch nicht die neutrale Verbindung (PbO, CO_2) sein, weil diese sich indifferent verhält; es muss vielmehr ein solches gewählt werden, welches möglichst viel Bleioxydhydrats enthält, da eben dieses die weitere Bildung der Fettsäuren und hiermit von fettölsaurem Bleioxyd bedingt. Bei diesem weiteren Act der Pflasterbildung muss mit der grössten Aufmerksamkeit verfahren und sowohl die Erhitzung vorsichtig geleitet, als auch der Wasserzusatz gehörig geregelt werden, da sich die Uebersteigung der Temperatur sogleich an der Dunkelfärbung des Pflasters kund giebt und diese nicht wieder beseitigt werden kann.

Das gute Bleiweisspflaster ist weiss, wird aber mit der Zeit gelblich, ist fest und in der Kälte brüchig, wird zwischen den Händen zähe und knetbar, bei der Siedhitze des Wassers klebrig und in höherer Temperatur flüssig und bleibt dabei undurchsichtig; die Mischung zwischen der eigentlichen Pflastermasse und dem unzersetzten Bleiweiss muss so vollständig sein, dass jene auf der Bruch- oder Schnittfläche gleichartig erscheint.

Das Mennigepflaster, *Emplastrum Minii adustum*, *Emplastrum*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0634-3

fuscum, *nigrum s. noricum*, Mutterpflaster, Braunes oder Nürnberger Pflaster, ein beliebtes Volksmittel, wird nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man achtzehn Unzen Olivenöles mit neun Unzen ganz fein zerriebener Mennige unter beständigem Umrühren kocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat, dann eine und eine halbe Unze gelben Wachses zusetzt und wenn dieses geschmolzen und die Masse etwas erkaltet ist, sechs Drachmen zerriebenen Camphors zumischt. Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man in der aus sechszehn Unzen Olivenöls und acht Unzen feinzerriebener Mennige durch gehöriges Kochen in einem passenden Gefäss erhaltenen schwarzbraunen Masse vier Unzen gelben Wachses einschmelzen und dann zwei Drachmen in etwas Olivenöles gelösten Camphors zusetzen.

Bei der Bereitung dieses Bleipflasters ist während der eigentlichen Pflasterbildung der Zusatz von Wasser eben nicht nöthig, doch aber zweckmässig, weil das Zerfallen des Oeles durch die Gegenwart des Wassers begünstigt wird. Man kocht das Gemische in einem kupfernen Kessel bei einem kleinen aber lebhaftem Feuer, wobei das rothe Bleioxyd bald die Farbe verliert und das kochende Gemische erst gelblich und dann weiss, bei der weiteren Erhitzung aber bräunlich, braun und braunschwarz wird; es kocht leicht auf und stösst rauchartige, stark eigenthümlich riechende Dämpfe aus. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, dass diejenige Quantität Sauerstoffs, die im rothen Bleioxyd mehr als zur Bildung des basischen Oxydes nöthig ist, abgestossen wird und mit den Bestandtheilen des Oeles oder der gebildeten Fettsäure in eine besondere Verbindung tritt. Ist der Punkt der dunkelschwarzbraunen Färbung eingetreten, so wird das Gefäss vom Feuer genommen und das Wachs zugesetzt, das bei der Temperatur der heissen Pflastermasse leicht schmilzt und sich damit vermischt. Der Zusatz des Camphors muss bei der möglichst niedrigen Temperatur, bei der das Pflaster nur eben noch weich und mit jenem vermischbar ist, geschehen, da er als ein sehr leicht verdampfbarer Körper bei einer höheren Temperatur der Pflastermasse zugemischt sich grossen Theiles verflüchtigen würde. Die Oestreich. Pharmakopöe scheint einen derartig entstehenden Verlust berücksichtigt zu haben, da sie fast das Dreifache von der Quantität, welche die Preuss. Pharmakopöe verordnet, zusetzen lässt. Es ist zweckmässig, nicht grössere Quantitäten des Pflasters mit Camphor zu mischen, denn da das Pflaster leicht bleicht und doch schwarzbraun verlangt wird, so muss das Erhitzen nach längerem Aufbewahren wiederholt und würde dadurch der Camphor vollständig verflüchtigt werden.

Fettölsaures Natron.

Ein Gemische von stearinsaurem, mangarinsaurem und elaïnsaurem Natron macht die Hauptmasse der Natronseifen oder harten Seifen aus, von denen sehr verschiedene Arten bereitet und je nach dem in Seife verwandelten fetten Körper Talgseife (von Hammel- und Rindstalg), Oelseife, Palmölseife, Cocosnussölseife u. s. w. benannt werden. Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten für gewisse pharmaceutische Zwecke die Anwendung zweier aus dem Handel zu beziehenden Seifen, nemlich der weissen oder Hausseife und der spanischen oder venetianischen Seife; für bestimmte Zwecke verordnet aber jede der Pharmakopöen die Darstellung einer Natronseife.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0635-8

Die Mandelölseife, *Sapo amygdalinus*, der Oestreich. Pharmakopöe soll nach folgender Vorschrift angefertigt werden: Man löscht zwei Pfund Aetzkalks durch Besprengen mit Wasser zu Pulver und kocht diesen nebst vier Pfund krystallisirten kohlensauren Natrons mit zwanzig Pfund gemeinen Wassers eine viertel Stunde hindurch, seihet die ätzende Lauge durch Leinwand, stellt die geseihte Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Glasgefäss zum Absetzen hin, dampft den hell abgegossenen oder abgezogenen Theil derselben in einem blanken Eisengefäss unter Aufkochen so weit ein, bis die Flüssigkeit im erkalteten Zustand ein spec. Gewicht von 1,35 zeigt, stellt diese Lauge nun wiederum in einem gut verschlossenen Glas einige Tage zum Absetzen hin und zieht dann das Helle vorsichtig ab. Die Lauge wird in ein Porzellangefäss gebracht und mit dem doppelten Gewicht Mandelöles vermischt; die an einen warmen Ort gebrachte Masse rührt man fortwährend mit einem Holzspatel um, bis sie gleichmässig wird und sich zu verdicken beginnt, worauf man sie in Papierkapseln ausgiesst, an einem mässig warmen Ort austrocknet und in Riegel zerschneidet. Diese Seife soll weiss, hart und weder ölig noch alkalisch sein (was jedoch bei der unzweckmässigen Bereitungsweise kaum möglich ist), nicht ranzig, aber in Wasser und Weingeist vollständig löslich sein.

Die medicinische Seife, *Sapo medicatus*, der Preuss. Pharmakopöe soll auf folgende Weise bereitet werden: Man schmilzt in einem Porzellangefäss ein Pfund frischen Schweineschmalzes und ein Pfund Provencer Olivenöles bei gelinder Wärme und fügt allmälig vierzehn Unzen frisch bereiteter Aetznatronlauge hinzu; das Gemenge setzt man im Dampfbad einer Wärme von 40 bis 50° drei bis vier Stunden aus, während dem in kurzen Zwischenräumen umgerührt und allmälig vier bis sechs Unzen oder soviel destillirten Wassers zugefügt wird, bis die Mischung anfängt zu erhärten. Das Gefäss setzt man 2 bis 3 Tage an einen mässig warmen Ort, bis die Seife erhärtet erscheint. Man nimmt nun dieselbe heraus, zerschneidet sie in kleine Stücke und löst sie unter beständigem Rühren mit Hülfe der Wärme des Dampfbades in der doppelten Menge destillirten Wassers auf, giesst dann drei Unzen Aetznatronlauge hinzu und setzt das Gemische derselben Temperatur unter öfterem Umrühren 3 bis 4 Stunden aus; hierauf fügt man eine filtrirte Lösung von sechs Unzen Kochsalzes in achtzehn Unzen destillirten Wassers zu und steigert die Temperatur unter fortwährendem Umrühren auf ohngefähr 90 bis 100°, damit sich die Seife vollständig ausscheidet. Nach dem Erkalten nimmt man die auf der Lauge schwimmende Seife weg, wäscht sie mit destillirtem Wasser ab, presst sie zwischen Leinwand allmälig und kräftig aus, trocknet sie an einem warmen Ort aus und bewahrt sie, in Pulver verwandelt, in einem gut verschlossenen Glas auf. Diese Seife soll einen milden Geschmack besitzen, darf nicht ranzig riechen und keine Metalle, so wie auch so wenig als möglich ätzenden und kohlensauren Natrons und Kochsalzes enthalten.

Die Vorschrift ist so ausführlich, dass für das Verfahren dabei Nichts zuzufügen ist; die zweite Behandlung mit Natronlauge bezweckt die vollständige Verseifung der fetten Körper und die darauf folgende Vermischung mit Kochsalzlösung eines Theiles die Abscheidung der Seife aus ihrer wässerigen Lösung, indem sie in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich ist, anderen Theiles aber die möglichste Beseitigung des ätzenden und des während der Arbeit entstandenen kohlensauren Natrons. Es kann jedoch, ohne das Resultat zu stören, das Verfahren vereinfacht und selbst verbessert werden, wenn man die Natronlauge nur in der Stärke anwendet, wo sie ein spec. Gewicht von 1, 18 bis 1, 20 hat; man nimmt dann ein ihrem Gewicht gleiches Quantum, des Fettgemisches (Schweineschmalz und Olivenöl zu gleichen Theilen) und trägt dieses in kleinen Portionen zu der schwach kochenden Lauge; schmeckt die Mischung nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0636-4

dem letzten Zusatz des Fettes nicht stark alkalisch, so muss man noch eine kleine Quantität Natronlauge zusetzen. Hierauf wird sie in ein stetiges Sieden gebracht, bis sie ganz durchsichtig und leimartig zähe geworden und hiermit der Seifenbildungsprocess beendigt ist; zur Abscheidung der Seife wird der Seifenleim mit concentrirter Kochsalzlösung vermischt und das Gemisch einmal aufgekocht, worauf man das Gefäss der Abkühlung überlässt. Nach der vollkommenen Erhärtung wird die Seifenscheibe von der Lauge abgenommen und auf einem passenden Durchschlag oder Sieb mit destillirtem Wasser abgespült, worauf sie in Riegel geschnitten und an einem mässig warmen Ort getrocknet wird; findet dabei eine Auswitterung von Salzen statt, so lassen sich diese mit destillirtem Wasser ablösen.

Die weisse spanische Seife, *Sapo hispanicus albus*, der Preuss. und die Venetianische Seife, *Sapo venetus*, der Oestreich. Pharmakopöe, sind aus Olivenöl bereitete Natronseifen und bestehen hauptsächlich aus elaïnsaurem Natron. Diese Seifenarten werden in den Landstrichen, wo die Olivenbäume cultivirt werden, wie z. B. in der Gegend von Alicante, Marseille und Venedig, aber auch jetzt häufig in Deutschland aus den billigern Sorten des Olivenöles durch Natronlauge bereitet, wobei im Wesentlichen das eben angegebene Verfahren befolgt wird. Man hat bei dem Kauf dieser Seife darauf zu sehen, dass dieselbe weiss, fest, doch unter dem Griff etwas weichlich, von nicht unangenehmem seifenartigem Geruch und Geschmack und nicht gelb, zu feucht, von ranzigem Geruch und Geschmack ist und keine Metalle enthält; die Substitution mit der Cocosnussölsodaseife ist leicht durch deren eigenthümlichen, für die Meisten unangenehmen Geruch zu erkennen.

Die Hausseife, *Sapo domesticus*, der Preuss. oder weisse Seife, *Sapo albus*, der Oestreich. Pharmakopöe, ist die eigentliche deutsche Seife, *Sapo germanicus*, denn sie wurde schon zu Tacitus' Zeiten von unseren Vorfahren bereitet und auch heute noch giebt es viele deutsche Haushaltungen, in welchen dieselbe für den häuslichen Bedarf aus Talg mit Benutzung aller in der Wirthschaft vorkommenden Abfälle fettiger Substanzen verfertigt wird. Das hier wie in den besonderen Fabriken, Seifensiedereien, in Anwendung kommende Verfahren hat sich in der Neuzeit wesentlich verändert. In den frühesten Zeiten, doch auch jetzt noch mitunter, benutzte man für die Seifenbildung einzig und allein die ätzende Kalilauge, die desshalb auch Seifensiederlauge genannt wird; diese selbst ist entweder aus Holzasche oder aus Pottasche darzustellen. Im ersten Fall wird die gesiebte Holzasche auf einem gepflasterten Raum oder festgeschlagenem Lehmboden mit einer empirisch ermittelten Quantität zu Pulver gelöschten Kalkes vermischt und durch Besprengen mit Wasser durch eine Brause und Umstechen mit einer Schaufel zu einem gleichartigen feuchten Gemenge angemacht, das nun in den sogen. Aescher gebracht wird. Dieser ist ein aufrecht stehendes offenes, von oben nach unten hin sich verengendes Fass mit doppeltem Boden; der obere von dem unteren etwa 2 Zoll entfernte und an den Wänden fest schliessende Boden ist durchlöchert und wird mit einer Schicht Strohs belegt, auf dem grobe Leinwand ausgebreitet wird, worauf die Füllung mit dem feuchten Aschengemenge erfolgt, die aber mit Aufmerksamkeit ausgeführt werden muss, damit das aufzugiessende Wasser nicht zu rasch, aber auch nicht zu langsam durchfliesst. Das Aschengemenge wird mit Leinwand bedeckt und nun mit Wasser übergossen, welches bei seinem Durchgang das in der Asche enthaltene kohlensaure Kali (nebst anderen Salzen) löst; diese wässerige Lösung des kohlensauren Kalis wird aber durch die Gegenwart des Kalkhydrates ätzend gemacht, d. h. dieses Salz seiner Kohlensäure beraubt, und dringt nun die Lauge nach dem Raum zwischen den beiden Böden, wo sie durch einen Hahn abgelassen, der erste Antheil derselben, da er auch unzersetztes kohlensaures Kali enthält, nochmals auf das Aschengemenge zurückgegossen wird; die nun folgende Lauge wird, so lange

ein Ei auf ihr schwimmt, für das erste Kochen der Fettkörper verwendet, während die nachfolgende minder concentrirte Lauge später dem Seifenleim zugesetzt wird, um die letzten Antheile des unveränderten Fettes zu verseifen. Bei der Benutzung von Pottasche macht man diese, ohne sie zuvor zu reinigen, in der S. 492 ff. angegebenen Weise ätzend und verfährt dabei so, dass eine Lauge von mindestens 1,16 bis 1,18 spec. Gewicht resultirt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Seifensiederlauge wird nun in geräumigen Kesseln erhitzt und mit der nöthigen Menge der fetten Körper so lange gekocht, bis sich der sogen. Seifenleim gebildet hat, welcher fettölsaures Kali ist. Um diesen nun in fettölsaures Natron zu verwandeln, wird er mit Chlornatrium in der zur Umsetzung der Bestandtheile nöthigen und selbst in einer grösseren Menge vermischt und erhitzt, was das Aussalzen genannt und einzig und allein durch die grössere Affinität der Fettölsäuren zum Natron bedingt wird; das Chlor des Chlornatriums tritt an das Kalium in dem fettölsauren Kali zu Chlorkalium, das in der wässerigen Lösung die sogen. Unterlauge darstellt, und das den Sauerstoff des Kalis aufnehmende Natrium verbindet sich als Natron mit den Fettölsäuren und wird, durch den Ueberschuss des Kochsalzes vollkommen in der Unterlauge unlöslich gemacht, als Natronseife abgeschieden. Diese hebt sich und erstarrt beim Erkalten, oder wird weich in mit Leinwand ausgelegte durchlöcherte Holzformen ausgegossen und nach dem Abtröpfeln und Erkalten in Riegel zerschnitten getrocknet.

Jetzt, wo reine Holzasche selten und Pottasche theuer, dagegen Soda (kohlensaures Natron) billig ist, wird die Hausseife unmittelbar durch Kochen der ätzend gemachten Sodalauge mit den fetten Körpern dargestellt, wobei man auf die S. 624 angegebene Weise verfährt und das gebildete fettölsaure Natron durch Einwerfen einer gewissen Quantität Kochsalzes in der Lauge unlöslich macht.

Die für pharmaceutische Zwecke zu verwendende Hausseife muss vollkommen weiss oder hellgrauweiss, trocken, hart, von krümeligem Bruch und von eigenthümlichem Geruch sein, darf aber nicht ranzig riechen oder schmecken und keine metallischen Beimischungen enthalten.

Fettölsaures Kali.

Ein Gemische von stearinsaurem und margarinsaurem Kali mit vorwaltendem elaïnsaurem Kali ist die grüne Seife oder Schmierseife, *Sapo viridis*, der Oestr. und Preuss. Pharmakopöe. Sie wird mittels ätzender Kalilauge gewöhnlich aus Fischthran, doch auch aus Hanföl und anderen billigen Oelen verfertigt und soll eine weiche, gesättigt grüne oder grünlichbraune, unangenehm riechende und gleichartig, zugleich alkalisch schmeckende Masse sein, die an der Luft nicht hart werden darf (in welchem Fall sie aus Elaïnsäure und Aetznatron bereitet ist) und sich in Wasser und Weingeist vollständig lösen soll.

Fettölsaures Ammoniak.

Eine Verbindung von den Fettölsäuren mit Ammoniak entsteht erst bei einer sehr lange dauernden Einwirkung von Ammoniak auf fette Körper und kann sich also mit der Zeit in dem sogen. Flüchtigen oder Ammoniakliniment, *Linimentum volatile s. ammoniatum*, bilden, das gleichlautend nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aus vier Unzen Olivenöles (Provencer nach der Preuss. Pharmakopöe) und einer Unze ätzender Ammoniakflüssigkeit durch starkes Schütteln bereitet wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0638-5

Den vorstehend erörterten Säuren schliessen sich die übrigen Glieder der fünf ersten Säuregruppen (s. S. 176 bis 180) an und werden dieselben im Nachfolgenden nur nach ihrem Vorkommen oder ihrer Bildung angedeutet, da sie für sich gar kein pharmaceutisches Interesse haben.

a) Glieder aus der ersten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:

Metacetonsäure findet sich nicht im Pflanzen- oder Thierreich, jedoch neben Baldriansäure in der Gerberlohe, wahrscheinlich aber als Zersetzungsproduct und wird als solches unter sehr verschiedenen Verhältnissen gebildet, wie bei der Fäulnisss von Erbsen und Linsen, bei der Gährung des Glycerins mittels Hefe an der Luft und der des weinsauren Kalks, bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure und der stickstoffhaltigen Thiersubstanzen durch Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein, bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Zucker, Gummi und andere ähnliche Stoffe u. s. w.; in Bezug auf ihre Bildung oder ihre chemische Constitution ist sie auch Butteressigsäure, Propionsäure und Aethyloxalsäure benannt worden. Sie ist als Hydrat ($C_6 H_5 O_3, HO$) tropfbarflüssig und flüchtig.

Capronsäure entsteht beim Ranzigwerden und Verseifen der Butter und des Cocosnussöles, bei der Oxydation der Elaïnsäure durch rauchende Salpetersäure, bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Chromsäure u. s. w. neben anderen Säuren dieser Gruppe und ist als Hydrat ($C_{12} H_{11} O_3, HO$) tropfbarflüssig und flüchtig.

Oenanthsäure, auch Azoleïnsäure benannt, bildet sich bei der Oxydation des Ricinusöles, des Wachses und der Elaïnsäure durch concentrirte Salpetersäure und bei verschiedenen anderen Zersetzungen organischer Körper; als Hydrat ($C_{14} H_{13} O_3, HO$) ist sie tropfbarflüssig, aber nicht völlig unzersetzt flüchtig.

Caprylsäure entsteht bei der Verseifung der Butter und bei der Oxydation des Elaïns und der Elaïnsäure durch concentrirte Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_{16} H_{15} O_3, HO$) bei $+ 10^0$ krystallinisch.

Pelargonsäure findet sich fertig gebildet im Rosenkraut (von *Pelargonium roseum*) und bildet sich bei der Zersetzung der Fette und des Rautenöles durch Salpetersäure; ist als Hydrat ($C_{18} H_{17} O_3, HO$) bis auf $+ 10^0$ herab tropfbarflüssig.

Caprinsäure entsteht neben anderen Säuren dieser Gruppe bei der Verseifung der Butter und des Cocosnussöles und bei der Oxydation der Elaïnsäure durch Salpetersäure; ist als Hydrat ($C_{20} H_{19} O_3, HO$) fest.

Laurostearinsäure, auch Lorbeertalgsäure und Pichurimtalgsäure benannt, entsteht durch Verseifung des festen Theiles der Lorbeerbutter (als *Oleum laurinum* officinell), des Cocosnussöles und des Fettes der Pichurimbohnen (als *Fabae Pichurim* gebräuchlich); als Hydrat ($C_{24} H_{23} O_3, HO$) ist sie fest.

Cocinsäure findet sich an Aethal gebunden im Wallrath und bildet sich bei der Verseifung der Cocosnussbutter; sie ist als Hydrat ($C_{26} H_{25} O_3, HO$, nach anderen Angaben $C_{22} H_{21} O_3, HO$, welche Zusammensetzung auch der Ricinstearinsäure gegeben wird) fest. Die mit der ersteren Formel isomere Myristinsäure entsteht durch Verseifung der festen, in Weingeist unlöslichen Theile der Muskatbutter (als *Oleum Nucistae* officinell) und des Wallrathes und unterscheidet sich von Cocinsäure durch den höheren Schmelzpunkt; nach anderen Angaben hat jedoch die Myristinsäure die S. 177 angegebene Zusammensetzung.

Stillistearinsäure entsteht durch Verseifung der chinesischen Talge (von *Stillingia sebifera* oder *Croton sebiferum* abstammend) und ist als Hydrat ($C_{30} H_{29} O_3, HO$) fest.

Palmitonsäure findet sich neben Elaïnsäure in der käuflichen Palmölseife und ist als Hydrat ($C_{31} H_{30} O_3, HO$) fest.

Palmitinsäure findet sich neben voriger und ist als Hydrat ($C_{32} H_{31} O_3, HO$) fest; mit ihr ist isomer die Aethalsäure oder Cetylsäure, die an Cetyloxyd gebunden im Wallrath, mit Lipyloxyd verbunden im japanischen Wachs vorkommt und als Hydrat fest ist.

Bogsäure entsteht beim Verseifen der Bogbutter, die sich in gewissen irischen Torfmooren findet und ist als Hydrat ($C_{33} H_{32} O_3, HO$) fest.

Bassiasäure, auch Stearophansäure benannt, entsteht durch Verseifung des Fettes von *Bassia latifolia* und dem der Kokkelskörner (als *Fructus Cocculi* officinell) und ist als Hydrat ($C_{36} H_{35} O_3, HO$) fest.

Arachinsäure entsteht bei der Verseifung des Oeles aus den Samen von *Arachis hypogaea* (früher als *Semen Arachis* gebräuchlich) und ist als Hydrat ($C_{40} H_{39} O_3, HO$) fest und nicht leicht schmelzbar.

Behensäure entsteht durch Verseifung des Fruchtöles von *Guilandina Moringa* (davon früher *Nuces* und *Oleum Behen* gebräuchlich); ist als Hydrat ($C_{42} H_{41} O_3, HO$) fest und erst bei 70° schmelzbar.

Cerotinsäure wird aus der siedend bereiteten Lösung des Bienenwachses in Weingeist durch eine gleiche Bleizuckerlösung mit Bleisalz gefällt und ist als Hydrat ($C_{54} H_{53} O_3, HO$) fest und unzersetzt flüchtig.

Melissinsäure entsteht bei der Behandlung des durch Verseifung des Myricins erhaltenen Melissin mit Kalihydrat und ist als Hydrat ($C_{60} H_{59} O_3, HO$) fest und schwieriger schmelzbar, als die Cerotinsäure.

b) Glieder aus der zweiten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:

Lipinsäure bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Elaïnsäure und Brenzölsäure, auch bei der Erhitzung der Weinsäure über 220°, wesshalb sie auch Brenzeweinsäure genannt wird; ist als Hydrat ($C_5 H_3 O_3, HO$) fest und flüchtig.

Adipinsäure entsteht neben voriger aus Elaïnsäure durch Einwirkung von Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_6 H_4 O_3, HO$) fest und flüchtig.

Pimelinsäure entsteht neben voriger aus Elaïnsäure durch Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_7 H_5 O_3, HO$) fest und flüchtig.

Korksäure entsteht neben vorigen Säuren, aber auch bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_8 H_6 O_3, HO$) fest und flüchtig.

Brenzölsäure oder Fettsäure bildet sich bei der trocknen Destillation der Elaïnsäure, auch beim Verseifen des Ricinölsäureamides und bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl und ist das Hydrat ($C_{10} H_8 O_3, HO$) fest und flüchtig.

c) Glieder aus der dritten Gruppe der sickstofffreien organischen Säuren:

Akrylsäure bildet sich durch Oxydation aus Akroleïn und ist als Hydrat ($C_6 H_3 O_3, HO$) flüssig und flüchtig.

Crotonsäure entsteht neben mehreren Gliedern dieser und der beiden ersten Gruppen bei der Verseifung des Crotonöls (als *Oleum Crotonis* officinell) und ist als Hydrat ($C_8 H_5 O_3, HO$) flüssig und flüchtig.

Angeliksäure, auch Sumbulölsäure benannt, findet sich in der Wurzel von *Angelica officinalis* und in der Moschuswurzel (erstere als *Radix Angelicae* officinell, letztere als *Radix Sumbul* gebräuchlich) und wird neben anderen Säuren dieser drei Gruppen bei der Verseifung des Crotonöls erzeugt; ist als Hydrat ($C_{10} H_7 O_3, HO$) fest und flüchtig.

Camphorsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure aus Camphor und ist als Hydrat ($C_{10} H_7 O_3, HO$ also mit der Angeliksäure isomer) fest und nur zum Theil unzersetzt flüchtig.

Damalursäure findet sich im Destillat des mit Salzsäure vermischten Kuhharns und ist als Hydrat ($C_{14} H_{11} O_3, HO$) fest.

Champholsäure entsteht beim Leiten von Camphordämpfen über erhitzten Kalikalk und ist als Hydrat ($C_{20} H_{17} O_3, HO$) fest und flüchtig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0640-6
DFG

Damolsäure findet sich neben Damalursäure und ist als Hydrat ($C_{26} H_{23} O_3$, HO) flüssig.

Physetölsäure wird bei der Verseifung des flüssigbleibenden Oels aus den Kopfhöhlen der Cetaceen, namentlich der *Physeter*-Arten, und des Erdmandelöls, aus letzterem neben Arachinsäure erhalten und ist als Hydrat ($C_{32} H_{29} O_3$, HO) fest, aber leicht schmelzbar.

Döglingsäure entsteht bei der Verseifung des Thrans von *Balaena rostrata* und ist als Hydrat ($C_{38} H_{35} O_3$, HO) flüssig.

Senfölsäure oder Erucasäure wird aus dem Samenöl des schwarzen und weissen Senfs (als *Semen Sinapis nigrae* und *albae* officinell) durch Verseifung erhalten und ist als Hydrat ($C_{44} H_{41} O_3$, HO) fest, aber leicht schmelzbar.

Ricinölsäure entsteht durch Verseifung des Ricinusöls (*Oleum Ricini*) und gehört trotz seiner abweichenden Zusammensetzung (als Hydrat $C_{38} H_{35} O_5$, HO) zu dieser Gruppe.

d) Glieder aus der vierten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:

Toluylsäure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das sauerstofffreie Kreuzkümmelöl (*Oleum Cumini*) und ist als Hydrat ($C_{16} H_7 O_3$, HO) fest und flüchtig.

Myroxylinsäure bildet sich durch Einwirkung von Kalihydrat auf Perubalsamöl und ist als Hydrat ($C_{15} H_9 O_3$, HO) fest und flüchtig.

Cuminsäure entsteht durch Oxydation aus dem sauerstoffhaltigen Kreuzkümmelöl und ist als Hydrat ($C_{20} H_{11} O_3$, HO) fest und flüchtig.

Copaivsäure entsteht durch Behandlung des Copaivbalsams (*Balsamum Copaivae*) mit Ammoniak und ist als Hydrat ($C_{40} H_{31} O_3$, HO) fest.

Salicylsäure findet sich im Oel von *Gaultheria procumbens* an Methyloxyd gebunden und erzeugt sich aus dem Spiräenöl und dem Cumarin durch Einwirkung concentrirter Kalilauge, aus Salicin und Indig beim Erhitzen mit Kalihydrat und ist als Hydrat ($C_{14} H_5 O_5$, HO) fest und flüchtig.

Anissäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf den festen Theil des Anis-, Fenchel- und Sternanisöls oder den bei 206° siedenden Theil des Esdragonöls und wird auch Umbellinsäure, Badiansäure oder Dragonsäure genannt; das Hydrat ($C_{16} H_7 O_5$, HO) ist fest und flüchtig.

Phloretinsäure bildet sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Phloretin (das aus Phloridzin durch Säuren neben Zucker entsteht) und ist als Hydrat ($C_{18} H_9 O_5$, HO) fest.

Copalsäure, als Hydrat $= C_{40} H_{31} O_5$, HO, ist ein Bestandtheil des Copals.

Zimmtsäure, auch Cinnamylsäure benannt, findet sich im flüssigen Storax, Perubalsam und Tolubalsam (*Storax liquida* und *Balsamum peruvianum* und *tolutanum*) und bildet sich aus gewissen Bestandtheilen dieser Pflanzenabsonderungen und dem Zimmtöl durch den Einfluss der Luft, aus dem Styron durch verschiedene Oxydationsmittel; sie ist als Hydrat ($C_{18} H_7 O_3$, HO) fest und flüchtig.

Coumarinsäure oder Tonkasäure wird aus dem Stearopten der Tonkobohnen (als *Fabae de Tonco* gebräuchlich) durch Kalihydrat gebildet und ist als Hydrat ($C_{18} H_7 O_5$, HO) fest.

e) Glieder aus der fünften Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:

Glycinsäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Glycin und von verdünnten Mineralsäuren auf die aus Hippursäure entstehende Benzoglycinsäure und ist als Hydrat ($C_4 H_3 O_5$, HO) syrupartig. Die der Glycinsäure isomere Homolactinsäure findet sich in der Mutterlauge von der Bereitung des knallsauren Silberoxyds.

Leucinsäure bildet sich bei der Behandlung des Leucins mit Salpetrigsäure und ist als Hydrat ($C_{12} H_{11} O_5$, HO) ölartig flüchtig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0641-1

Eichengerbsäure.

Acidum quercutannicum . $O_{18} H_8 O_{12}$ oder $\overline{Qt}$.

Diese Gerbsäure findet sich in der Eichenrinde, in den Galläpfeln, im Sumach und Thee und ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Acidum tannicum*, *Tanninum*, Gerbsäure oder Gerbstoff, Tannin, aufgeführt.

Nach der Preuss. Pharmakopöe wird das Tannin auf folgende Weise dargestellt: Man bringt eine beliebige Menge gröblich gepulverter Galläpfel in einen gläsernen Scheidetrichter, der mit einer langen Spitze versehen und deren untere Oeffnung mit einem baumwollenen Pausch angefüllt und mit einem Korkstöpsel verschlossen ist, und giesst darauf ein Gemisch von reinem Aether mit einem Zehntel seines Gewichtes destillirten Wassers so, dass die Galläpfel davon bedeckt sind, und schliesst den Trichter oben mit einem Stopfen. Das Ganze stellt man 24 Stunden an einen kühlen Ort. Nach dieser Zeit nimmt man den unteren Stopfen weg und lichtet den oberen etwas, damit die Flüssigkeit ausfliessen kann, und lässt diese in ein passendes Glasgefäss ablaufen. Diese Operation wird mit einem neuen Aufguss von verdünntem Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten mischt man und stellt sie ruhig hin; die obere klare Schicht nimmt man weg und die untere etwas dickliche giesst man in eine Schale und stellt sie an einen lauwarmen Ort, damit die Feuchtigkeit verdunstet; die übrig bleibende Substanz zerreibt man zu einem Pulver, das in einem wohlverschlossenen Gefäss aufbewahrt wird.

Durch Versuche wies Mohr nach, dass dieses Verfahren nicht ökonomisch sei, d. h. dass nicht alles Tannin der Galläpfel ausgezogen werde, indem der Aether mit diesem eine sehr dickflüssige Verbindung bilde, die nicht in Aether, wohl aber in Weingeist löslich sei. Mohr schlägt als das zweckmässigste Verfahren vor, die gestossenen Galläpfel in demselben Apparat mit der hinreichenden Menge eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen reinen Aethers und höchst rectificirten Weingeists zu übergiessen und nach 24 Stunden die Flüssigkeit ablaufen zu lassen und dieses Verfahren noch zweimal mit demselben Gemische zu wiederholen und die gemischten Flüssigkeiten in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad (oder jene Schale in eine Destillirblase gesetzt, wo dann der Aetherweingeist wieder gewonnen werden kann) einzudampfen. Die Oestreich. Pharmakopöe hat dieses Verfahren in der Weise aufgenommen, dass das Aethergemische aus vier Volumentheilen Aethers und einem Volumentheil höchst rectificirten Weingeists bestehen, die Digestion 48 Stunden dauern und nur einmal wiederholt werden soll.

Das Tannin ist eine schwach gelbliche, lockere, zerreibliche, glänzende und vollkommen amorphe Masse ohne Geruch, aber von ungemein herbem zusammenziehendem, hintennach schwach süsslichem Geschmack und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und Gemischen derselben; die ätherische Lösung ist syrupartig und lässt sich nicht mit Aether und nun auch nicht mit Wasser mischen, so dass drei Schichten entstehen, die sich aber beim Zusatz von Weingeist zu einem Ganzen mischen; die wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren und Leimlösung gefällt und verwandelt thierische Häute in Leder. Das Tannin wird in

der Hitze leicht verkohlt, wesshalb man beim Eintrocknen vorsichtig sein muss, und verbrennt beim stärkeren Erhitzen an der Luft mit Flamme. Die Lösung fällt die Eisenoxydsalze schwarzblau, aber nicht die Eisenoxydulsalze, und reducirt die Salze der edlen Metalle. Das Tannin wird als Heilmittel, bei der Schönung der Weine und im unreinen Zustand in der Gerberei benutzt.

Die eichengerbsauren Salze, *Quercutannates*, sind noch wenig bekannt; die Alkalisalze sind in Wasser löslich und verändern sich sehr leicht bei einem Ueberschuss von Alkali; die Salze der schweren Metalloxyde und der Pflanzenbasen sind in Wasser unlöslich.

Von diesen Salzen sind die eichengerbsauren Pflanzenalkalien in so fern von Interesse, als sie bei Vergiftungen mit den giftigen Pflanzenbasen bei der Entgiftung durch Tannin oder tanninhaltige Pflanzensubstanzen gebildet werden, das eichengerbsaure Eisenoxyd der farbige Theil der gewöhnlichen Tinte ist und das eichengerbsaure Bleioxyd, *Plumbum oxydatum quercutannicum*, im unreinen Zustand als ein kräftiges Vorbeugungs- und Heilmittel des Aufliegens bei Kranken benutzt wird und unter der Bezeichnung Autenriethische Durchliegsalbe, *Cataplasma s. Unguentum ad decubitum*, *Plumbum tannicum*, nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf die Weise zu bereiten ist, dass man zwei Unzen zerschnittener Eichenrinde mit einer genügenden Menge gemeinen Wassers bis zu acht Unzen Colatur einkocht, diese filtrirt und unter Umrühren mit zwei Unzen basisch essigsaurer Bleioxydflüssigkeit vermischt, die trübe Mischung auf ein Filter bringt und den etwa drei Unzen wiegenden Niederschlag (gewaschen?) noch feucht in der Gestalt eines etwas dicken Liniments mit zwei Drachmen höcht rectificirten Weingeists vermischt; ist nach Verordnung frisch darzustellen.

Gallussäure.

Acidum gallicum. $C_{14} H_6 O_{10}$ oder $\overline{G}$.

Diese Säure findet sich zum Theil fertig gebildet in tanninhaltigen Pflanzensubstanzen, die mit atmosphärischer Luft in Berührung stehen, und bildet sich durch mancherlei Einflüsse auf die Eichengerbsäure und selbst durch einen Gährungsact derselben.

Die Gallussäure lässt sich in der grössten Menge aus den Galläpfeln erhalten, indem in diesen neben einer grossen Quantität Tannin auch der Gährungserreger vorhanden ist und bei Hinzukommen von Wasser unter Zutritt der Luft in Thätigkeit tritt. Man hat die gepulverten Galläpfel mit Wasser zu einem Brei anzurühren, den man mehrere Monate hindurch an der Luft stehen lässt, währenddem die Schimmelhaut von Zeit zu Zeit beseitigt wird; dann wird der Brei stark ausgepresst, der Pressrückstand mit wenig kalten Wassers abgewaschen und mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug noch heiss filtrirt und das Filtrat so oft der Concentration durch Verdampfen unterworfen, als beim Abkühlen noch Krystalle entstehen. Diese löst man in der achtfachen Menge siedenden Wassers, kocht die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle, bringt das Ganze kochend heiss auf ein Filter, wäscht die Kohle noch einige Male mit kochendem Wasser aus und verdampft das gesammte Filtrat zur Krystallisation: beim Abkühlen wird durch Umrühren die Krystalli-

sation gestört, um die Krystalle möglich frei von Mutterlauge zu erhalten, und das erhaltene Krystallpulver mit kaltem Wasser abgespült und getrocknet.

Die Gallussäure, welche in der Oestreich. Pharmakopöe als ein aus Fabriken zu beziehendes Präparat aufgenommen ist, krystallisirt in seidenglänzenden geraden rhombischen Prismen mit Hydratwasser, röthet stark Lackmus, schmeckt säuerlich und styptisch und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief schwarzblauen, aber in vielem Wasser löslichen Niederschlag, wirkt aber nicht auf thierische Haut lederbildend und schimmelt an der Luft unter Bildung von Humussäure. Die gallussauren Salze, *Gallates*, zersetzen sich schnell an der Luft und bilden braune Massen.

Bei 125° geht Gallussäure unter Verlust von 1 Antheil Kohlensäure in Pyrogallussäure (welche als die Haare braun färbendes Mittel benutzt wird) und bei 250° unter Verlust von noch 1 Antheil Wassers in Metagallussäure über. Die sog. Ellagsäure bildet sich neben Gallussäure bei der Gährung des Galläpfelbreis.

Als Glieder der sechsten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren, also als Gerbsäuren sind noch folgende zu nennen:

Catechugerbsäure ($C_{18} H_8 O_8$) findet sich in dem officinellen Catechu neben Catechusäure ($C_{20} H_9 O_8$, HO).

Moringerbsäure ($C_{18} H_8 O_{10}$) ist in dem Holz von *Morus tinctoria* (als Gelbholz bekannt) und im nicht zu alten Hopfen enthalten.

Kaffeegerbsäure ($C_{14} H_8 O_7$) ist in den Kaffeebohnen und neben Caincasäure in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (als *Radix Caincae* officinell) enthalten.

Thujagerbsäure ($C_{14} H_8 O_8$) findet sich in *Thuja occidentalis* (davon *Herba Arboris vitae* gebräuchlich) und ist mit der Pinitannsäure identisch.

Aspertannsäure ($C_{14} H_9 O_9$) ist in dem Kraut von *Asperula odorata* (früher als *Herba Asperulae* gebräuchlich) enthalten.

Callutannsäure ($C_{14} H_7 O_9$) findet sich im Kraut von *Caluna vulgaris*.

Rhodotannsäure ($C_{14} H_7 O_8$) ist in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* (als *Folia Rhododendri* officinell) enthalten.

Chinovagerbsäure ($C_{14} H_9 O_8$) findet sich in der *China nova* und Chinagerbsäure ($C_{14} H_8 O_7$, 2 HO) in der *China regia*.

Rubitannsäure ($C_{14} H_8 O_9$) ist in den Blättern von *Rubia tinctorum* enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0644-8
DFG

Kinogerbsäure, aus dem Saft der *Coccoloba uvifera* (als *Kino* officinell), ist noch wenig untersucht.

Leditannsäure ($C_{14} H_9 O_{19}$), aus den Blättern von *Ledum palustre* (früher als *Herba Ledi* gebräuchlich).

Galitannsäure ($C_{14} H_8 O_{10}$), in verschiedenen *Galium*-Arten.

Weinsäure oder Weinsteinsäure.

Acidum tartaricum . $C_4 H_2 O_5$ oder $\overline{T}$.

Die Weinsäure findet sich in dem Saft säuerlicher Früchte und namentlich in dem der Weintrauben, woher sie den Namen führt, theils frei, theils mit Kali oder Kalk verbunden, und scheidet sich als saures Kalisalz, als sog. Weinstein, aus dem gegohrenen Traubensaft oft in mächtigen Rinden aus; sie entsteht auch neben Schleimsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Gummi oder Milchzucker. Die Weinsäure wird fast nur in Fabriken dargestellt, da ihre Bereitungsweise im Kleinen viele Schwierigkeiten, besonders wegen einer guten Krystallisation hat; die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöen gestatten den Bezug dieser Säure aus dem Handel für den arzneilichen Gebrauch, wenn sie nur hinreichend rein ist.

Bei der Darstellung der Weinsäure verwendet man den durch Umkrystallisation u. s. w. möglichst gereinigten Weinstein, wo aber ein Rückhalt von weinsaurem Kalk durchaus nicht schadet. Der Weinstein wird in kupfernen oder bleiernen Pfannen in siedendem Wasser gelöst und mit soviel höchst fein gepulverten kohlensauren Kalkes vermischt, als noch Aufbrausen erfolgt; hierbei bildet sich aus der Hälfte Säure des Weinsteins weinsaurer Kalk und die andere Hälfte Weinsäure bleibt mit dem Kali zu neutralem leicht löslichem Salz verbunden ($KO, 2\overline{T} + CaO, CO_2 = KO, \overline{T} + CaO, \overline{T} + CO_2$). Dieses neutrale Salz wird nun entweder mit Chorcalcium ($KO, \overline{T} + CaCl = CaO\ \overline{T} + KCl$) oder durch Kochen mit schwefelsaurem Kalk ($KO, \overline{T} + CaO, SO_3 = CaO, \overline{T} + KO, SO_3$) zersetzt, so dass alle Weinsäure des Weinsteins als weinsaurer Kalk und als Nebenproduct Chlorkalium oder schwefelsaures Kali gewonnen wird. Der ausgewaschene und ausgepresste weinsaure Kalk wird nun mit den hinreichenden, durch das 6- bis 8fache Wassers verdünnten Menge Schwefelsäure längere Zeit digerirt oder einige Minuten aufgekocht, wobei ein ganz geringer Ueberschuss von Säure für den günstigen Erfolg der weiteren Arbeit Viel beiträgt. Es entsteht nun schwefelsaurer Kalk als sehr schwerlöslicher Körper, während die Weinsäure in der Lösung befindlich ist. Diese wird mit dem Spül- und Presswasser des Gypses in kleineren Pfannen bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft und dann 24 Stunden der Ruhe überlassen, wobei sich der grösste Theil des noch vorhandenen Gypses ausscheidet. Die von diesem getrennte Lauge wird an warmen Stellen in flachen Schüsseln zur Krystallisation hingestellt, so lange diese noch zunimmt und dann die Mutterlauge so oft verdunstet und stehen gelassen, als sie noch Krystalle giebt. Diese werden, so lange sie weiss sind, auf Fliesspapier zum Trocknen ausgebreitet;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0645-4

sind sie hingegen gelb, so löst man sie in Wasser, behandelt die Lösung mit Pflanzenkohle und verdampft das Filtrat wie zuvor zur Krystallisation.

Die Weinsäure des Handels muss man besonders auf freie Schwefelsäure, weinsauren und schwefelsauren Kalk und Metalle prüfen; erstere erkennt man an dem Feuchtwerden der Säure und dem Zerfressensein oder Werden des zu ihrer Einpackung dienenden Papiers und durch salpetersauren Baryt an dem nicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag, weinsauren und schwefelsauren Kalk an deren Unlöslichkeit in Weingeist und Blei oder Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Eine etwaige absichtliche Beimischung von Weinstein ist durch dessen Schwerlöslichkeit in Wasser leicht und wie saures schwefelsaures Kali an dem salzigen Rückstand beim Einäschern zu erkennen.

Als Hydrat krystallisirt die Weinsäure in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen, durch zwei Flächen zugeschärften Säulen oder in sechsseitigen, durch drei Flächen zugeschärfte Prismen, bildet auch häufig nur krystallinische Krusten; sie ist luftbeständig, ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack und stark saurer Reaction und löst sich in der $1^1/_2$fachen Menge kalten Wassers, schwieriger in Weingeist. Durch vorsichtiges Schmelzen bei 180 bis 200° geht sie in besondere, den verschiedenen Phosphorsäuren analoge Modificationen über, die sich an der Luft wieder in gewöhnliche Weinsäure verwandeln, und durch längeres Erhitzen bei 190° geht sie unter Verlust von Wasser und Kohlensäure in Brenzweinsäure über.

Die Weinsäure wird für sich als innerliches Heilmittel und zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate, sowie zur Bereitung von Limonaden, Punschextract u. s. w., in der Färberei und Kattundruckerei, zum Bleichen und Härten des Talgs für Kerzen u. s. w. benutzt.

Weinsäure und Metalloxyde.

Die Weinsäure bildet mit den Basen die weinsauren Salze, *Tartrates*, die im neutralen Zustand auf 1 Anth. Sauerstoffs der Basis 5 Anth. Sauerstoffs der Säure enthalten; sie ist jedoch auch sehr geneigt saure oder Doppelsalze zu bilden. Die meisten weinsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar und die in Wasser unlöslichen zeichnen sich dadurch aus, dass sie von Kalilauge oder Aetzammoniak vollständig gelöst werden. Alle weinsauren Salze werden beim Erhitzen unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruches verkohlt und sind nur schwierig einzuäschern. Von pharmaceutischem Interesse sind nur das saure und neutrale Kalisalz und die aus ersterem zu bereitenden Doppelsalze.

Saures weinsaures Kali.

Kali tartaricum acidum . KO, 2 $\overline{T}$, HO.

Dieses Salz wird als sog. Weinstein, *Tartarus*, aus den

Weinen nach und nach ausgeschieden und im rohen, gereinigten und absolut reinen Zustand pharmaceutisch benutzt.

Der rohe Weinstein, *Tartarus crudus*, ist in der Preuss. Pharmakopöe aufgenommen und wird als eine feste, weisse oder röthliche (weisser und rother Weinstein), saure Masse in krystallinischen Krusten (oft auch in dicken anscheinend steinartigen Rinden) beschrieben, die ausser saurem weinsaurem Kali noch Farbstoff und andere fremdartige Körper enthält. Er wird jetzt nicht mehr in der pharmaceutischen Praxis verwendet, dient aber zur Darstellung des gereinigten Weinsteins, des schwarzen und weissen Flusses, des reinen kohlensauren Kalis und des Kaliums, so wie bei der Topfessigfabrikation, zum Blanksieden der Gold- und Silber-Waaren und Münzen, in der Färberei und bei der Hutfabrikation.

Der gereinigte Weinstein, *Tartarus depuratus*, ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Kali tartaricum acidum depuratum* und in der Preuss. Pharmakopöe als *Tartarus depuratus crystallisatus s. Crystalli Tartari* aufgeführt und wird die Verwendung des aus dem Handel bezogenen gestattet, jedoch soll er für gewisse Zwecke nach letzterer weiter gereinigt werden.

In den Fabriken wird der rohe Weinstein auf die Weise gereinigt, dass man ihn im gepulverten Zustand in siedendes Wasser einträgt, bis dieses damit gesättigt ist, dann die Lösung heiss colirt und der Abkühlung überlässt. Es krystallisirt nun ein weit weniger gefärbter Weinstein (seine Mutterlauge wird noch so oft zur weiteren Lösung von rohem Weinstein verwendet, bis sie mit den fremdartigen geschwängert ist), der in mehr als der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst und in dieser Lösung mit kalkhaltigem Thon, Kohle und Eiweiss behandelt wird; nach dem Klären wird die heisse Flüssigkeit der Abkühlung überlassen, wobei sich oberflächlich wegen rascher Abkühlung eine kleinkrystallinische Kruste, der sogen. Weinsteinrahm, *Cremor Tartari*, abscheidet, während in der Tiefe grosse Krystalle gebildet werden.

Der gereinigte Weinstein bildet krystallinische Krusten oder durchscheinende bis durchsichtige, vierseitige Säulen, knirscht zwischen den Zähnen, ist luftbeständig, schmeckt und reagirt sauer und löst sich in 170 bis 180 Theilen kalten und in 15 bis 18 Theilen siedenden Wassers, auch leicht in concentrirten Mineralsäuren, alkalischen Laugen und Ammoniakflüssigkeit, aber nicht in Weingeist. Er enthält bis 8 und 9% weinsauren Kalks, dessen Gegenwart früherhin und auch jetzt noch nach der Oestreich. Pharmakopöe für den pharmaceutischen Gebrauch nicht beachtet wird.

Als reiner Weinstein, *Tartarus purus*, ist das in der Preuss. Pharmakopöe für pharmaceutische Zwecke dienende Weinsteinpulver zu betrachten, das resultirt, wenn man nach der Vorschrift jener Pharmakopöe zehn Pfund gepulverten gereinigten Weinsteins mit ebenso viel destillirten Wassers und einem Pfund roher Salzsäure im Dampfbad unter Umrühren einige Stunden digerirt und nach 24 Stunden Ruhe auf einen leinenen Spitzbeutel bringt, wo man nach dem Abtröpfeln das Rückbleibende erst mit gemeinem und dann mit reinem Wasser so lange auswäscht, bis die abfliessende Flüssigkeit möglichst frei von Salzsäure ist, und den Rest trocknet.

Durch diese Behandlungsweise soll der weinsteinsaure Kalk entfernt werden, was auch geschieht, wenn der Weinstein sehr fein gepulvert war; das

Auswaschen auf die angegebene Weise ist aber mit grösstem Verlust verbunden, wenn alle Salzsäure entfernt werden soll. Es ist daher besser, das mit salzsäurehaltigem Wasser behandelte Weinsteinpulver auf einen Trichter, bei grösseren Quantitäten in eine thönerne Zuckerform, deren Oeffnung durch einen Pausch von Baumwolle verschlossen ist, zu geben und die Oberfläche genau mit dichtem Filtrirpapier zu belegen; wird nun auf dieses Wasser gegossen, so dringt dasselbe gleichmässig in die Salzmasse und drängt die salzsaure Flüssigkeit in einer genau begrenzten Schicht vor sich her, bis diese aus der Oeffnung gänzlich abgeflossen ist.

Bei der Prüfung des gereinigten Weinsteins hat man besonders auf Kupfer und Blei, aus den Arbeitsgefässen stammend, zu achten und darf ein Weinstein in seiner Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt, noch weniger aber durch Ammoniak blau oder durch Blutlaugensalz rothbraun gefällt oder gefärbt werden; weinsaurer Kalk fehlt selten in dem gereinigten Weinstein des Handels, doch darf seine Menge nur gering sein, was an der Unlöslichkeit in Wasser erkannt wird; Salzsäure, von der Reinigung herrührend, giebt sich mit salpetersaurem Silberoxyd an dem in Ammoniak löslichen Niederschlag kund.

Der gereinigte und reine Weinstein wird als innerliches Heilmittel, aber auch als Augen- und Zahnpulver und zur Bereitung der Weinsäure, des neutralen weinsauren Kalis und der weinsauren Doppelsalze und technisch in der Wollenfärberei, zum Versilbern, Verzinnen u. s. w. benutzt.

Neutrales weinsaures Kali.

Kali tartaricum . $KO, \overline{T}$.

Dieses Salz wurde früherhin tartarisirter Weinstein, *Tartarus tartarisatus* genannt, weil man zu seiner Bereitung Weinstein und *Sal tartari* (aus Weinstein gewonnenes kohlensaures Kali) verwendet.

Man bereitet das Salz in dieser Weise nach der Oestreich. Pharmakopöe, indem man ein Pfund (durch Auslaugen von geröstetem Weinstein erhaltenen) reinen kohlensauren Kalis in einem zinnernen Kessel in acht Pfund destillirten Wassers löst, die Lauge erwärmt und sie unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen mit zwei und einem halben Pfund oder der nöthigen Menge gereinigten gepulverten Weinsteins vollständig neutralisirt, die Flüssigkeit 48 Stunden der Ruhe überlässt, hierauf filtrirt und bei mässigem Feuer zur Trockne verdunstet, den Rückstand aber an einem warmen Ort vollkommen austrocknet, zu einem Pulver zerreibt und dasselbe nach dem Durchschlagen durch ein Haarsieb in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man zwei Pfund gereinigten kohlensauren Kalis und vier und ein halb Pfund gereinigten, durch Salzsäure vom weinsauren Kalk befreiten Weinsteins einzeln allmälig in sechs Pfund kochenden gemeinen Wassers bringen und, wenn die Flüssigkeit nach dem Aufbrausen nicht alkalisch reagirt, so viel gereinigten kohlensauren Kalis zusetzen, dass dieses ein Wenig vorwaltet, dann filtriren und zur Krystallisation verdampfen, die Krystalle aber sammeln und aufbewahren.

Beide Vorschriften haben den Uebelstand, dass sie die Reinheit des einen zur Bereitung des Salzes nöthigen Körpers durch die Unreinheit des anderen und somit die des Präparates selbst in Frage stellen. Die Vorschrift der

Oestreich. Pharmakopöe bezweckt nun durch das längere Stehen der neutralisirten Flüssigkeit die Beseitigung des in dem Weinstein enthaltenen weinsauren Kalkes, aber die angegebene Zeit ist hierzu nicht hinreichend; bei der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe hingegen werden durch die Anwendung der gereinigten Pottasche und von gemeinem Wasser verschiedene fremde Salze, wenn auch nur Spuren, zugeführt, welche bei der einmaligen Krystallisation nicht vollständig beseitigt werden. Was für die Ausführung der Arbeit zu sagen ist, wäre Folgendes: zur Ersparniss von Kosten nehme man kein festes kohlensaures Kali, sondern sogleich diejenige wässerige Lösung, aus der es durch Verdampfen dargestellt wird, denn da hier der Neutralisationspunkt den Ausschlag giebt, so kommt es auf abgewogene Quantitäten gar nicht an. Die Neutralisation nehme man in einem geräumigen Gefäss vor, da die Entwicklung von Kohlensäure sehr stark ist und leicht ein Uebersteigen bei zu kleinen Gefässen stattfinden kann. Zur vollständigen Ausscheidung des weinsauren Kalkes lasse man die etwas alkalische Flüssigkeit selbst wochenlang in bedeckten Stein- oder Porzellangefässen stehen, worauf man sie klar abgiessen und, wenn sie total eingedampft werden soll, mit der nöthigen Menge Weinsäure neutralisiren muss. Bei der Ueberführung in Krystalle lässt sich die schwach alkalische Lauge in einem blanken eisernen Gefäss ohne Gefahr einer Verunreinigung concentriren und das Anschiessen in Porzellanschalen ausführen. Die Krystalle bringe man zum Ablaufen und Trocknen auf einen Glastrichter.

Bei der Prüfung des neutralen weinsauren Kalis hat man besonders seine Neutralität zu ermitteln und auf schwefelsaure Salze durch Chlorbaryum in der verdünnten und mit Salpetersäure vermischten Lösung, auf Chloride in einer gleich sauren Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, auf Eisen durch Blutlaugensalz, auf andere Metalle durch Schwefelwasserstoff und auf weinsauren Kalk durch dessen Unlöslichkeit in Wasser zu suchen.

Das weinsaure Kali krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Säulen oder stellt ein vollkommen weisses Pulver dar, wird an der Luft feucht, ohne zu zerfliessen, ist neutral und von milde salzigem, etwas bitterlichem Geschmack und löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers, wenig in Weingeist; seine wässerige Lösung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren und lässt im nicht zu verdünnten Zustand durch Säuren und saure Salze Weinstein fallen.

Man benutzt das weinsaure Kali nur als innerliches Heilmittel; seine Bildung kommt bei der Weinsäurebereitung ins Spiel.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Kali et Stibium oxydatum tartaricum . $KO, SbO_3, 2\overline{T}, 2\,HO$.

Dieses Doppelsalz ist als Brechweinstein (oder Antimonweinstein), *Tartarus emeticus s. stibiatus*, ein sehr bekanntes und gebräuchliches Heilmittel und von der Oestreich. Pharmakopöe als *Kali stibiato-tartaricum*, von der Preuss. Pharmakopöe als *Stibio-Kali tartaricum* aufgeführt.

Unter den vielen zur Darstellung des Brechweinsteins vorgeschlagenen Methoden ist die von den beiden Pharmakopöen vorgeschriebene die zweck-

mässigste, wenn die Manipulation nur in etwas abgeändert wird. Man soll nemlich vier Unzen Spiessglanzoxydes und fünf Unzen gereinigten (nach der Preuss. Pharmakopöe auch mit Salzsäure behandelten) Weinsteins mit destillirtem Wasser behandeln und hierin weichen die Vorschriften von einander ab; nach der Preuss. Pharmakopöe soll man nemlich jene Substanzen mit vier Pfund destillirten Wassers in einem Porzellangefäss eine Stunde lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers kochen, dann die Flüssigkeit so weit verdampfen, dass drei Pfund übrig bleiben; diese Flüssigkeit ist siedend heiss zu filtriren und der Bildung von Krystallen zu überlassen, die Mutterlauge von diesen aber durch nochmaliges Verdampfen und Abkühlen auf Krystalle zu bearbeiten, die nun sämmtlich abgewaschen, getrocknet und zu dem feinsten Pulver zerrieben werden. Mohr machte die Beobachtung, dass die Verbindung zwischen dem Weinstein und dem Antimonoxyd bei einer weit niedrigeren Temperatur standfinde und dass derartig bereiteter Brechweinstein nicht so viel unkrystallisirbare Mutterlauge gebe, als wenn die Mischung lange gekocht wird. Diese Beobachtung ist von den Verf. der Oestreich. Pharmakopöe jedenfalls berücksichtigt worden, denn es wird hier verordnet, das Gemische aus Antimonoxyd und gereinigtem Weinstein in obigen Verhältnissen mit einem Pfund destillirten Wassers vier Stunden hindurch in einem Porzellangefäss zu digeriren und dann das Gemische mit zwei und einem halben Pfund destillirten Wassers bis auf drei Pfund einzukochen (zweckmässiger nur mit 2 Pfund aufzukochen) und das kochend heiss bewerkstelligte Filtrat der Bildung von Krystallen zu überlassen, die von diesen abgegossene Mutterlauge so oft zu concentriren, als beim Erkalten noch Krystalle entstehen; die sämmtlichen Krystalle sollen ferner mit wenig Wasser abgespült und in destillirtem Wasser gelöst, vom Neuen in Krystalle verwandelt und diese nach dem Trocknen zu einem feinen Pulver zerrieben werden. Das Pulver ist in einem gut verschlossenen Gefäss mit Sorgfalt aufzubewahren.

Im Betreff der Manipulation ist nichts weiter zu sagen; die Bildung des Doppelsalzes, d. h. die Lösung des Antimonoxydes im Weinstein wird durch den einen Antheil seiner Säure bedingt.

Man prüft den Brechweinstein auf weinsauren Kalk und freien Weinstein durch deren Schwerlöslichkeit und auf ein saures weinsaures Antimonoxydkali durch dessen leichte Löslichkeit in Wasser, auf Chloride, schwefelsaure Salze, Eisen und Kupfer in der mit Weinsäure vermischten Brechweinsteinlösung durch sehr verdünnte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbaryum und Blutlaugensalz. Die geringste Spur von Arsen soll nach Mohr dadurch im Brechweinstein erkannt werden, dass man denselben in einem davon zu $^2/_3$ erfüllt werdenden schmiedeeisernen Löffelchen von $^3/_4$ Zoll Durchmesser und halbkugeliger Form und mit einem Stückchen Schwarzblech bedeckt, über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, bis er durch und durch schwarz ist, dann den Deckel entfernt und weiter und stärker erhitzt, wo dann, wenn Arsen in einer sonst nicht nachweisbaren Menge vorhanden ist, der eigenthümliche knoblauchartige Geruch desselben oder vielmehr der in Bildung begriffener Arsenigsäure deutlich hervortritt.

Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Tetraëdern, die an der Luft weiss, undurchsichtig und mürbe werden, ohne Wasser zu verlieren, und zerrieben ein blendend weisses Pulver geben; er hat einen eigenthümlichen, anfangs schwach süsslichen, hintennach stechenden, metallischen, ekelhaften Geschmack, wirkt brechenerregend und in grösseren Gaben tödtlich und löst sich in 14 bis 15 Theilen kalten und

2 Theilen kochenden Wassers; seine wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren, reine und kohlensaure Alkalien, Erd- und Metallsalze, so wie durch hartes Wasser, Seifenlösung und gerbstoffhaltige Pflanzenaufgüsse, aber nicht durch Wein, Eiweiss, Gallerte, Milch, Zucker, Gummi und Opium zersetzt.

Die Anwendung des Brechweinsteins als Heilmittel ist eine innerliche und äusserliche und er dient zur Darstellung des Brechweins und einer Salbe; sonst benutzt man ihn wohl auch in der Färberei zur Erzeugung von Orange durch Schwefelwasserstoff.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.

Kali et Ferrum oxydatum tartaricum . $KO, \overline{T} + Fe_2 O_3, 3\overline{T}$.

Ein Doppelsalz dieser Art wird rein erhalten, wenn Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser erhitzt und die Lösung zur Trockne verdunstet wird.

Ein zugleich Oxydulsalz (und andere Stoffe) enthaltendes Mittel ist der Eisenweinsein, *Tartarus martiatus*, welcher als *Kali ferrato-tartaricum* oder *Globuli martiales*, Stahlkugeln, nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise dargestellt werden soll, dass man eine Unze Eisenfeile und fünf Unzen gereinigten Weinsteinpulvers in einem eisernen Gefäss mit der hinreichenden Menge Brunnenwassers zu einer breiförmigen Masse mischt, diese unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdunsteten Wassers so lange stehen lässt, bis das Eisen möglichst gelöst und ein gleichmässiger, zäher, schwärzlich grüner, zum grössten Theil in kochendem Wasser löslicher Teig gebildet ist, der in Kugeln von einer Unze schwer geformt, bei gelinder Wärme ausgetrocknet wird; die Kugeln sind in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Nach der Preuss. Pharmakopöe wird als *Ferro-Kali tartaricum* ein weit unreineres Präparat erhalten, denn man soll eine Unze Eisenfeile mit fünf Unsen gepulverten rohen Weinsteins in der angegebenen Weise behandeln, aber den Teig nicht formen, sondern bei mässiger Wärme austrocknen und die Masse zu einem gröblichen Pulver zerreiben. Man kann die nach der Vorschrift sehr lange dauernde Oxydation und Lösung des Eisens dadurch beschleunigen, dass man die Eisenfeile und den Weinstein mit einer reichlichen Quantität Wassers lange stark auf- und einkocht und dann die feuchte Masse sich überlässt. Das Eisen wird durch den einen Antheil Weinsäure im Weinstein bestimmt, das Wasser zu zersetzen und sich zu oxydiren, um löslich zu werden, während Wasserstoffgas von sehr übelriechender Beschaffenheit entweicht.

Das Präparat der Oestreich. Pharmakopöe soll schwarze, glänzende, auf dem Bruch wachsartig glänzende Kugeln darstellen, die einen eisenartigen Geschmack besitzen und mit der achtfachen Menge kochenden Wassers vermischt, eine schwärzlich grüne Mixtur und einen geringen Rückstand geben; das Präparat der Preuss. Pharmakopöe soll ein graugrünes Pulver sein. Der reine Eisenweinstein stellt eine dunkel gelbbraune, mehr oder weniger ins Olivengrüne spielende, an der Luft etwas feucht werdende, schwach alkalisch und nicht merklich zusammenziehend eisenartig schmeckende, in Wasser und schwachen Weingeist lösliche Salzmasse dar.

Die Stahlkugeln werden zu Bädern, der reine Eisenweinstein nur noch selten als innerliches Heilmittel benutzt: er ist ein Bestandtheil der *Tinctura*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0651-7

Martis tartarisata, die durch Einkochen von 4 Theilen Eisenvitriols und 8 Theilen Weinsteins mit Wasser und Digestion des trocknen Rückstandes mit 12 Theilen rectificirten Weingeists und 12 Theilen Zimmwassers darzustellen ist.

Weinsaures Kali-Natron.

Kali et Natrum tartaricum . $KO, \overline{T} + NaO, \overline{T} + 8\,HO$.

Dieses Doppelsalz, gewöhnlich Natronweinstein, *Tartarus natronatus*, oder nach dem Entdecker Seignette-Salz, *Sal Seignettae*, benannt, wird von der Preuss. Pharmakopöe als *Natro-Kali tartaricum*, von der Oestreich. Pharmakopöe als *Kali natronato-tartaricum* aufgeführt.

Die Vorschrift beider Pharmakopöen ist im Wesentlichen dieselbe: man soll gereinigtes kohlensaures Natron in der 6- bis 8fachen Menge siedenden Brunnenwassers auflösen und zu der kochenden Lösung so lange in kleinen Quantitäten gepulverten gereinigten (nach der Preuss. Pharmakopöe auch mit Salzsäure behandelten) Weinstein tragen, dass die Flüssigkeit noch eine schwache alkalische Reaction zeigt; nach der Preuss. Pharmakopöe wird nun die Lauge ohne weiteres filtrirt und zur Krystallisation gebracht, während die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, die Lauge über Nacht stehen zu lassen, dann zu filtriren und zur Krystallisation zu befördern, die erhaltenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus der dreifachen Menge kalten destillirten Wassers zu reinigen.

Es erfordert nur Zeitaufwand, um aus Weinstein, der weinsauren Kalk enthält, ein vollkommen reines und schön krystallisirtes Seignettesalz zu gewinnen, wesshalb wie bei den übrigen Doppelsalzen mit weinsaurem Kali die kostspielige Reinigung desselben durch Salzsäure hier füglich unterbleiben kann. Man hat nur die schwach alkalische Lösung des Salzes noch mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Wasser zu verdünnen und sie nun einige Wochen hindurch in einem Steinkrug oder Topf stehen zu lassen. Der weinsaure Kalk, der nur zu $^1/_{6000}$ in kaltem Wasser löslich ist, ist es noch weniger in einer Seignettesalzlösung und scheidet sich mit der Zeit vollständig aus, so dass die von ihm abgegossene Lauge bis zu dem Punkt eindampft, wo eben die Krystallisation beginnt, meist beim ersten Anschluss schon vollkommen reine Krystalle giebt oder, wenn dieses nicht der Fall sein sollte, doch in dem Anschuss aus der Mutterlauge des ersten solche Krystalle giebt; jene unreinen löst man in der dreifachen Menge kalten Wassers und bringt das Filtrat zu der Mutterlauge, aus der reine Krystalle gebildet worden sind; durch Ausstellen der Mutterlauge an einem mässig warmen Ort lässt sich dieselbe vollständig ausbeuten, bis nadelförmige Krystalle entstehen, die mit ihrer Mutterlauge in wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von saurem schwefelsaurem Kali vermischt, auf Weinstein oder bei Gegenwart von Traubensäure auf diese verarbeitet werden. — Bei der Neutralisation des kohlensauren Natrons mit Weinstein lässt sich, wenn man immer dahin bedacht ist, in der Flüssigkeit eine alkalische Reaction zu erhalten, ein kupfernes, zinnernes und selbst ein eisernes Gefäss anwenden; dieses muss jedoch sehr geräumig sein, weil die Entwicklung der Kohlensäure mitunter sehr stürmisch ist. — Ohne alle Gefahr des Uebersteigens und Beaufsichtigung lässt sich eine reine Lösung des Seignettesalzes darstellen, wenn man die warme Lösung des kohlensauren Natrons in ein Gefäss giesst, auf welches man einen Porzellandurchschlag oder einen weiten Trichter bringt, der mit einem dünnen Colirtuch von Flanell belegt und so angebracht ist, dass er hinreichend weit in die Natronlösung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0652-2

taucht. Man schüttelt nun die anscheinend nöthige Menge Weinsteins in Krystallen auf das Tuch so, dass er von der Natronlösung bedeckt ist, und stellt dann die ganze Vorrichtung an einen mässig warmen Ort. Die mit dem Weinstein in Berührung stehende Natronlösung wird neutralisirt und sinkt wegen ihres dadurch erhöhten spec. Gewichtes zu Boden, wodurch natürlich ihre Stelle durch frische Natronlösung ersetzt und diese ebenfalls gesättigt wird u. s. w., bis bei gehörigen Verhältnissen die ganze Flüssigkeit sich neutralisirt zeigt und auf dem Colirtuch die Weinsteinkrystalle mit Rücklassung von körnig-krystallinischem weinsaurem Kalk verschwunden sind.

Man hat den Natronweinstein auf Metalle in seiner Lösung durch Schwefelwasserstoff, auf schwefelsaure Salze und Chloride in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, auf die Neutralität durch Reagenspapiere und auf weinsauren Kalk durch dessen Unlöslichkeit in Wasser zu prüfen.

Der Natronweinstein krystallisirt in grossen, wasserhellen, geraden rhombischen, 4-, 6-, 8- und 10seitigen Säulen, beschlägt nur wenig an der Luft, hat einen nicht unangenehmen, mild salzigen Geschmack, schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser und ist in 2 Theilen kalten und $^1/_2$ Theil kochenden Wassers löslich. Wird nur innerlich verwendet.

Bor-weinsaures Natron-Kali.

Kali et Natrum boro-tartaricum . $(KO, \overline{T} + NaO, \overline{T}) + 2\,KO, BO_3, \overline{T}_2$.

Dieses eigenthümlich zusammengesetzte Salz ist als Boraxweinstein oder löslicher Weinsteinrahm, *Tartarus boraxatus s. Cremor Tartari solubilis*, in der Preuss. und als *Kali tartaricum boraxatum* in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt.

Nach der im Allgemeinen gleichlautenden Vorschrift beider Pharmakopöen soll man ein halbes Pfund Boraxes und ein und ein halbes Pfund gereinigten (nach der Pr. Ph. auch mit Salzsäure behandelten) Weinsteins in fünf bis sechs Pfund siedenden destillirten Wassers lösen und die Flüssigkeit (nach 12stündigem Stehen zu Folge der Oestr. Ph.) nach dem Filtriren in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme so weit eingetrocknet werden, dass sich ein Stückchen der Masse nach dem Erkalten zerreiben lässt, worauf die Salzmasse noch warm aus der Schale genommen, in Stückchen ausgedehnt und auf Papier ausgebreitet bei gelinder Wärme ausgetrocknet, in einem trocknen Mörser zerrieben und sogleich in einem gut zu verschliessenden Gefäss (weit zweckmässiger in kleinen, höchstens zwei Unzen fassenden Gläsern) aufbewahrt wird.

Man prüft den Boraxweinstein auf Weinstein durch dessen Schwerlöslichkeit in Wasser, auf Metalle durch Schwefelwasserstoff.

Der Boraxweinstein stellt eingetrocknet eine durchscheinende, gummiartige Masse, zerrieben ein weisses Pulver dar, ist nicht krystallisirbar, hat einen sauren und salzigen Geschmack, reagirt sauer, zerfliesst an der Luft und löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers. Wird nur als innerliches Heilmittel, aber häufig angewendet.

Weinsaures Ammoniak-Kali.

Kali et Ammonium oxydatum tartaricum . $KO\overline{T} + AmO, \overline{T} + HO$.

Dieses Doppelsalz wird auch Ammoniakweinstein oder löslicher ammoniakalischer Weinsteinrahm, *Tartarus ammoniatus*, *Cremor Tartari solubilis ammoniacalis*, genannt.

Es lässt sich am zweckmässigsten dadurch darstellen, dass man in sehr concentrirte Ammoniakflüssigkeit, welche in einem verschliessbaren Gefäss befindlich und nur sehr schwach erwärmt ist, sehr fein gepulverten und durch Salzsäure vom weinsauren Kalk befreiten Weinstein in kleinen Portionen und unter jedesmaligem starken Umschütteln einträgt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt; die nöthigen Falles filtrirte Lauge giesst man mittels eines langröhrigen, auf den Boden langenden Trichters vorsichtig in ein anderes, auf einem festen Standpunkt befindliches Glas, welches ein der Lauge gleiches Volumen höchst rectificirten Weingeists enthält, so dass sie diesen, ohne sich damit zu vermischen, nur hebt, und überlässt dann das Ganze gut verschlossen der Ruhe. Der Weingeist entzieht hierbei der Lauge das zur Lösung des Salzes dienende Wasser so langsam, dass eine regelmässige Krystallisation stattfindet, ohne dass (wie beim Verdampfen) Ammoniak verloren ging. Findet keine weitere Krystallbildung statt, so wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und die Krystallmasse losgearbeitet, zwischen Saugpapier mehrere Male eingeschlagen und in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Der Ammoniakweinstein krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regelmässigen rhombischen Prismen, ist ohne Geruch und von kühlendem, stechendem und salzigem Geschmack, vollkommen neutral, wird an der Luft unter Verlust von etwas Ammoniak trübe und löst sich in 2 Theilen Wassers, nicht in Weingeist; dient als innerliches Heilmittel.

Weinsaures Natron.

Natrum tartaricum . $NaO, \overline{T}$.

Dieses Salz ist für sich nicht officinell, bildet sich aber beim Lösen der Brausepulver aus kohlensaurem Natron mit Weinsäure.

Als gewöhnliches Brausepulver, *Pulvis aërophorus*, wird von der Preuss. Pharmakopöe vorgeschrieben, eine halbe Unze doppelt kohlensauren Natrons, zwei Drachmen Weinsäure und sieben Drachmen Zuckerraffinade, jedes für sich gehörig zerrieben und getrocknet, zu mischen und das Gemisch in einem gut verschlossenen Glas aufzubewahren. Trotz dieser Vorsichtsmassregel findet aber doch nach und nach die gegenseitige Einwirkung statt, so dass endlich beim Lösen gar kein oder nur wenig Aufbrausen stattfindet, wesshalb das Gemische nicht für längere Zeit vorräthig gehalten werden darf. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, einen Skrupel fein zerriebenen doppelt kohlensauren Natrons für sich in einem blauen Papier, und funfzehn Gran fein zerriebener Weinsäure, in ein weisses Papier verpackt, zu verabreichen. Das Purgirbrausepulver oder Sedlitzpulver, *Pulvis aërophorus laxans s. Seidlitzensis*, wird nach beiden Pharmakopöen in der Weise verabreicht, dass man zwei Drachmen gepulver-

ten Natronweinsteins und zwei Skrupel fein zerriebenen sauren kohlensauren Natrons mit einander vermischt in ein blaues Papier, und zwei Skrupel (nach der Preuss. Pharm. nur eine halbe Drachme) fein zerriebener Weinsäure in ein weisses Papier giebt.

Weinsaure Magnesia bildet sich in den aus kohlensaurer Magnesia und Weinsäure bestehenden Brausepulvern.

Brenzweinsäure.

Acidum pyrotartaricum . $C_6 H_3 O_5$ oder $\overline{pT}$.

Diese Säure bildet sich bei der trocknen Destillation der Weinsäure und Traubensäure zwischen 190 bis 220° und ist im isolirten Zustand eine dicke syrupartige, schwach gelbliche, in der Kälte geruchlose, in der Wärme stechend sauer riechende, scharf sauer und hintennach bitter schmeckende, flüchtige und in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit.

Sie hat insofern pharmaceutischen Werth, als sie ein Bestandtheil des Weinsteingeists, *Spiritus Tartari* oder *Liquor pyrotartaricus*, ist; dieser wird durch trockne Destillation des rohen Weinsteins gewonnen und durch Entfernung des empyreumatischen Oeles und Rectification der wässerigen Flüssigkeit gereinigt. Bei der Erhitzung der Weinsäure über 220° bildet sich die früher angeführte Lipinsäure.

Traubensäure.

Acidum uvicum . $C_4 H_2 O_5$, 2 HO oder $\overline{U}$.

Diese mit der Weinsäure isomere und in manchen Weinsteinsorten vorkommende Säure krystallisirt in schiefen rhomboidischen Prismen, die in der Wärme 1 Anth. Wassers verlieren; sie verhält sich sonst und auch in ihren Salzen der Weinsäure analog, unterscheidet sich aber von dieser darin, dass das Kali-Natronsalz weit löslicher in Wasser und das Kalksalz vollständig unlöslich ist. Man kann sie aus der Mutterlauge vom Natronweinstein durch ein Kalk- oder Bleisalz abscheiden und durch Zersetzung des traubensauren Kalks oder Bleioxyds mit Schwefelsäure isoliren.

Aepfelsäure.

Acidum malicum . $C_6 H_2 O_4$, HO oder $\overline{M}$.

Die Aepfelsäure findet sich in vielen Pflanzentheilen theils frei, theils an Basen gebunden und wird am besten aus dem geklärten Saft der Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*) erhalten.

Der Vogelbeersaft wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der gewaschene Niederschlag in kleinen Portionen in siedendes Wasser eingetragen, das kochend

bereitete Filtrat der Abkühlung überlassen, die abgeschiedene schuppig krystallinische Salzmasse in kaltem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zu der einen Hälfte mit Ammoniak neutralisirt und dann mit der anderen Hälfte vermischt zur Krystallisation gebracht, das saure äpfelsaure Ammoniak durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, dann in der Lösung durch Bleizucker gefällt, das äpfelsaure Bleioxyd wieder in Wasser aufgerührt durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vorsichtig zur Krystallisation gebracht.

Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in Körnchen oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen, ist geruchlos und von stark saurem Geschmack, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 150° verwandelt sie sich in dieselbe Säure, die in *Fumaria officinalis* enthalten ist, und Fumarsäure oder Paramaleïnsäure genannt wird; rasch auf 200° erhitzt, geht sie in Maleïnsäure über, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Fumarsäure ($C_4 HO_3$, HO) hat, aber sich von dieser dadurch unterscheidet, dass sie in Barytwasser einen Niederschlag giebt. Bei weiterer Erhitzung findet Verkohlung statt; durch Behandlung der wässerigen Lösung der Aepfelsäure mit saurem chromsaurem Kali wird die Malonsäure ($C_6 H_4 O_8$) gebildet, die leicht krystallisirbar und zum Theil unzersetzt flüchtig ist, zum Theil in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt wird. Die wässerige Lösung der Aepfelsäure wirkt auf die Salze der edlen Metalle reducirend. Ist für sich nicht officinell.

Mit den Basen bildet die Aepfelsäure neutrale und saure äpfelsaure Salze, *Malates*, so wie auch leicht Doppelsalze; sie sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar. Der äpfelsaure Kalk giebt mit Wasser und Bierhefe oder altem Käse in Berührung gesetzt einen Gährungsact, bei welchem Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure entstehen; bei mehr Ferment und höherer Temperatur wird unter Freiwerden von Wasserstoffgas noch mehr Kohlensäure und nur Buttersäure gebildet. Aepfelsaures Eisenoxyd wird rein durch Zersetzung des Kalksalzes mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhalten und ist nicht krystallisirbar; es ist ein Bestandtheil vom:

Eisenhaltigen Aepfelextract.

Extractum Ferri pomatum s. Malatis Ferri.

Dieses Präparat wird nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf gleiche Weise bereitet, nur dass letztere Eisendraht im aufgewickelten Zustand, erstere reine Eisenfeile vorschreibt; der eine oder die andere wird mit der sechsfachen Menge Breies von sauren, unreifen (nach der Oestreich. Pharmakopöe reifen), geschälten und zerstossenen Aepfeln vermischt und an einem warmen Ort unter Ersatz des verdampfenden

Wassers und öfterem Umrühren eine (nach der Oestreich. Pharmakopöe mehrere) Woche stehen gelassen, dann (mit Beseitigung des ungelösten Drahtes) in einem leinenen Beutel vorsichtig und hinreichend stark ausgepresst, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen und filtrirt und das Filtrat im Wasserbad unter beständigem Umrühren bis zur Extractconsistenz verdunstet; hiermit ist das Präparat der Oestreich. Pharmakopöe fertig, während nach der Preussischen das so gewonnene Extract nochmals in der vierfachen Menge destillirten Wassers gelöst und das Filtrat bei 75° eingedampft werden soll.

Die im Aepfelbrei enthaltenen freien Säuren, namentlich die Aepfelsäure, bestimmen das Eisen, Wasser zu zersetzen, und sich in ein Oxydulsalz zu verwandeln, das durch die weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes in Oxydsalz übergeht, welches als ein lösliches Salz nebst andern löslichen Theilen des Aepfelbreis mit der Flüssigkeit ausgepresst wird. Die Anwendung des Eisendrahtes ist der der Feile vorzuziehen, weil zu jenem das reinste Eisen verwendet werden muss; um die Lösung zu beschleunigen, wählt man aber einen möglichst feinen Draht.

Das eisenhaltige Aepfelextract ist schwarz mit etwas grünlichem Stich und giebt mit Wasser eine schwarze Lösung, die einen anfangs süssen, dann einen zusammenziehenden Geschmack besitzt; es muss sich vollständig in Wasser lösen und darf beim Einäschern keinen Rückstand geben, der darüber gegossenen Ammoniakflüssigkeit eine blaue Farbe (von Kupfer herrührend) ertheilt. Es wird nur innerlich angewendet und giebt in der sechsfachen Menge weinigen Zimmtwassers aufgelöst, die äpfelsaure Eisentinctur, *Tinctura Ferri pomati*, welches in den beiden Pharmakopöen aufgeführt ist.

Citronensäure.

Acidum citricum . $C_4 H_2 O_4$, HO oder $\bar{C}i$.

Diese Säure findet sich und meist frei in vielen säuerlichen Pflanzensäften, namentlich im Saft der Citronen, Preisselbeeren und Johannisbeeren, und wird fabrikmässig dargestellt, wie auch die Oestreich. Pharmakopöe dieselbe nur als ein Fabrikpräparat aufführt.

Der durch Eiweiss geklärte Citronensaft oder der durch Aufkochen und Behandeln mit thierischer Kohle geläuterte Saft von Preissel- oder Johannisbeeren wird in geräumigen Gefässen erhitzt und in kleinen Portionen mit Kreide vermischt, bis kein Aufbrausen weiter erfolgt. Hierdurch wird citronensaurer (und pectinsaurer) Kalk niedergeschlagen, der nach dem Absetzen und Abgiessen durch ein Sieb gerieben und Anfangs mit warmem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, worauf man ihn mit der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure in bleiernen Pfannen vermischt, ohne aber die Temperatur zu erhöhen, den entstandenen Gyps auswäscht und die gesammte Flüssigkeit in bleiernen Pfannen bis zu einem spec. Gewicht von 1,13 eindampft und sie einige Tage der Ruhe überlässt. Hierdurch scheidet sich der Rest von Gyps aus und die davon abgegossene saure Flüssigkeit wird im Wasserbad bis zur Syrupsconsistenz oder zum Krystallhäutchen verdampft und dann in Krystallisirgefässen der langsamen Abkühlung überlassen. Die nach 3 bis 4 Tagen gebildete Krystallmasse ist gewöhnlich gelb gefärbt und muss durch wiederholtes Umkrystallisiren oder Behandeln der Lösung mit Kohle gereinigt werden. Keine der Mutterlaugen wird auf krystallisirte Säure weiter behandelt; sie werden vielmehr wieder mit Kreide neutralisirt u. s. w.

Man prüft die Citronensäure auf Weinsäure durch kaltes Kalkwasser,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0657-1

welches bei Gegenwart letzterer einen Niederschlag verursacht auf Aepfelsäure durch die Löslichkeit des mit Bleiessig erzeugten Niederschlags in kochendem Wasser, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum und auf Metalle, namentlich auf Blei, durch Schwefelwasserstoff.

Die Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen $^1/_3$ Anth. Wassers mehr als das reine Hydrat enthalten, schmeckt und reagirt stark sauer und löst sich leicht in Wasser, minder leicht in Weingeist; beim Schmelzen bis zur anfangenden Zersetzung verwandelt sie sich in dieselbe Säure, die in *Aconitum*-Arten vorkommt und Aconitsäure ($C_4 HO_3$, HO) benannt ist, und bei der trocknen Destillation giebt sie eine eigenthümliche Brenzsäure. Die wässerige Lösung der Citronensäure giebt mit Kalkwasser erst beim Erhitzen einen Niederschlag, der beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet.

Die Verwendung der reinen Citronensäure zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken ist gering, da man meist statt ihrer Citronensaft anwendet; doch wird sie auch zur Darstellung kühlender und moussirender Getränke, zu Punschextract, in der Färberei und Kattundruckerei benutzt.

Mit den Basen bildet die Citronensäure neutrale und basische citronensaure Salze, *Citrates*, die mit Ausnahme der Alkalisalze meist unlöslich in Wasser sind. Officinell sind:

Citronensaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum citricum . $Fe_2 O_3$, 3 $\overline{Ci}$.

Dieses Salz ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Ferrum citricum* aufgeführt und soll auf die Weise bereitet werden, dass man eine Unze Citronensäure in der hinreichenden Menge destillirten Wassers auflöst und der Lösung so viel frisch bereiteten Eisenoxydhydrates zusetzt, dass ein Theil desselben ungelöst bleibt, worauf die filtrirte Flüssigkeit in einem Porzellangefäss bei gelinder Wärme eingetrocknet und zerrieben in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt wird. Es ist ein rothbraunes, in Wasser lösliches, süsslich und adstringirend schmeckendes Pulver.

Citronensaures Kali.

Kali citricum . KO, $\overline{Ci}$.

Dieses Salz wird rein durch Sättigen des kohlensauren Kalis mit einer Lösung der Citronensäure und Verdampfen der neutralen Flüssigkeit als eine weisse, an der Luft zerfliessende Salzmasse erhalten. Im unreinen Zustand, als *Kali citratum*, erhält man es durch Sättigen von Citronensaft mit kohlensaurem Kali und Verdampfen als eine röthlichbraune, sehr hygroskopische, nach frisch gebackenem Brot riechende und kühlend salzig schmeckende Masse; ist ein Bestandtheil der *Potio Riveri*, welche nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise bereitet wird, dass eine Drachme reinen kohlensauren Kalis und anderthalb Unzen frischen Citronensaftes mit andert-

halb Unzen kalten destillirten Wassers und einer halben Unze Zuckersyrups nach jedesmaliger Verordnung gemischt und durch Leinwand colirt werde.

Aus der siebenten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren sind noch folgende Glieder anzuführen.

a) Säuren mit erkannten Paarlingen (vergl. S. 182).

Benzoglycinsäure ($C_{18} H_7 O_7, HO$) bildet sich durch Einwirkung von Stickstoffoxyd und Salpetersäure auf Hippursäure und ist fest.

Mandelsäure ($C_{16} H_7 O_5, HO$) entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf blausäurehaltiges Bittermandelöl und ist fest, aber nicht flüchtig.

Amygdalinsäure ($C_{30} H_{16} O_{24}, HO$) entsteht durch Kochen des Amygdalins mit Barytwasser und ist fest, aber nicht krystallisirbar.

Caincasäure ($C_{16} H_{13} O_7, HO$) findet sich in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (als *Radix Caincae* gebräuchlich) und ist fest.

Ruberythrinsäure ($C_{72} H_{37} O_{37}, 3 HO$), in der Wurzel von *Rubia tinctorum* (als *Radix Rubiae tinctorum* officinell), ist fest.

b) Säuren mit unbekannten Paarlingen (vergl. S. 182—184). Ausser den daselbst aufgeführten Säuren sind, wie erwähnt, noch verschiedene andere gebildet oder aufgefunden worden, die jedoch noch zu wenig studirt sind oder gar kein pharmaceutisches Interesse haben, so dass eine weitere Aufführung derselben unnöthig erscheint.

Auch in Betreff der stickstoffhaltigen organischen Säuren ist nur auf das S. 184 und 185 Angegebene hinzuweisen, da sie in fast gar keiner Beziehung zur praktischen Pharmacie stehen.

B. Die organischen Basen. Alkaloide.

Chinin.

Chininum . $C_{20} H_{12} NO_2$ oder $C_{40} H_{24} N_2 O_4$ oder $\overset{+}{Ch}$.

Das Chinin findet sich neben Cinchonin und Chinidin in allen ächten Chinarinden, vorwaltend in der Königschina, an Säuren gebunden; seine Abscheidung als schwefelsaures Salz ist unten angegeben. Durch Fällung der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Ammoniak und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Weingeist wird es rein erhalten.

Als Hydrat ($\overset{+}{Ch}, 3 HO$) krystallisirt das Chinin in feinen, seidenartig glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln; es bildet auch häufig eine poröse, schmutzig weisse Masse; es ist luftbeständig, schmilzt bei 90° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden, harzähnlichen, durch Reiben negativ elektrisch werdenden Masse erstarrt, verliert beim anhaltenden Erhitzen auf 120° sein Hydratwasser, ist beim vorsichtigen Erhitzen zum Theil unzersezt flüchtig, hat keinen Geruch, aber einen sehr bittern Geschmack, reagirt in der wässerigen und weingeistigen Lösung alkalisch und ist in 400 Theilen kalten und 250 Theilen heissen Wassers, in 2 Theilen sieden-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0659-5

den Weingeists und 60 Theilen Aethers, auch in merklicher Menge in Alkalien und Kalkwasser löslich. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Zersetzung aufgelöst. Durch Erhitzen des (schwefelsauren) Chinins mit salpetrigsaurem Kali und Wasser erzeugt sich eine neue Base, das Oxychinin $= C_{40} H_{24} N_2 O_6$, das krystallinische Körner darstellt und viel Krystallwasser aufnimmt.

Mit den Säuren bildet das Chinin theils neutrale, theils saure Chininsalze, *Salia chinica*, welche meist krystallisirbar, schwierig in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind, sehr bitter schmecken und von concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst werden.

Schwefelsaures Chinin.

$\overset{+}{Ch}$

Chininum sulphuricum . $2\,Ch, SO_3, 8\,HO$.

Dieses Salz wird jetzt fabrikmässig dargestellt und die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung des käuflichen Präparates insofern es rein ist.

Bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins im Grossen befolgt man folgende Methode, welche auch die Anhaltepunkte dafür giebt, dieses Salz, wenn auch nur versuchsweise, in den pharmaceutischen Laboratorien darzustellen, was jedoch stets mit grossem Verlust verbunden ist, ohne die Sicherheit zu gewähren, ein untadelhaftes Präparat zu erzielen. Man wählt die unbedeckte Königschina als die am Chinin reichste Chinarinde und arbeitet diese auf einer Schrotmühle oder in einem Mörser zu einem gröblichen Pulver. Die Ausziehung des Chinins geschieht mit schwefelsaurem oder salzsaurem Wasser (mit 1 bis 2% Säure) in Fässern, welche im Grossen so eingerichtet sind, dass ihr Inhalt ohne Entleerung durch eine ambulante Presse ausgedrückt werden kann. Das saure Wasser zersetzt die natürlichen Verbindungen des Chinins und verwandelt es in schwefelsaures oder salzsaures Chinin, das mit anderen löslichen Materien in Lösung kommt. Diese Einwirkung des sauren Wassers geschieht nur bei mittlerer Temperatur und wird nach dem Auspressen und Auflockern wiederholt, bis die Rinde erschöpft ist; die letzten Auszüge werden durch Berührung mit frischer Rinde gesättigt. Die klaren concentrirten Auszüge werden nun mit Natronlauge so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser besteht aus unreinem Chinin und wird auf einem Filter mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, hierauf an einem mässig warmen Ort getrocknet, zerrieben und mit der zehnfachen Menge Weingeists von 90% einen Tag lang bei sehr gelinder Wärme digerirt und dann auf einem Filter damit ausgewaschen, wodurch das Chinin in Lösung kommt. Das weingeistige Filtrat wird nun mit so viel verdünnter Schwefelsäure vermischt, dass eine schwach saure Reaction eintritt, dann der vierte Theil seines Gewichtes Wasser zugesetzt und durch Destillation die grösste Menge des Weingeists abgezogen. Der Destillationsrückstand wird in einer offenen Schale so lange digerirt, bis der Weingeist vollständig beseitigt ist, und dann unter Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Nach beendigtem Anschuss bringt man die Krystallmasse auf ein leinenes Seihetuch und presst darin die farbige Mutter-

lauge stark ab; der Pressrückstand wird endlich in kochendem destillirtem Wasser aufgelöst und nach stattgefundener Abkühlung und vollständiger Krystallisation das so erhaltene schwefelsaure Chinin auf Saugpapier gebracht, darin eingeschlagen und getrocknet, wodurch das Salz die letzten Spuren von farbiger Mutterlauge verliert und das lockere Ansehen erhält. Durch diese verschiedenen Operationen gehen in das Waschwasser, in die Papierfilter und Colir- und Presstücher nicht unbedeutende Mengen des Chinins und des schwefelsauren Salzes über und dadurch bei der Einzelarbeit oder Darstellung im Kleinen verloren; in den Fabriken hingegen werden die Filter und Tücher mit saurem Wasser ausgezogen und dieses mit der Waschflüssigkeit des gefällten Chinins zur Ausziehung neuer Quantitäten Chinarinde benutzt.

Das schwefelsaure Chinin krystallisirt mit 8 Antheilen Wassers in feinen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln und zarten Blättchen, welche zusammengehäuft eine lockere, wollartige Masse darstellen; es verliert an trockner Luft $^3/_4$ seines Krystallwassers, phosphorescirt beim Erwärmen und Reiben im Dunkeln, ist leicht schmelzbar (wird jedoch in erhöhter Temperatur zersetzt), hat einen sehr bittern Geschmack und löst sich in 740 Theilen kalten und 30 Theilen kochenden Wassers, in 60 Theilen Weingeists von 0,85 spec. Gewicht und wenig in Aether, aber sehr leicht in schwefelsäurehaltigem Weingeist und Wasser.

Der hohe Preis dieses Präparates reizt zu Verfälschungen mancherlei Art und es darf niemals dasselbe zur Dispensation übernommen werden, ohne es genau auf seine Reinheit geprüft zu haben; bis jetzt hat man als Verfälschungen Gyps, Kreide, Magnesia, Borsäure, Zucker, Stärkmehl, Mannit, Salicin, Stearinsäure und Ammoniaksalze, als Verunreinigungen aber die schwefelsauren Salze von Cinchonin und Chinidin beobachtet. Zur Erkennung dieser Substanzen stellt man folgende Prüfungen an:

1) Verbrennen des Präparates bei Zutritt der Luft, wobei Gyps, Kreide, Magnesia, Borsäure und andere feuerbeständige Stoffe zurückbleiben und nöthigen Falles weiter untersucht werden;

2) Befeuchten mit Iodwasser, wodurch bei Gegenwart von Stärkmehl eine blaue Färbung veranlasst wird;

3) Behandeln mit wenig Wasser, Fällen des wässerigen Auszuges mit kohlensaurem Kali (zur Beseitigung des gelösten Chinins), Verdampfen des Filtrates im Wasserbad und Ausziehen des Rückstandes mit wenig kochenden Weingeists, wodurch Mannit und Zucker gelöst werden und ersteres sich beim Erkalten ausscheidet, Zucker aber durch den süssen Geschmack des Evaporats oder durch die Gährungsfähigkeit desselben nachgewiesen wird, das Mannit aber noch dadurch festgestellt werden kann, dass es beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und demnach in der neutralisirten Flüssigkeit mit Kalksalzen einen Niederschlag giebt;

4) Lösen in schwefelsaurem Wasser und Prüfung des etwaigen Rückstandes durch die Schmelzbarkeit beim Siedpunkt des Wassers und Erstarren beim Abkühlen zu einer brüchigen, zerreiblichen Masse, die beim Erhitzen für sich den empyreumatischen Geruch der Fette verbreitet und bei weiterer Erhitzung an der Luft mit leuchtender russender Flamme brennt, wodurch sich Stearinsäure annehmen lässt;

5) Mässiges Erwärmen mit Kalilauge, wodurch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen der stechende Geruch nach Ammoniak auftritt;

6) Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von

$^1/_4$ Salicin eine rothe, bei $^1/_{10}$ noch eine schwärzliche Färbung veranlasst und beim Verdünnen mit Wasser das Salicin ungelöst hinterlässt;

7) Behandeln des Präparates mit der 3 — 400fachen Menge kalten Wassers, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auswaschen, Trocknen und Behandeln des Niederschlags mit Aether, wodurch bei gänzlicher oder theilweiser Unlöslichkeit Cinchonin dargethan wird;

8) Erschöpfen des nach 7 erhaltenen Niederschlags mit Aether, Verdampfen der Lösung und Sättigen des Rückstandes mit Oxalsäure, wodurch bei Gegenwart von Chinidin ein lösliches Salz gebildet wird, während oxalsaures Chinin unlöslich ist.

Chlorwasserstoffsaures oder salzsaures Chinin.

Chininum hydrochloricum s. hydrochloratum s. muriaticum.

$$\dot{+}$$
$$2\,Ch, HCl, 3\,HO.$$

Dieses Salz lässt sich entweder durch Sättigen des reinen Chinins mit Salzsäure, wobei jedoch leicht eine harzartige Masse entsteht, oder auf dem Wege der wechselseitigen Affinität darstellen. Die letztere Bildungsweise ist in den Vorschriften der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe angenommen; nach ersterer soll man fünf Drachmen Chlorbaryums in zwanzig Unzen kochenden destillirten Wassers gelöst allmälig mit zwei Unzen schwefelsauren Chinins vermischen, dann noch einige Minuten aufkochen, siedend heiss filtriren und das Filtrat in Krystalle verwandeln. Bei dieser Vorschrift ist die Menge des Chlorbaryums etwas zu gross angegeben, denn die chemischen Verhältnisszahlen des schwefelsauren Chinin und Chlorbaryums sind 436 und 122 und ist demnach, da 436 : 122 = 960 : 266, auf zwei Unzen schwefelsauren Chinins nur eine halbe Unze und sechs und zwanzig Gran Chlorbaryums erforderlich. Der hier stattfindende Ueberschuss von Chlorbaryum kann leicht zu Verunreinigungen des Präparates Anlass geben. Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt vor, eine Unze schwefelsauren Chinins in vierzig Unzen kochenden destillirten Wassers zu lösen und dazu eine Lösung von zwei Drachmen und neun Gran Chlorbaryums in einer Unze siedenden destillirten Wassers zu setzen, das Gemische $^1/_4$ Stunde zu kochen, dann zu filtriren, den schwefelsauren Baryt auszuwaschen und das gesammte Filtrat bei der gelindesten Wärme bis zur Krystallisation einzudampfen, die erhaltenen Krystalle aber durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen.

Der Vorgang bei der Darstellung des chlorwasserstoffsauren Chinins aus schwefelsaurem Chinin und Chlorbaryum erklärt sich dadurch, dass die Schwefelsäure vermöge ihrer hohen Affinität zum Baryt das Chlorbaryum und einen Antheil Wassers zur Zersetzung bestimmt, so dass Baryumoxyd und Chlorwasserstoffsäure entsteht, von denen das erstere an die Schwefelsäure, die

$$\dot{+} \qquad \dot{+}$$

letztere an das Chinin tritt ($2\,Ch, SO_3, HO + BaCl = 2\,Ch, ClH + BaO, SO_3$). Um bei der Arbeit keinen Verlust zu erleiden, muss man die Mutterlauge von dem chlorwasserstoffsauren Chinin nochmals verdampfen und der Krystallisation überlassen, was so oft wiederholt wird, als nadelförmige Krystalle entstehen; da bei der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe die vorgeschriebene Quantität Chlorbaryums um etwas zu gering ist, so bedarf es bei gehöriger Arbeit gar keiner Umkrystallisation des salzsauren Chinins, was man bei den Gewichtsverhältnissen der Vorschriften in der Preuss. Pharmakopöe nicht versäumen darf, um alles Chlorbaryum zu entfernen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0662-8
DFG

Die Prüfung des chlorwasserstoffsauren Chinins geschieht mit Schwefelsäure auf Chlorbaryum und mit Chlorbaryum auf schwefelsaures Chinin; auf Cinchonin und Chinidin findet die Prüfung wie beim schwefelsauren Chinin statt.

Das chlorwasserstoffsaure Chinin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln und ist in Wasser etwas leicht löslicher als das schwefelsaure Salz; es hat einen äusserst bittern Geschmack und bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid sehr schwerlösliche Doppelsalze.

Citronensaures Chinin.

$$\overset{+}{Ch}, \overline{Ci}$$

Chininum citricum . 2 Ch, Ci.

Dieses in der Oestr. Pharmakopöe aufgeführte Chininsalz wird nach der Vorschrift derselben auf folgende Weise bereitet: Man soll schwefelsaures Chinin in der 20fachen Menge destillirten Wassers, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, auflösen und die Lösung mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, der auf einem Filter gesammelt, mit der geringsten Quantität destillirten Wassers abgewaschen und mit einer Lösung von Citronensäure gesättigt wird; die neutrale Flüssigkeit befördert man zur Krystallisation.

Das citronensaure Chinin krystallisirt in weissen feinen Nadeln, hat einen bitteren Geschmack und ist wenig in Wasser löslich. Seine Prüfung geschieht auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Cinchonin und Chinidin wie beim schwefelsauren Chinin.

Als Arzneimittel sind noch das iodsaure, phosphorsaure, essigsaure, chininsaure, baldriansaure und eisenblausaure Chinin vorgeschlagen worden; sie können vorkommenden Falles wie das citronensaure Salz durch Sättigen des reinen Chinins mit wässeriger Säure und das eisenblausaure Chinin durch Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit Cyaneisenkalium und Umkrystallisiren aus Weingeist dargestellt werden; chinasaures Chinin kann als solches, aber nur schwierig, aus dem wässerigen Chinaextract gewonnen werden.

Als Chinioidin, *Chinioideum*, ist in der Preuss. Pharmakopöe derjenige Körper aufgeführt, welcher bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den Chinarinden aus den sehr bitter schmeckenden Mutterlaugen durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen wird und als eine trockne, glänzende, braune, sehr bitter schmeckende, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und verdünnten Säuren lösliche Masse in den Handel kommt und als ein ausgezeichnetes fieberwidriges Mittel benutzt wird. Früherhin glaubte man, dass ein besonderes Alkaloid, Chinoidin, darin enthalten sei; später aber fand man Chinin und Cinchonin darin, die für die wirkenden Bestandtheile gehalten wurden, bis Liebig nachwies, dass das Chinoidin nichts anderes als ein gefärbtes und nicht krystallisirbares Chinin sei.

Das Chinioidin hat wegen seiner starken Verwendung bereits Anlass zu Verfälschungen gegeben, und zwar mit Asphalt und Colophon, welche sich aber leicht dadurch erkennen lassen, dass sie beim Behandeln mit verdünnten Säuren ungelöst bleiben.

Das Cinchotin ist eine mit dem Chinin isomere Base, welche theils als ein Bestandtheil des käuflichen Chinioidins, theils dem Cinchonin beigemischt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0663-4

aufgefunden worden ist; man erhält es aus der Mutterlauge des letzteren in ziemlich grossen, diamantglänzenden, rhomboidalen Krystallen, die in der Wärme opal werden, leicht löslich in Aether sind und nach dem Schmelzen zu einer amorphen Masse erstarren, aus der sich keine Krystalle wieder erzielen lassen.

Cinchonin.

Cinchoninum . $C_{20} H_{12} NO$ oder $\overset{+}{Ci}$.

Diese Pflanzenbase findet sich in allen Chinarinden, vorwaltend nur in der rothen, grauen und braunen China, und wird vorzugsweise aus der Huanoco- und rothen Chinarinde als schwefelsaures Salz gewonnen, aus diesem aber wie das Chinin geschieden.

Das Cinchonin krystallisirt leicht in grösseren, geschoben vierseitigen Säulen von stark lichtbrechender Kraft, ist luftbeständig, ohne Geruch und fast geschmacklos, verliert in Wärme kein Wasser und ist zum Theil unzersetzt flüchtig, wobei die Dämpfe einen aromatischen Geruch verbreiten, löst sich nicht in kaltem und nur in 2500 Theilen kochenden Wassers, auch nicht in Aether, aber leicht in Weingeist zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, und wird durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Mit den Säuren bildet das Cinchonin die Cinchoninsalze, *Salia cinchonica*, welche meist krystallisirbar und gewöhnlich in Wasser und Weingeist löslicher sind als die entsprechenden Chininsalze, sehr bitter nach China schmecken und mit Rhodankalium einen Niederschlag von kleinen glänzenden Flittern geben.

Schwefelsaures Cinchonin.

Cinchoninum sulphuricum . $2\,\overset{+}{Ci}, SO_3, 3\,HO$.

Dieses Salz ist als ein Fabrikpräparat in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und wird auf dieselbe Weise wie das schwefelsaure Chinin, aber aus der Huanoco- und rothen China gewonnen.

Die Prüfung des schwefelsauren Cinchonins auf absichtliche Verfälschungen ist wie die des schwefelsauren Chinins. Auf Chinin und Chinidin prüft man dadurch, dass man die Lösung mit Ammoniak fällt und den gewaschenen Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether, worin das Cinchonin unlöslich ist, behandelt und die ätherische Lösung nach dem Verdampfen mit Oxalsäure digerirt, die mit Chinin ein unlösliches, mit Chinidin ein lösliches Salz giebt.

Das schwefelsaure Cinchonin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, harten, kurzen rhomboidischen Säulen oder un-

regelmässigen Blättchen, schmilzt etwas über 100°, wird in höherer Temperatur zersetzt, schmeckt sehr bitter und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Theilen Wassers, $6\frac{1}{2}$ Theilen Weingeists von 0,85 spec. Gewicht und $11\frac{1}{2}$ Theilen wasserfreien Weingeists, aber nicht in Aether.

Die Anwendung des schwefelsauren Cinchonins, so wie die der statt seiner empfohlene übrigen Cinchoninsalze als Arzneimittel ist jetzt fast ganz aufgegeben.

Das Chinidin ($C_{36} H_{22} N_2 O_2$) findet sich neben wenig Chinin in der *China Bogota* und wird wie das Chinin gewonnen, statt dessen oder mit dem es jetzt häufig aus den Fabriken verabreicht wird; es krystallisirt aus Weingeist in farblosen, glasglänzenden, harten, rectangulären Prismen mit starker Längenstreifung, schmilzt bei 175° zu einer klaren weingelben, nach dem Erstarren weissgrauen und krystallinischen Masse, entzündet sich über jener Temperatur an der Luft und verbrennt mit rother, stark russender Flamme, hat einen bitteren, aber nicht so intensiven Geschmack, wie das Chinin, und löst sich bei 17° in 2580 Theilen Wassers, 12 Theilen Weingeists von 0,835 spec. Gewicht und 145 Theilen Aethers und bei 100° in 1858 Theilen Wassers. Seine Salze sind in Wasser leichter löslich als die Chininsalze, auch in Weingeist, aber nicht in Aether. Ist als ein öfterer Bestandtheil des Chinins von Interesse.

Das Aricin ($C_{20} H_{12} NO_3$) findet sich nur in der *China Jaën* und *de Cusco*, wird desshalb auch Cusconin genannt und wie das Chinin ausgezogen, krystallisirt in Nadeln und langen Prismen, schmilzt ohne Zersetzung bei 185 bis 190°, schmeckt wenig bitter, reagirt alkalisch, löst sich in Weingeist und Aether und wird von concentrirter Salpetersäure mit grüner Farbe gelöst.

Morphin.

Morphium . $C_{35} H_{20} NO_6$ oder $\overset{+}{Mo}$.

Diese Substanz findet sich neben einigen anderen basischen und neutralen Stoffen im Opium; nach der Oestreich. Pharmakopöe wird das aus Fabriken bezogene Morphin verwendet, was auch nur zu billigen ist, da die Darstellung desselben im Kleinen, wie die in den pharmaceutischen Laboratorien für die Localreceptur auszuführende doch nur sein wird, mit vielen Schwierigkeiten, Verlusten und Unkosten verbunden ist.

Die Preuss. Pharmakopöe hingegen giebt die Vorschrift zur Darstellung des Morphins, verlangt also, dass sie in den pharmaceutischen Laboratorien ausgeführt werde. Man soll zwei Pfund in Scheiben zerschnittenen Opiums mit sechs Pfund gemeinen Wassers übergiessen, über Tag und Nacht unter öfterem Umrühren stehen lassen und diese Maceration mit dem Rückstand noch 2 bis 3 mal mit vier Pfund gemeinen Wassers wiederholen; die erhaltenen Auszüge werden im Dampfbad bei 65 bis 75° unter allmäligem Zusatz von drei Unzen sehr fein gepulverten Marmors und unter öfterem Umrühren zur Consistenz eines dicken Extractes verdampft; das Extract soll nach dem Erkalten in sechs Pfund gemeinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und im Dampfbad durch Verdunstung bis auf ungefähr anderthalb Pfund herabgebracht werden. Die noch warme Flüssigkeit soll

mit anderthalb Unzen trocknen Chlorcalciums in drei Unzen destillirten Wassers gelöst vermischt und filtrirt, dann zwei Drachmen Salzsäure zugesetzt und nach inniger Vermischung das Ganze vierzehn Tage sich überlassen werden. Die in dieser Zeit gebildete krystallinische Verbindung soll zwischen Leinen stark ausgepresst, dann herausgenommen, mit einer kleinen Menge destillirten Wassers zu einem Brei angerührt, dieser von Neuem ausgepresst und diese Operationen wiederholt werden. Der ausgepresste Krystallbrei soll in der hinreichenden Menge heissen destillirten Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat hingestellt werden, bis es zu einer krystallinischen Masse anschiesst; diese soll zwischen Leinwand ausgepresst und die Pressflüssigkeit durch Verdampfen concentrirt und wieder der Krystallisation überlassen, die gebildete Krystallmasse aber ebenfalls ausgepresst werden. Drei Unzen dieser getrockneten und zerriebenen Krystallmasse sollen in einen Kolben gebracht, mit drei Pfund höchst rectificirten Weingeists übergossen, im Dampfbad zur Beförderung der Lösung warm gemacht, die Lösung mit drei Unzen durch Salzsäure gereinigter Knochenkohle vermischt und die so entfärbte Flüssigkeit filtrirt werden. Dem noch warmen Filtrat soll endlich so viel Ammoniakflüssigkeit, dass das Ammoniak vorwaltet, zugesetzt und das nach einigen Tagen krystallisirte Morphin auf einem Filter gesammelt, mit einer kleinen Menge rectificirten Weingeists gewaschen und getrocknet in einem verschlossenen Gefäss mit Sorgfalt aufbewahrt werden. Die Mutterlauge (und der Waschweingeist) vom Morphin kann zu einer neuen Bereitung des Morphins benutzt werden.

Durch diese so mannichfaltigen Operationen in und mit dem Opiumauszug sollen folgende Resultate erzielt werden. Der Zusatz des Marmors beim Eindampfen bezweckt die Abstumpfung der freien Säure und die Unlöslichmachung einer anderen Pflanzenbase, des Narkotins. Durch die Vermischung der filtrirten und eingedampften Lösung des ersten Evaporates mit Chlorcalcium wird schwefelsaurer und mekonsaurer Kalk abgeschieden und salzsaures Morphin in Lösung erhalten, aber unter Zusatz von Salzsäure, um Farbstoff und andere Stoffe in Lösung zu erhalten, beim langen Stehen zum Krystallisiren gebracht und durch das Pressen für sich und nachher mit Wasser von der Mutterlauge getrennt; das Lösen des salzsauren Morphins in siedendem Wasser und Krystallisiren soll weiter die fremden Körper entfernen und die Behandlung der weingeistigen Lösung mit Knochenkohle den Farbstoff vollständig beseitigen, die Vermischung des Kohlenfiltrates mit Ammoniak endlich das Morphin von der Salzsäure trennen, um für sich krystallisiren zu können.

Diese Methode ist nur bei einer fabrikmässigen Gewinnung des Morphins, wo unausgesetzt darauf gearbeitet wird, mit Vortheil in Ausführung zu bringen, weil dann die Filter, Presstücher und Mutterlaugen immer wieder auf den Rückfall an Morphin bearbeiten werden. Für pharmaceutische Laboratorien ist die von Mohr eingeführte Methode durch Autoritäten für die zweckmässigste erklärt worden, wesshalb sie hier zur Befolgung angegeben wird. Das zerschnittene Opium wird durch kochendes Wasser erschöpft und der gesammte Auszug, nachdem er durch Verdunsten concentrirt worden, in eine kochende Kalkmilch gebracht. Dadurch erfolgt eine vollständige Zersetzung der salzigen Bestandtheile des Auszuges, also auch des Morphinsalzes, aber das anfangs ausgeschiedene Morphin löst sich in Kalkmilch, wesshalb ein Ueberschuss derselben bei der Zersetzung des Opiumauszuges angewendet werden muss. Das Narkotin bleibt ungelöst und die Mekonsäure und andere Pflanzensäuren und selbst ein grosser Theil des Farbstoffes gehen mit dem Kalk unlösliche Verbindungen ein und sind desshalb durch Setzenlassen und Filtriren leicht zu beseitigen. Das morphinhaltige Filtrat wird eingedampft und im concentrirten Zustand mit Salmiak vermischt; dadurch wird Chlorcalcium und Ammoniak gebildet

welches letztere das Morphin nicht löst. Das sich ausscheidende Morphin wird mit Wasser abgewaschen und mit warmer verdünnter Salzsäure neutralisirt, die Lösung zur Krystallisation gebracht, die gebildete Krystallmasse ausgepresst und in Wasser oder Weinsgeist gelöst mit thierischer Kohle behandelt, das Filtrat davon aber entweder sofort zur Krystallisation gebracht und der Anschuss als reines salzsaures Morphin aufbewahrt und verwendet oder mit Ammoniak schwach übersättigt und das sich abscheidende Morphin mit Wasser abgewaschen, getrocknet und aufbewahrt.

Eine Verunreinigung des Morphins mit Narkotin lässt sich leicht durch Löslichkeit des letzteren in Aether nachweisen, die mit feuerbeständigen Körpern aber bei der Verbrennung an der Luft durch die rückbleibende Asche; Vermengungen mit anderen organischen Substanzen sind durch das charakteristiche Verhalten des Morphins gegen Lösungsmittel zu erkennen.

Als Hydrat, mit 2 Antheilen Wassers, krystallisirt das Morphin in farblosen vierseitigen Säulen oder in Oktaëdern; es ist luftbeständig, wird aber in mässiger Wärme trüb, schmilzt bei gelinder Hitze unter Verlust des Krystallwassers und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, färbt sich in stärkerer Hitze purpurroth und verbrennt an der Luft mit rother Flamme; es hat keinen Geruch und im feinzerriebenen Zustand auf die Zunge gebracht, einen starken und anhaltend bittern Geschmack, reagirt alkalisch und ist nicht in kaltem, aber in 500 Theilen kochenden Wassers, schwierig in kaltem, in 24 Theilen siedenden Weingeists und gar nicht in Aether, aber in alkalischen Laugen und selbst in Kalkwasser, so wie in concentrirter Ammoniakflüssigkeit etwas löslich. Von concentrirter Salpetersäure wird es roth, von schwefelsäurehaltiger Salpetersäure grün gefärbt; es zersetzt die Iodsäure, so dass die Flüssigkeit durch Abscheidung von Iod rothbraun erscheint, und verursacht in Eisenchloridlösung eine vorübergehende dunkelblaue Färbung.

Das Morphin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet mit ihnen die Morphinsalze, *Salia morphica*; diese sind meist krystallisirbar und in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich, schmecken widerlich bitter und wirken schon in kleinen Gaben narkotisch, in grösseren giftig; die Lösungen lassen durch Ammoniak das Morphin fallen, reduciren die Salze der edlen Metalle und geben in Eisenoxydlösungen eine blaue Färbung. Die officinellen Morphinsalze sind:

Chlorwasserstoffsaures oder salzsaures Morphin.

Morphium hydrochloricum s. muriaticum . $\overset{+}{\text{Mo}}$, Cl H, 6 HO.

Dieses Salz wird nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man Morphin mit der fünffachen Menge destillirten Wassers vermischt und tropfenweise verdünnte Salzsäure zusetzt, bis sich jenes gelöst hat, worauf die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht wird. Uebrigens

ist seine Darstellung aus dem Opiumauszug oben angegeben und kann das mit thierischer Kohle gereinigte Salz sogleich verwendet und dadurch Arbeit gespart werden. Auf Narkotin wird es durch dessen Löslichkeit in Aether und auf feuerbeständige Stoffe durch Einäschern geprüft.

Das chlorwasserstoffsaure Morphin krystallisirt in zarten, weichen, weissen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen, ist luftbeständig, schmeckt sehr bitter und löst sich in seinem gleichen Gewicht kochenden, in 16 bis 20 Theilen kalten Wassers, sehr leicht in Weingeist, nicht in Aether.

Essigsaures Morphin.

$\overset{+}{Morphium\ aceticum}$. Mo, $\bar{A}$.

Dieses Salz wird nach der Oestreich. Pharmakopöe dadurch bereitet, dass man eine halbe Unze Morphins mit anderthalb Drachmen Essigsäurehydrates in einem Glasmörser mischt und die Mischung einige Stunden an einem kühlen Ort stehen lässt, wobei eine feste Masse entsteht, die fein zerrieben in einem verschlossenen Gefäss vorsichtig aufbewahrt wird. Nach der Preuss. Pharmakopöe soll man eine halbe Unze concentrirten Essigs mit einer halben Unze destillirten Wassers vermischt erwärmen und eine halbe Unze oder so viel reinen Morphins zusetzen, als sich löst, und das Filtrat bei 20 bis 25° zur Trockne bringen u. s. w. Wird wie das essigsaure Salz geprüft.

Das essigsaure Morphin krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen seiner sauren Lösung in zarten, büchelförmig vereinigten Prismen und stellt, nach den Vorschriften der genannten Pharmakopöen bereitet, ein weissliches Pulver dar; es schmeckt sehr bitter, verliert an der Luft etwas Essigsäure, und löst sich leicht in Wasser, wenn es noch neutral ist, schwieriger in Weingeist, nicht in Aether. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit und dadurch bedingten theilweisen Unlöslichkeit sollte es aus dem Arzneischatz verbannt und durch das salzsaure Salz ersetzt werden.

Von den Morphinsalzen sind noch Heilmittel empfohlen worden: Schwefelsaures Morphin ($\overset{+}{Mo}, SO_3, 6HO$), das ebenfalls in zarten, luftbeständigen, büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt, und citronensaures Morphin; beide sind durch Lösen des Morphins in den verdünnten Säuren darzustellen. Mekonsaures Morphin findet sich fertig gebildet im Opium und ist in Wasser und Weingeist löslich, desshalb in den wässerigen und weingeistigen Opiumauszügen enthalten.

In dem Opium finden sich noch einige andere Pflanzenbasen, die gewiss theilweise die Wirksamkeit des Opiums bedingen und desshalb genannt werden müssen.

Kodein ($C_{35}H_{20}NO_5$) krystallisirt aus Aether in kurzen, durchsichtigen, weissen Nadeln, aus Wasser in farblosen durchsichtigen Oktaëdern mit 2 Anth. Wassers, hat einen sehr bitteren Geschmack, reagirt stark alkalisch und löst sich in 80 Theilen kalten und 17 Theilen kochenden Wassers, sehr leicht in Weingeist und Aether, nicht in wässerigen Alkalien; die Lösungen wirken auf die meisten Metallsalze zersetzend; es wird nicht durch Salpetersäure geröthet

und färbt die Eisenoxydsalze nicht blau. Seine Salze sind neutral und meist krystallisirbar und werden durch Rhodankalium gefällt, wodurch sie sich von denen des Morphins und Narkotins unterscheiden.

Papaverin ($C_{40}H_{21}NO_8$) krystallisirt in farblosen Spiessen, bläuet kaum das rothe Lackmuspapier, ist nicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heissem Weingeist und Aether löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt und giebt mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze.

Narceïn ($C_{76}H_{20}NO_{12}$) krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 92°, schmeckt bitter, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether und verbindet sich nur schwierig mit Säuren, wird aber durch dieselben im verdünnten Zustand, besonders durch Salzsäure blau gefärbt, welche Färbung bei starker Verdünnung verschwindet, beim Sättigen der Lösung mit Chlorcalcium aber wieder hervortritt.

Thebaïn ($C_{25}H_{14}NO_3$) stellt kleine farblose Krystalle dar, schmeckt scharf und bitter, reagirt alkalisch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure blutroth gefärbt und bildet neutrale krystallisirbare, auch saure Salze.

Opianin ($C_{66}H_{36}N_2O_{21}$) findet sich im ägyptischen Opium und wird aus diesem mit dem Morphin geschieden und von diesem durch Krystallisation getrennt; es stellt farblose, durchsichtige, diamantglänzende, lange Nadeln dar, ist geruchlos, von bitterem Geschmack und nicht in Wasser, aber in Weingeist löslich, aus dem es leichter als das Morphin krystallisirt, reagirt alkalisch und bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelsalze.

Narkotin ($C_{46}H_{25}NO_{14}$) krystallisirt in geraden rhombischen Säulen oder grossen plattgedrückten Nadeln, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nur in 500 Theilen kochenden, weit weniger in kaltem Wasser, in 20 Theilen siedenden und 80 Theilen kalten Weingeists von 85 % und in 50 Theilen siedenden und 100 Theilen kalten Aethers, gar nicht in wässerigen Alkalien und Kalkwasser, und wird von salpersäurehaltiger Schwefelsäure blutroth gefärbt, giebt aber keine wahrnehmbaren Reactionen mit reiner Salpetersäure und Eisenoxydsalzen. Seine Salze sind von bitterem Geschmack und saurer Reaction, meist krystallisirbar, und in Wasser, viele auch in Weingeist und Aether löslich. Das Platinchloriddoppelsalz mit einem Ueberschuss von Platinchlorid oder das reine Narkotin mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt, giebt neben einer besonderen Säure (Opiansäure) auch Cotarnin, welches basisch ist.

Pseudomorphin ($C_{27}H_{18}NO_{14}$) ist nur in manchen Opiumsorten enthalten, krystallisirt in glänzenden Blättchen, löst sich wenig in Wasser und verdünntem Weingeist, gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether, aber in den wässerigen feuerbeständigen Alkalien, färbt die Eisenoxydsalze blau, beim Erhitzen grün, und ist in den verdünnten Säuren löslich.

Opin oder Porphyroxin, eine andere Opiumbase, ist problematisch; die Lösungen sollen durch Kochen mit Mineralsäuren roth werden.

Strychnin.

Strychninum . $C_{42}H_{22}N_2O_4$ oder $\overset{+}{St}$.

Diese Pflanzenbase findet sich neben Brucin und mehreren anderen Basen in der Rinde, dem Holz und den Früchten mehrerer *Strychnios*-Arten, namentlich in den Brechnüssen (sog. Krähenaugen), in den Ignatiusbohnen und in der falschen Angusturarinde. Es wird gewöhnlich in den Fabriken dargestellt und die Oestreich. Pharmakopöe gestattet die Verwendung eines solchen

Präparates wie dessen salpetersauren Salzes, während die Preuss. Pharmakopöe, die nur das letztere aufgenommen hat, die Darstellung desselben vorschreibt; da diese mit der des reinen Strychnins zusammenfällt, so folgt hier die Angabe der Preuss. Pharmakopöe und die fabrikmässige Bereitungsweise.

Man soll zehn Pfund Brechnüsse eine Zeitlang bei 30 bis 40° trocknen lassen und dann in ein Pulver verwandeln, welches mit funfzehn Pfund Weingeists von 0,90 spec. Gewicht einige Stunden so weit erwärmt wird, dass das Gemische leicht aufkocht, worauf man es über Nacht stehen lässt, dann stark auspresst und dieselbe Operation noch zweimal mit zwölf Pfund Weingeists von derselben Stärke wiederholt. Die gesammte erhaltene Tinctur wird im Wasserbad durch Destillation vollständig vom Weingeist befreit, der wässerige Rückstand im Wasserbad bis zur Consistenz eines dickeren Extractes verdunstet und dann in fünf Pfund gemeinen Wassers gelöst, das Filtrat im Wasserbad bis auf zwei Pfund eingedampft, der Rückstand noch warm mit anderthalb Unzen gebrannter Magnesia innigst vermischt und das Gemenge unter öfterem Umrühren eine Woche lang hingestellt. Dann wird die helle Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, vorsichtig getrocknet und zu Pulver gerieben. Dieses Pulver wird mit zwei Pfund Weingeists bei 60 bis 70° digerirt und das Unlösliche noch zweimal mit derselben Menge Weingeists dieser Digestion unterworfen. Die gesammte filtrirte weingeistige Flüssigkeit wird im Wasserbad der Destillation bis auf einige Unzen Rückstand unterworfen, das beim Erkalten dieses Rückstandes sich ausscheidende krystallinische Pulver auf ein Filter gebracht, mit Weingeist sorgfältig ausgewaschen (und getrocknet als reines Strychnin vorsichtig aufbewahrt) und mit Hülfe der Wärme in einer hinreichenden Menge Salpetersäure, die mit dem zwanzigfachen Gewicht Wassers verdünnt ist, gelöst, die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet und die (aus salpetersaurem Strychnin bestehende) Krystallmasse abgewaschen, getrocknet und in einem verschlossenen Gefäss mit der grössten Sorgfalt aufbewahrt.

In den Brechnüssen ist das Strychnin als pflanzensaures Salz enthalten, das in wässerigem Weingeist und Wasser löslich ist; beim Verdampfen der weingeistigen Auszüge und Lösen des Rückstandes in Wasser hinterbleiben die nur in wässerigem Weingeist löslichen Stoffe des Extractes. Durch die Digestion mit gebrannter Magnesia wird das pflanzensaure Strychnin zersetzt und pflanzensaure Magnesia und durch den Ueberschuss der Magnesia eine Verbindung derselben mit Farbstoff gebildet, während das Strychnin (mit Brucin) abgeschieden wird. Durch die Digestion des getrockneten Absatzes mit Weingeist wird das Strychnin (und Brucin) von der farbigen Magnesiaverbindung geschieden und in Lösung übergeführt und durch Verdampfen des Weingeists zur Krystallisation bestimmt, wobei das Brucin theils in der Mutterlauge bleibt, theils durch das Waschen mit rectificirtem Weingeist beseitigt wird.

Bei der fabrikmässigen Darstellung des Strychnins bedient man sich gewöhnlich eines angesäuerten Wassers zur Ausziehung der Brechnüsse, die damit bedeckt und 24 bis 36 Stunden in einem kupfernen Kessel gekocht werden, wobei sie so erweichen, dass sie sich zwischen steinernen Walzen zerquetschen und zermahlen lassen; sie werden dann ausgepresst und nochmals mit saurem Wasser gekocht und gepresst, die erhaltenen Flüssigkeiten concentrirt und mit überschüssigem Aetzkalk vermischt. Der erhaltene und gepresste Niederschlag wird zweimal heiss mit der hinreichenden Menge Weingeists von 0,85 spec. Gewicht behandelt, die filtrirte weingeistige Lösung der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand der Abkühlung überlassen und der dabei gebildete

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0670-2

Niederschlag mit kaltem Weingeist so lange gewaschen, als dieser sich noch stark färbt. Das Unlösliche wird nun in siedendem Weingeist aufgenommen, mit Thierkohle behandelt und heiss filtrirt; beim Erkalten des Filtrates krystallisirt reines Strychnin. Die Mutterlauge und der Spülweingeist durch Erhitzung vom Weingeist befreit, dann mit Kali oder Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Wasser so oft ausgekocht, als dieses beim Erkalten Brucin krystallisiren lässt, giebt noch Strychnin, das nöthigen Falles wie oben gereinigt wird.

Die Zerkleinerung der Brechnüsse ist diejenige Operation, welche besonders in den pharmaceutischen Laboratorien die grössten Schwierigkeiten macht und nach dem lange fortgesetzten starken Trocknen doch nur unvollständig ausgeführt werden kann, dadurch also die Extraction erschwert wird. Es ist desshalb gut, die Digestion der möglichst zerstossenen Brechnüsse in einer Destillirblase mit tubulirtem Helm vorzunehmen, damit der übergegangene Weingeist immer wieder zurückgegossen werden kann. Bei lange fortgesetztem Sieden erweichen die Stücke so, dass sie sich vor der zweiten oder dritten Behandlung mit Weingeist in einem steinernen Mörser mit einer Holzkeule vollständig zermalmen und dann erschöpfen lassen.

Die Prüfung des in den pharmaceutischen Laboratorien selbst dargestellten Strychnins braucht sich nur auf die Ermittlung eines Rückhaltes an Brucin zu erstrecken und dieses ist durch die eigenthümliche Farbenerscheinung, die an ihm durch Salpetersäure (nemlich Roth) und nachher durch Zinnchlorür (Uebergang in Violett) hervorgerufen wird, leicht zu erkennen. Das aus Fabriken bezogene Strychnin wird auf eine Verunreinigung mit feuerbeständigen Stoffen durch Verbrennen untersucht und muss sich sonst folgend zeigen.

Das reine Strychnin krystallisirt in blendend weissen regulären Oktaëdern oder in kleinen geschoben vierseitigen Prismen, ist luftbeständig, ohne Zersetzung nicht schmelzbar, schmeckt intensiv bitter, hintennach unangenehm, fast metallisch, und wirkt ungemein giftig, löst sich in 7000 Theilen kalten und 2500 Theilen siedenden Wassers, fast gar nicht in wasserfreiem Weingeist, aber in 240 Theilen Weingeists von 0,934 und in 20 Theilen Weingeists von 0,87 spec. Gewicht, gar nicht in Aether und ätzenden Alkalien, und wird durch concentrirte Salpetersäure gelb, durch Schwefelsäure braunroth, später violett, und durch Iodsäure weinroth gefärbt. Durch Erhitzen von (schwefelsaurem) Strychnin mit salpetrigsaurem Kali und Wasser bilden sich zwei neue Alkaloide, nemlich: Oxystrychnin $= C_{42} H_{28} N_2 O_{12}$ und Bioxystrychnin $= C_{42} H_{28} N_2 O_{14}$; das erstere ist orangefarben, das andere roth und beide sind krystallinisch. Uebrigens scheint das Strychnin, wie das Brucin aus mehreren Basen zu bestehen.

Die Strychninsalze, *Salia strychnica*, sind meist krystallisirbar, leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, von äusserst bitterem Geschmack und wirken wegen ihrer Löslichkeit weit stärker und schneller als Gifte; sie geben selbst in verdünnter Lösung mit Rhodankalium einen krystallinischen, zu langen weissen Nadeln anwachsenden Niederschlag und werden durch Salpetersäure und Schwefelsäure wie das reine Strychnin gefärbt.

Salpetersaures Strychnin.

Strychninum nitricum . $\overset{+}{St}$, NO_5, HO.

Dieses Salz kann nach der Oestreich. Pharmakopöe aus Fabriken bezogen und soll nach der Preuss. Pharmakopöe in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt werden; seine Bereitungsweise ist oben beim Strychnin angegeben und hier nur noch zu bemerken, dass beim Lösen in der verdünnten Salpetersäure ein kleiner Theil des Strychnins ungelöst gelassen werden muss, weil sich sonst leicht ein saures Salz bilden kann, das beim Eindampfen eine Färbung und sogar eine Verpuffung zeigt; sonst wird das salpetersaure Salz wie das reine Strychnin geprüft.

Das salpetersaure Strychnin krystallisirt leicht in farblosen, zarten, biegsamen, perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, wird beim Erhitzen gelb, bläht sich auf und verpufft endlich mit Rücklassung von Kohle, aber ohne Feuererscheinung; es löst sich leicht in warmem Wasser, weniger in Weingeist.

Als Heilmittel sind ferner chlorwasserstoffsaures, schwefelsaures und essigsaures Strychnin vorgeschlagen worden.

Brucin ($C_{46}H_{26}N_2O_8$) ist der Begleiter des Strychnins und wird bei dessen Bereitung nebenbei gewonnen; es krystallirt stets als Hydrat ($+8HO$) entweder in geraden rhombischen Säulen oder in sternförmig gruppirten Nadeln oder in perlmutterglänzenden Blättchen, ist luftbeständig, beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzbar, ohne Geruch und von sehr bitterem Geschmack, wirkt weniger giftig als Strychnin, verursacht aber noch Starrkrampf, reagirt alkalisch und löst sich in 850 Theilen kalten und 500 Theilen heissen Wassers, leicht in wässerigem und wasserfreiem Weingeist, nicht in Aether. Es wird durch concentrirte Schwefelsäure erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün, von concentrirter Salpetersäure hochroth gefärbt und gelöst und letztere Lösung durch Zinnchlorür violett gefärbt, und bildet mit den Säuren meist krystallisirbare, sehr bitter schmeckende und in Wasser lösliche Salze, deren Lösung durch Rhodankalium erst nach langem Stehen oder starkem Umrühren, und zwar pulverförmig gefällt werden.

Eine dritte Base in den Brechnüssen ist das Igasurin ($C_{42}H_{30}N_2O_8$, $6HO$); es geht durch Behandlung mit salpetrigsaurem Kali in Oxigasurin ($C_{42}H_{30}N_2O_{18}$, $8HO$), welches in farblosen Nadeln krystallisirt, über. Später wurden von Schützenberger neun verschiedene Alkaloide durch fractionirte Krystallisation aus dem sogen. Brucin geschieden, welche sämmtlich in Nadeln krystallisiren und mit Salpetersäure die Brucinreaction geben. In Betreff ihrer Zusammensetzung und des Löslichkeitsverhältnisses in Wasser sind sie:

Base a = $C_{44}H_{26}N_2O_8$, $6HO$: sehr wenig löslich;
Base b = $C_{36}H_{24}N_2O_{14}$, $6HO$: wenig löslich;
Base c = $C_{36}H_{24}N_2O_8$, $6HO$: ziemlich löslich;
Base d = $C_{34}H_{32}N_2O_{16}$, $6HO$: ziemlich löslich;
Base e = $C_{36}H_{26}N_2O_8$, $6HO$:
Base f = $C_{42}H_{30}N_2O_8$, $6HO$: ziemlich löslich (Igasurin);
Base g = $C_{42}H_{28}N_2O_{12}$, $6HO$: sehr wenig löslich;
Base h = $C_{42}H_{26}N_2O_{12}$, $6HO$: ziemlich löslich;
Base i = $C_{40}H_{26}N_2O_{14}$, $6HO$: ziemlich löslich;

es wäre also das, was bis jetzt als Brucin betrachtet worden, zu streichen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0672-4
DFG

Veratrin.

Veratrinum . $C_{64} H_{52} N_2 O_{16}$ oder $\overset{+}{Ve}$.

Diese Pflanzenbase findet sich neben Sabadillin in den Samen von *Veratrum officinale* (Sabadillsamen) und in anderen *Veratrum*-Arten und kann nach der Oestreich. Pharmakopöe aus Fabriken bezogen werden.

Die Preuss. Pharmakopöe lässt das Veratrin nach folgendem Verfahren darstellen. Zehn Pfund gröblich gepulverten Sabadillsamens sollen mit einem Gemische aus dreissig Pfund Weingeists und einer halben Unze rectificirter Schwefelsäure im Dampfbad einige Stunden so digerirt werden, dass das Gemische leicht kocht; dann der Abkühlung überlassen, wird der von der Flüssigkeit getrennte und ausgepresste Theil noch zweimal mit einem Gemische aus zwanzig Pfund Weingeists und drei Drachmen rectificirter Schwefelsäure auf gleiche Weise behandelt. Die gewonnenen Tincturen unterwirft man der Destillation im Wasserbad und der Rückstand wird zu wiederholten Malen in einer Porzellanschale unter Zusatz von zwei bis drei Pfund destillirten Wassers ausgekocht, bis eine Probe der Abkochung auf Zusatz von Aetznatronlauge nicht mehr gefällt wird. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit wird im Dampfbad auf fünf bis sechs Pfund eingedunstet und nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat aber mit so viel Aetznatronlauge vermischt, als dadurch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit destillirtem Wasser abgewaschen und zuerst an der Luft, dann aber bei 35° vollständig ausgetrocknet. Er wird nun mit seinem gleichen Gewicht gepulverter Knochenkohle vermischt und dieses Gemische mit der sechsfachen Menge Aethers unter öfterem Umrühren eine Zeit lang macerirt und nach dem Abgiessen der hellen Flüssigkeit diese Maceration mit der Hälfte Aethers wiederholt. Der gesammte ätherische Auszug wird bei der gelindesten Erhitzung der Destillation unterworfen und der Rückstand getrocknet. Jede Unze dieses Rückstandes wird in zwölf Unzen destillirten Wassers, dem eine halbe Unze verdünnter Schwefelsäure zugesetzt ist, gelöst und das Filtrat mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischt, dass das Ammoniak etwas vorwaltet, der dadurch gebildete Niederschlag aber auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser gewaschen, an einem lauwarmen Ort getrocknet, mit der grössten Vorsicht zu Pulver zerrieben und dieses in wohlverschlossenen Gefässen mit der grössten Sorgfalt aufbewahrt.

Man hat bei der Gewinnung des Veratrins fürerst dahin zu sehen, dass der Sabadillsamen (und wo möglich nach Beseitigung der Samenhüllen, welche kein Veratrin enthalten, aber dem Weingeist fremde Substanzen zuführen) recht zerkleinert werde; dieses kann jedoch nicht durch Stossen im Mörser geschehen, weil der Staub, selbst beim Bedecktsein des Mörsers mit einem Staubbeutel, in Folge seiner niesenerregenden Eigenschaft für den Arbeiter unerträglich und selbst gefährdend wird. Man sucht die Zerkleinerung des mit Weingeist befeuchteten Samens in kleinen Quantitäten durch heftige Keulenschläge zu bewerkstelligen. Die Digestion des zerkleinerten Samens mit dem schwefelsäurehaltigen Weingeist führt man in einem blanken kupfernen Destillirkessel mit tubulirtem Helm und Kühlapparat aus, um den übergehenden Weingeist zu wiederholten Malen zurückgiessen zu können. Hierbei werden das pflanzensaure Veratrin und Sabadillin in schwefelsaure Salze verwandelt und nebst Harzen und anderen Körpern in Lösung übergeführt. Die Beseitigung des

Weingeists aus den Auszügen geschieht ebenfalls in der gereinigten Destillirblase und wird so weit fortgesetzt, dass die harzigen Stoffe unlöslich werden. Durch das wiederholte Auskochen der harzigen Masse werden die von ihr eingeschlossenen schwefelsauren Salze ausgezogen und durch die Behandlung der wässerigen concentrirten Abkochung mit Natronlauge zersetzt und die Basen wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser abgeschieden. Die Maceration der getrockneten Alkaloide mit Aether unter Gegenwart von Knochenkohle bezweckt die Scheidung des in Aether unlöslichen Sabadillins (das aus dem Kohlenrückstand durch kochenden Weingeist ausgezogen werden kann) und zugleich die Bindung des Farbstoffes. Das Beseitigen des Aethers von dem Veratrin geschieht am besten in einer Retorte unter Zusatz von etwas Wasser, damit durch dieses das Anlegen des Veratrins an die Retortenwände verhindert wird. Durch die Lösung des Veratrins in schwefelsaurem Wasser, Filtriren und Fällen mit Ammoniak, so wie durch das Auswaschen des erhaltenen Niederschlages soll nur eine weitere Entfärbung und Reinigung des Veratrins bezweckt werden.

Eine Beimischung des Veratrins mit Sabadillin wird durch dessen Löslichkeit in kochendem Wasser und Unlöslichkeit in Aether, mit Jervin (s. unten) durch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes und mit feuerbeständigen Stoffen durch die Einäscherung erkannt.

Das Veratrin ist ein weisses oder grünlichweisses, seidenglänzendes, unter der Loupe krystallinisch erscheinendes Pulver oder stellt, durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten, glänzende, durchscheinende bis durchsichtige Lamellen dar, schmilzt bei 115°, ist sublimirbar und geruchlos, erregt aber nur als Spur in die Nase gebracht heftiges und anhaltendes Niesen mit Kopfweh und Uebelkeit, schmeckt brennend scharf, ist ungemein giftig, reagirt alkalisch, löst sich nicht in kaltem und nur als Spur in kochendem Wasser, aber in 8 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Weingeists von 80%, auch in 50 Theilen Aethers und wird durch concentrirte Salpetersäure hochroth, später gelb, und durch concentrirte Schwefelsäure anfangs gelb, dann blutroth, zuletzt violett gefärbt. Man benutzt es als innerliches und endermatisches Heilmittel.

Die Veratrinsalze, *Salia veratrica*, sind krystallisirbar, von brennend scharfem Geschmack, weit giftiger als das reine Veratrin und in Wasser löslich; die Lösung wird durch Rhodankalium gefällt; keins ist officinell.

Sabadillin ($C_{20}H_{13}NO_3$) findet sich neben Veratrin (s. dessen Darstellung) und krystallisirt in kleinen sechsseitigen Säulen mit 2 Antheilen Wassers, schmilzt bei 200° unter Verlust des Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt, hat einen scharfen Geschmack, löst sich leichter in kochendem als in kaltem Wasser, auch in Weingeist, aber nicht in Aether, und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze.

Jervin ($C_{66}H_{46}N_2O_6$) findet sich in der weissen Nieswurz (von *Veratrum album* stammend) vielleicht mit Veratrin und Sabadillin, bildet mit 4 Antheilen Wassers ein krystallinisches Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit, ist jedoch nicht flüchtig, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und giebt mit den Säuren schwerlösliche Salze, das essigsaure ausgenommen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0674-5
DFG

Atropin.

Atropinum . $C_{34} H_{23} NO_6$ oder $\overset{+}{A}t$.

Diese Pflanzenbase findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura Stramonium*) und wurde in Bezug auf letztere Mutterpflanze auch Daturin benannt und als eine besondere Base betrachtet. Ist in der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführt.

Man gewinnt das Atropin am reichlichsten aus der Wurzel von *Atropa Belladonna*, indem man den concentrirten wässerigen Auszug mit einer iodhaltigen Iodkaliumlösung vollständig fällt, den erhaltenen Niederschlag auswäscht und mit Zink und Wasser zersetzt, die helle Lösung mit der nöthigen Menge hohlensaurer Kalilösung vermischt, bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet und den salzigen Rückstand mit starkem Weingeist erschöpft; beim Verdampfen dieser weingeistigen Lösung krystallirsirt das reine Atropin aus. Es muss frei von feuerbeständigen Stoffen sein und sich folgend verhalten.

Das reine Atropin krystallisirt in farblosen, stark glänzenden, meist büschelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 90° ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen und brüchigen Masse, ist bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt flüchtig, verbrennt an der Luft entzündet mit hell leuchtender Flamme, ist ohne Geruch, schmeckt äusserst bitter und scharf, hintennach fast metallisch, erweitert unter allen narkotischen Giften die Pupille am stärksten, löst sich in 300 Theilen kalten und 50 Theilen kochenden Wassers, sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether, und reagirt alkalisch.

Die Atropinsalze, *Salia atropica*, sind meist schwierig oder gar nicht krystallisirbar, und in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwierig löslich; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen pulverigen, bald harzig zusammenbackenden, und mit Goldchlorid einen schwefelgelben krystallischen Niederschlag; keins der Salze ist officinell.

Stramonin findet sich neben voriger Base in *Datura Stramonium*, krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen spiessigen Nadeln, ist bei 150° schmelzbar und fast unzersetzt flüchtig, nicht in Wasser, schwierig in Weingeist, leichter in Aether und Oelen löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst und von mässig concentrirter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht, wohl aber durch kochende Salzsäure zersetzt.

Cocain ist eine in der Coca (d. h. in den Blättern verschiedener *Erythroxylon*-Arten, welche von den südamerikanischen Indianern mit Kalk oder Asche als aufregendes, für starke Anstrengungen befähigendes, aber beim Uebermass dem Opiumgenuss ähnlich wirkendes Kaumittel benutzt wird) enthaltene krystallisirbare, dem Atropin sehr ähnliche Pflanzenbase, deren Golddoppelsalz die Eigenthümlichkeit hat, bei der Zersetzung durch Erhitzen viel Benzoësäure zu geben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0675-1

Piperin.

Piperinum . $C_{34}H_{19}NO_6$ oder $\overset{+}{Pi}$.

Diese sehr schwache Pflanzenbase findet sich im weissen, schwarzen und langen Pfeffer und ist von der Oestreich. Pharmakopöe als ein aus Fabriken zu beziehendes Präparat aufgeführt.

Die zweckmässigste Methode zur Gewinnung des Piperins besteht darin, dass der zerquetschte weisse Pfeffer durch wiederholte Behandlung mit starkem Weingeist vollständig erschöpft und der filtrirte Auszug durch Destillation vom Weingeist getrennt, die zurückbleibende Masse zur Beseitigung des Harzes zu wiederholten Malen mit verdünnter Kalilauge ausgezogen und das hierbei zurückbleibende unreine Piperin in starkem Weingeist gelöst, die Lösung durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, bei grösseren Quantitäten aber der Destillation unterworfen wird; im letzteren Fall löst man die zurückbleibende Masse in der geringsten Quantität kochenden Weingeists und überlässt die nöthigen Falles filtrirte Lösung der Krystallisation. Seine Prüfung ergiebt sich aus Folgendem.

Das reine Piperin krystallisirt in weissen, durchsichtigen, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen, ist luftbeständig, schmilzt bei 100°, wird in höherer Temperatur zersetzt, hat keinen Geruch und Geschmack, schmeckt jedoch in den Lösungen scharf und pfefferartig, löst sich nicht in kaltem und nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, in 100 Theilen Aethers, auch in ätherischen und fetten Oelen, wird durch kalte Salpetersäure rothgelb gefärbt, löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe, wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen und giebt bei der Erhitzung mit Natronkalk zwei neue flüchtige Basen, Picolin und Piperidin, von denen das letztere ihm eigenthümlich ist, das erstere aber aus verschiedenen anderen Körpern erzeugt werden kann. Das Piperidin ($C_{10}H_{11}N$) bildet sich auch neben Piperinsäure (s. unten) und ist farblos, tropfbar flüssig und von starkem Ammoniakgeruch, ätzendem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Gegen die Pflanzenfarben verhält sich das Piperin indifferent und es vereinigt sich nur schwer mit Säuren, bildet jedoch mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Wird das Piperin mit geistiger Kalilösung digerirt, so bildet sich neben Piperidin die Piperinsäure ($C_{24}H_{10}O_8$), welche gelb, nadelförmig krystallinisch, bei 200° theilweise flüchtig und in Wasser fast unlöslich ist.

Die nichtofficinellen Alkaloide.

In sehr vielen Vegetabilien sind Alkaloide nachgewiesen worden, denen man die hervorragendsten arzneilichen Wirkungen

jener zugeschrieben und desshalb auch statt derselben als Heilmittel vorgeschlagen und angewendet hat. Die neuesten Pharmakopöen haben dieselben aber nicht aufgenommen, und zwar mit Recht, denn die Erfahrungen darüber als Heilmittel sind in vielen Fällen bei weitem nicht so weit vorgeschritten, dass man dieselben statt der alten geprüften und bewährten Naturstoffe in den Arzneischatz aufnehmen sollte. Nichts desto weniger muss aber der Pharmaceut diese Alkaloide nicht allein kennen, sondern auch darzustellen wissen, wesshalb hier diejenigen Pflanzenstoffe, welche als wirkliche Alkaloide nachgewiesen worden sind, kurz nach ihrer Bereitungsweise und ihren Eigenschaften angeführt, dagegen diejenigen, deren Existenz noch problematisch ist, nur angedeutet werden. Dass unter ersteren auch diejenigen Alkaloide aufgeführt werden, welche aus nicht officinellen Pflanzentheilen erhalten werden können, geschieht wegen der Vollständigkeit und in der Ahnung, dass sie noch als Heilmittel in Anwendung kommen mögen.

Kaffeïn oder **Theïn.** $C_{16} H_{10} N_4 O_6$ oder $\overset{+}{C}a$.

Diese sehr schwache Pflanzenbase findet sich merkwürdiger Weise nicht allein in den Kaffeebohnen und in dem grünen Thee, den beiden Pflanzenstoffen, welche von allen civilisirten Nationen zur Darstellung der täglichen, nur als Genussmittel dienenden Getränke verwendet werden, sondern auch in dem Paraguay-Thee und in der Guarana, die in gleicher Weise von acclimatisirten Europäern und den Eingebornen Südamerikas benutzt werden.

Aus den grünen Kaffeebohnen und dem gewöhnlichen Thee lässt sich diese Base dadurch gewinnen, dass man die wässerige Abkochung mit Bleiessig vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, das Filtrat und Waschwasser davon mit frisch gefälltem Bleioxyd so lange digerirt, als dieses davon gefärbt wird, das Filtrat zur Beseitigung von etwa gelöstem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas schwängert und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, das angeschlossene unreine Kaffeïn aber zu wiederholten Malen aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Schnell lässt es sich aus dem Thee darstellen, wenn man diesen in einem eisernen Topf unter einer Decke von Filtrirpapier, auf welcher eine Papierhaube gestützt ist, allmälig erhitzt.

Das Kaffeïn krystallisirt in weissen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 177° und ist unzersetzt flüchtig, hat keinen Geruch und einen nur schwachen Geschmack und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist, auch in Aether. Es verhält sich gegen Pflanzenfarben indifferent, löst sich aber leicht in Säuren und bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure grosskrystallinische Salze. Diese Verbindungen sind jedoch so locker, dass sie durch Wasser und Weingeist zersetzt werden; die Doppelverbindungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd sind hingegen sehr innig. Mit Natronkalk bis zu 180° erhitzt giebt es Cyan an diesen und Methylamin frei ab; durch Kochen mit Barytwasser giebt es kohlensauren, ameisensauren und cyansauren Baryt; durch Kochen mit Salpetersäure giebt das Kaffeïn ein in Tafeln krystallisirendes saures Salz, beim Eindämpfen damit eine gelbe Masse, die mit Ammoniak analog der Harnsäure roth, aber dann mit Aetzkali nicht blau, sondern zerstört wird; durch Chlor wird im

Kaffeïn Wasserstoff verdrängt und substituirt, bei weiterer Einwirkung aber Chlorcyan, salzsaures Methylamin und eine besondere Säure (Amalinsäure) gebildet, welche letztere durch Einwirkung von Feuchtigkeit, atmosphärischer Luft und Ammoniak in Murexoïn und bei Einwirkung von Chlor in Cholestropham übergeht, das auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kaffeïn gebildet wird.

Theobromin . $C_{14} H_8 N_4 O_4$ oder $\overset{+}{Th}$.

Diese ebenfalls sehr schwache Base findet sich in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) und wird aus der wässerigen Abkochung derselben erhalten, wenn man sie mit Bleizucker fällt, das Filtrat eindampft und den Rückstand mit Weingeist erschöpft; durch Verdampfen des weingeistigen Auszuges und Umkrystallisiren wird das Theobromin als ein weisses, luftbeständiges, über 250° zersetzt werdendes, schwach bitter schmeckendes, neutrales, wenig in Wasser, noch weniger in Weingeist und Aether lösliches Krystallpulver erhalten; es giebt mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare, aber die Säuren sehr locker gebundene Salze.

Das Theobromin und Kaffeïn sind neben dem aus dem Thierreich stammenden Harnstoff die stichstoffreichsten natürlich entstehenden organischen Verbindungen.

Sparteïn . $C_{15} H_{13} N$ oder $\overset{+}{Sp}$.

Findet sich in *Spartium scoparium* (wovon früherhin die jungen Aeste, Blüthen und Samen als *Herba*, *Flores* und *Semen Spartii* gebräuchlich) und wird aus dem wässerigen Auszug durch Destillation mit Alkali, Sättigen des Destillates mit Kochsalz und Rectification erhalten. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, färbt sich an der Luft allmälig braun, siedet bei 288°, hat einen schwachen Geruch und sehr bitteren Geschmack, wirkt schon bei einem Tropfen aufregend und betäubend, reagirt stark alkalisch und sättigt die Säuren vollständig; die Salze sind nur schwer krystallisirbar.

Coniin . $C_{17} H_{17} N$ oder $\overset{+}{Co}$.

Findet sich in *Conium maculatum* (wovon *Herba Conii maculati* gebräuchlich), besonders im Samen und in der ganzen Pflanze vor dem Blühen. Man gewinnt das Coniin am besten aus der jungen Pflanze, deren wässeriges Extract mit Weingeist erschöpft, der weingeistige Auszug aber mit Kalihydrat vermischt und mit Aether geschüttelt wird; die ätherische Flüssigkeit wird mit trockner Oxalsäure geschüttelt, wobei oxalsaures Coniin niederfällt, das mit Aether geschüttelt wird; aus dieser ätherischen Lösung gewinnt man nun das Coniin dadurch, dass man sie in eine tubulirte Retorte giebt, welche durch die Tubulatur mit einem Apparat in Verbindung steht, welcher trocknes Wasserstoffgas ausgiebt (bestehend aus zwei Woulff'schen Flaschen, von denen die eine das Gemische von Zink und wässeriger Schwefelsäure, welche aber durch einen langröhrigen, in die zweite Tubulatur eingesetzten Trichter während der Operation beliebig nachgegossen werden kann, enthält und durch eine passend gebogene Gasleitungsröhre mit der zweiten, die concentrirte Schwefelsäure enthält, so verbunden ist, dass das Gas durch diese strömen und seine Feuchtigkeit abgeben muss, worauf es durch die in die zweite Tubulatur eingesetzte Röhre durch die Tubulatur in die Retorte tritt). Die Retorte wird anfangs gelinde erhitzt, so lange Aether übergeht, dann aber allmälig die Erhitzung gesteigert, bis das Wasser übergegangen ist, und endlich die Temperatur so

weit erhöht, dass das Coniin destillirt, während dem und besonders bei der Coniindestillation Wasserstoffgas durchgeleitet und die Vorlage bei dem Uebergehen des Coniins gewechselt wird.

Das Coniin ist eine ölartige farblose Flüssigkeit, welche an der Luft unter Bräunung zersetzt wird (und deswegen in kleinen, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Röhren aufbewahrt werden muss, an denen man beim Gebrauch die äusserste Spitze abbricht und nach dem Auströpfeln der nöthigen Menge, was durch gelindes Erwärmen der Röhre beschleunigt wird, durch die Flamme einer Weingeistlampe wieder zuschmilzt), von 0,89 spec. Gewicht und bei Abwesenheit von Wasser unzersetzt destillirbar ist und bei 202° siedet; es hat einen höchst durchdringenden und widerlichen, mäusekothartigen Geruch und einen tabacksähnlichen, scharfen Geschmack, wirkt in kleinen Dosen tödtlich, aber nicht auf die Pupille erweiternd, zeigt im wasserfreien Zustand keine, mit Wasser eine starke alkalische Reaction und löst sich ungemein leicht in Wasser, Weingeist und Aether, löst selbst leicht Schwefel auf und wirkt auf Eiweiss gerinnend, auf Chlorsilber lösend und auf die Salze der schweren Metalloxyde fällend. Bei seiner Zersetzung an der Luft und durch leicht desoxydirbare Substanzen bilden sich Buttersäure und eine andere Fettsäure. Die Coniinsalze sind neutral, nur schwierig krystallisirbar, nur im feuchten Zustand von dem eigenthümlichen Geruch des Coniins, aber von höchst scharfem, widerlichem Geschmack und in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; das Doppelsalz mit Platinchlorid ist schön orangegelb gefärbt, das mit schwefelsaurer Thonerde in deutlichen Oktaëdern krystallisirbar.

+

Nicotin . $C_{10} H_7 N$ oder Ni.

Findet sich in der ganzen Tabackspflanze (wovon *Folia Nicotianae* gebräuchlich) und wird wie das Coniin gewonnen. Es ist im reinen Zustand eine farblose ölige Flüssigkeit von 1,033 spec. Gewicht und wird bei niedriger Temperatur nicht fest, zieht an der Luft begierig und bis zur Hälfte Wassers an und kann dann bei — 10° fest werden, zersetzt sich allmälig an der Luft (muss desshalb wie das Coniin aufbewahrt werden), siedet bei 250° und ist nur in einem Strom von Wasserstoffgas unzersetzt flüchtig, hat einen scharfen Geruch und brennenden Geschmack nach Taback, wirkt sehr giftig, färbt rothes Lackmuspapier blau und ist ungemein leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich und löst in nicht unbedeutender Menge Schwefel auf. Die Nicotinsalze sind neutral, schwierig krystallisirbar, von äusserst scharfem Tabacksgeschmack, ungemein giftig und leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; sie geben mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid krystallinische, schwer lösliche Doppelsalze.

+

Solanin . $C_{84} H_{68} NO_{28}$ oder So.

Findet sich in den Beeren von *Solanum nigrum*, ferner in *Solanum Dulcamara* (daher auch in den gebräuchlichen *Stipites Dulcamarae*) und in den Beeren und jungen Keimen von *Solanum tuberosum*, und wird am zweckmässigsten aus den Kartoffelkeimen dargestellt. Man macerirt die zerschnittenen Keime 12 Stunden lang mit salzsäurehaltigem Wasser, übersättigt die ausgepresste Flüssigkeit mit Kalkmilch, lässt einen Tag hindurch stehen, wäscht den Niederschlag aus und zieht ihn nach dem Trocknen mit heissem Weingeist von 48% aus; beim Erkalten des Filtrates krystallisirt ein Theil des gelösten Solanins; der nicht krystallisirbare Theil wird beim Verdunsten als eine amorphe opodeldokähnliche Masse erhalten, die beim Ausziehen des Bittersüsses allein resultirt. Das krystallinische Solanin stellt farblose Säulen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0679-6

oder ein perlmutterglänzendes Krystallpulver dar; es schmilzt über 100° und wird in erhöhter Temperatur unter Bildung saurer Producte zersetzt, hat keinen Geruch und einen schwach bitteren, ekelhaften, im Schlunde Kratzen erregenden Geschmack, wirkt in etwas grösseren Dosen giftig, färbt rothes Lackmuspapier blau und löst sich wenig in kaltem Wasser, Weingeist, Aether und fetten Oelen, leicht in heissem Wasser und fettem Oel. Die Solaninsalze sind in Wasser löslich und nur wenige krystallisirbar und bilden leicht Doppelsalze; die sauren Salze sind gummiähnlich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Solanin zuerst orangeroth, dann violett und zuletzt braun gefärbt. Wird das Solanin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so spaltet es sich in Traubenzucker und Solanidin, welches eine weit stärkere Base als das Solanin ist (vergl. jedoch bei den Glykogenen unter Solanin).

Hyoscyamin.

Ist in *Hyoscyamus niger* (wovon *Folia Hyoscyami* gebräuchlich) enthalten, krystallisirt in luftbeständigen, sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln, ist schmelzbar und bei vorsichtiger Erhitzung fast unzersetzt flüchtig, hat nur im feuchten Zustand einen höchst widerlich betäubenden, tabackähnlichen Geruch, ist im reinen Zustand aber geruchlos und von höchst widerlich beissendem, scharfem, tabacksähnlichem Geschmack, reagirt im feuchten Zustand alkalisch, wirkt sehr giftig und auf die Pupille erweiternd und löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether. Die Hyoscyaminsalze sind neutral, krystallisirbar, luftbeständig, ohne Geruch, vom Geschmack des Hyoscyamins, sehr giftig und in Wasser und Weingeist löslich.

Chelerythrin . $C_{36}H_{16}NO_8$ oder $\overset{+}{Che}$.

Findet sich in *Chelidonium majus* (wovon *Herba* und früher auch *Radix Chelidonii* gebräuchlich), *Sanguinaria canadensis* (früher *Radix Sanguinariae* gebräuchlich) und *Glaucium luteum* (früher *Herba Chelidonii Glaucii* gebräuchlich) und wird desshalb auch Sanguinarin oder Glauciin und wegen der rothen Farbe der Salze Pyrhopin benannt. Es wird aus der Wurzel von *Chelidonium majus* dadurch erhalten, dass man sie frisch mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, den concentrirten Auszug mit Ammoniak fällt, den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Weingeist auszieht, diesen Auszug abdestillirt und wieder mit Ammoniak fällt; der Niederschlag mit Aether behandelt giebt an diesen das Chelerythrin ab, während Chelidonin ungelöst bleibt. Schneller erhält man es aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, indem man den ätherischen Auszug derselben mit Salzsäuregas behandelt, wobei sich das salzsaure Salz abscheidet, das in der Lösung durch Ammoniak gefällt wird. Das Chelerythrin stellt eine gelbe, glänzende, leicht zerreibliche Masse oder warzenförmige Krystalle dar, erweicht bei 65° harzartig und wird in höherer Temperatur zersetzt, reizt als Staub zum Niesen, hat keinen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch saure Dämpfe roth gefärbt und hat in der weingeistigen Lösung einen bitteren Geschmack und alkalische Reaction. Die Chelerythrinsalze sind roth, von bitterem Geschmack und löslich; das salzsaure Salz ist krystallisirbar.

Chelidonin . $C_{40}H_{20}N_3O_6$ oder $\overset{+}{Chl}$.

Findet sich neben Chelerythrin in *Chelidonium majus* und wird auf die dort angegebene Weise gewonnen. Es krystallisirt in farblosen Täfelchen

mit 2 Antheilen Wassers, die es bei 100° entlässt, schmilzt bei 130°, verbrennt an der Luft erhitzt mit russender Flamme, hat einen bitteren Geschmack und ist nicht in Wasser und Aether, aber in Weingeist löslich; seine Salze reagiren sauer und verlieren zum Theil die Säure schon beim Verdunsten.

Glaukopikrin.

Findet sich in der Wurzel von *Glaucium luteum* und krystallisirt in weissen durchsichtigen Blättchen oder Körnern, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether, wird durch concentrirte Schwefelsäure graugrün gefärbt und giebt mit den Säuren neutrale, in Aether unlösliche Salze.

Colchicin.

Ist in *Colchicum autumnale* (davon *Bulbus*, *Semen* und *Flores Colchici* gebräuchlich) enthalten und krystallisirt in farblosen Prismen und Nadeln, ist luftbeständig, bei gelinder Hitze schmelzbar, und geruchlos, erregt kein Niesen, schmeckt bitter scharf, nicht brennend, bewirkt in kleinen Dosen Purgiren und zuweilen Erbrechen, reagirt schwach alkalisch, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und bildet mit den Säuren bitter scharf schmeckende, zum Theil krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze.

Delphinin . $C_{27}H_{16}NO_2$ oder $\overset{+}{De}$.

Ist in den Samen von *Delphinium Staphisagria* (als *Semen Staphisagriae* gebräuchlich) neben Staphisaïn enthalten und wird aus den grauen und bräunlichen, nicht aus den schwarzen Körnern gewonnen, indem man sie mit Weingeist erschöpft und den Rückstand des weingeistigen Auszuges mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, die Lösung mit Alkali fällt und die auf andere Weise weiter gereinigten Alkaloide mit Aether trennt, welche das Delphinin löst. Es ist nicht krystallisirbar, pulverförmig oder hornartig, weiss, bei 150° zersetzbar und grün werdend, hat einen brennenden, sehr anhaltenden Geschmack und löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Oelen und verdünnten Säuren, die es vollständig neutralisirt; das oxalsaure Salz ist krystallisirbar.

Staphisaïn . $C_{32}H_{23}NO_2$ oder $\overset{+}{Stp}$.

Findet sich mit dem vorigen in den Samen von *Delphinium Staphisagria* und ist nicht krystallisirbar, schwach gelblich, bei 200° schmelzbar, von scharfem Geschmack und nicht in Wasser und Aether, aber in Weingeist löslich; die Salze reagiren sauer.

Aconitin . $C_{60}H_{47}NO_{14}$ oder $\overset{+}{Ac}$.

Ist in *Aconitum Napellus* (davon *Herba Aconiti* gebräuchlich) enthalten, aus dessen Saft es abgeschieden wird; es krystallisirt in weissen Körnchen oder stellt eine farblose, durchscheinende, glasglänzende, zerreibbare Masse dar, ist leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig, ohne Geruch, von bitterem, dann anhaltend scharfem und kratzendem Geschmack und sehr giftig, reagirt stark alkalisch und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren, welche es vollständig neutralisirt; die Salze sind nicht krystallisirbar und werden nicht durch Platinchlorid, wohl aber durch Quecksilberchlorid und Goldchlorid als Doppelsalze, auch durch Rhodankalium gefällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0681-3

Menispermin . $C_{18} H_{12} NO_2$.

Ist in den Früchten von *Menispermum* oder *Anamirta Cocculus* (davon *Semen s. Fructus Cocculi* gebräuchlich) neben einer isomeren oder polymeren Base enthalten; es wird durch Behandlung der Kokkelskörner mit Weingeist und Verdunsten der Tinctur erhalten, wobei es unter einer Schicht Oeles krystallisirt; es stellt weisse, undurchsichtige, vierseitige Prismen dar, schmilzt bei 120°, ist nicht flüchtig, von bitterem Geschmack und nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Alkalien, so wie in verdünnten Säuren, die davon neuralisirt werden, löslich.

Das Paramenispermin, mit derselben procentischen Zusammensetzung wie das Menispermin, krystallisirt in rhombischen vierseitigen Prismen, ist bei 250° schmelzbar und flüchtig und wenig in Aether, leichter in Wasser und Weingeist löslich, so wie auch in verdünnten Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren; findet sich neben Menispermin in den Kokkelskörnern.

Pelosin . $C_{36} H_{21} NO_6$ oder $\overset{+}{Pe}$.

Findet sich in der Wurzel von *Cissampelas Pereira* (früher als *Radix Pareirae bravae* im Gebrauch), aus der es durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und durch Fällen des concentrirten Auszuges mit kohlensaurem Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlags in schwefelsäurehaltigem Wasser, Behandeln mit Thierkohle, Fällen des Filtrates mit kohlensaurem Natron und Lösen des gewaschenen Niederschlages in Aether und Verdampfen isolirt und gereinigt wird. Es ist weiss, nicht krystallisirbar, unter Aufblähen schmelzbar, ohne Geruch und von süsslich bitterem Geschmack, wird an der Luft farbig, reagirt alkalisch und ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; in Berührung mit Wasser verwandelt es sich in ein Hydrat, das in Aether unlöslich ist; die Salze sind leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.

Emetin . $C_{37} H_{27} NO_{10}$ oder $\overset{+}{Em}$.

Ist in den Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha* und *Psychotria emetica* (als *Radix Ipecacuanhae* officinell) enthalten und wird aus der mittels Aether vom Fett befreiten Wurzelrinde durch Behandlung mit siedendem Weingeist ausgezogen; durch theilweises Verdampfen der Tinctur und Vermischen mit Wasser scheidet sich noch Fett ab und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit mit Magnesia gefällt, der Niederschlag mit Weingeist extrahirt und diese Lösung verdunstet, hinterlässt das Emetin als ein gelblichweisses Pulver; es ist bei 50° schmelzbar, ohne Geruch, von widrigem Geschmack, wirkt brechenerregend und ist etwas in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether löslich; die Salze sind gummiartig und werden durch Rhodankalium sogleich pulverig gefällt.

Dem Emetin ähnlich oder mit ihm identisch sind: Chiococcin, in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (wovon *Radix Caincae* gebräuchlich) enthalten, ein hellgraues, luftbeständiges, beim Erhitzen sich aufblähendes, bitter, hintennach kratzend scharf schmeckendes, alkalisches, etwas in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, und Violin, in *Viola odorata* (wovon noch *Flores*, früher auch *Radix* und *Semen Violae* gebräuchlich), das sich von dem Emetin nur dadurch unterscheidet, dass es leichter in Wasser und schwieriger in Weingeist löslich ist.

Corydalin . $C_{50} H_{30} NO_{20}$.

Ist in den Wurzeln mehrerer Arten von *Corydalis* und *Aristolochia* (wo-

von früher *Radix Aristolochiae cavae* und *fabaceae* gebräuchlich) enthalten und durch saures Wasser auszuziehen; durch Fällen mit Kalkhydrat u. s. w. wird es in farblosem Prismen erhalten; es schmilzt unter 100° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse, ist ohne Geruch und Geschmack, reagirt alkalisch und löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, wird von concentrirter Salpetersäure intensiv roth gefärbt und bildet krystallisirbare, lösliche Salze.

Berberin . $C_{42} H_{18} N O_9$ oder $\overset{+}{Be}$.

Findet sich in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (als *Cortex Radicis Berberidis*, früherhin auch *Cortex* und *Semen Berberidis* im Gebrauch) neben einer anderen Pflanzenbase (s. nachstehend), in dem Holz von *Menispermum fenestratum* (Kolumboholz) und in der Wurzel von *Cocculus palmatus* (als *Radix Columbo* officinell) und wird desshalb auch Columbin benannt; es wird aus der Berberitzenwurzelrinde durch Wasser extrahirt und durch Behandeln des Extractes mit Weingeist und langsames Verdampfen in einer salzsauren Verbindung krystallisirt erhalten; diese mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung der Salzsäure verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Barytwasser gefällt, das Filtrat verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die concentrirte weingeistige Flüssigkeit durch Aether gefällt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt giebt das Berberin in feinen gelben Nadeln mit 12 Antheilen Wassers, von denen 10 Antheile bei 100° verdunsten; es schmilzt bei 120° und erstarrt dann harzähnlich, ist geruchlos, schmeckt rein bitter, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich wenig in kaltem, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser und in Weingeist, gar nicht in Aether, und bildet mit den Säuren gelbe, leicht krystallisirbare, luftbeständige Salze, die durch eine gewisse Quantität Säure und durch Alkalisalze aus ihren wässerigen Lösungen gefällt werden; verbindet sich auch mit Alkalien. Es lässt sich als gelber Farbstoff auf Zeuge, namentlich auf Seide fixiren.

Oxyacanthin oder Berbin.

Findet sich neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* und stellt krystallinische Rinden dar, schmilzt in der Hitze unter Wasserverlust, ist aber nicht flüchtig, reagirt alkalisch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, und sättigt die Säuren vollständig, damit krystallisirbare Salze bildend.

Harmalin . $C_{26} G_{14} N_2 O_2$ oder $\overset{+}{Ha}$.

Diese Pflanzenbase findet sich neben einer anderen in der Schale des Samens von *Peganum Harmala;* jene wird mit säurehaltigem Wasser erschöpft und der Auszug mit Kochsalz gesättigt, wodurch die Basen als salzsaure Salze gefällt werden. Zur Trennung der Basen wird dieser Niederschlag nach dem Waschen mit Kochsalzwasser in reinem Wasser gelöst, die Lösung auf 50 bis 60° erwärmt, Ammoniak tropfenweise zugesetzt, bis ein Niederschlag eintritt, der sich beim Umrühren vermehrt und die zweite Base, das Harmin, fast rein darstellt; bei weiterem Zusatz von Ammoniak scheidet sich das Harmalin ab. Zur Reinigung wird jeder der Niederschläge, der immer etwas von der anderen Base enthält, in Essigsäure gelöst und in die heisse Lösung Ammoniak getröpfelt, wo zuerst Harmin in langen Krystallen, dann aber Harmalin nieder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0683-5

fällt. Dieses stellt blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlglänzende Krystalle dar, ist geruch- und fast geschmacklos, reagirt alkalisch, löst sich wenig in Wasser und kaltem Weingeist und Aether, leicht in heissem Weingeist, und bildet mit den Säuren neutrale, krystallisirbare, schwefelgelbe, bitter schmeckende, lösliche Salze; die Lösungen derselben geben mit Chromsäure schön orangefarbene, krystallinisch werdende Niederschläge, die für sich erhitzt Harmin bilden; auch durch wenig Salpetersäure wird aus dem Harmalin diese Base erzeugt; durch Blausäure entsteht, indem sie als Paarling eintritt, eine neue Base, die in dünnen rhombischen Tafeln krystallisirt und genau das Sättigungsverhältniss des Harmalins besitzt.

Harmin . $C_{26}\,H_{12}\,N_2\,O_2$ oder $\overset{+}{Hr}$.

Findet sich neben dem Harmalin und entsteht aus diesem (vergl. zuvor) und stellt harte, spröde, glänzende, vierseitige rhombische Prismen dar, ist geschmacklos, wenig in Wasser, etwas in Aether, schwieriger als Harmalin in Weingeist löslich und bildet mit den Säuren farblose, leicht krystallisirbare, etwas bitter schmeckende Salze, welche mit Platinchlorid und Quecksilberoxyd Doppelsalze bilden.

Bebeerin . $C_{38}\,H_{21}\,NO_6$ oder $\overset{+}{Bb}$.

Findet sich neben Sepeerin in der Rinde von *Nectandra Rodiei* und wird mit diesem durch schwefelsaures Wasser ausgezogen; der Auszug mit Ammoniak gefällt, der in Säuren gelöste Niederschlag mit Kohle entfärbt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt, giebt beide Basen, welche durch Aether, in welchem nur das Berberin löslich ist, getrennt werden. Es ist amorph, luftbeständig, schmilzt bei 180° ohne Wasserverlust zu einer glasigen Masse, ist sehr elektrisch, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch und löst sich in 6650 Theilen kalten Wassers, in 5 Theilen wasserfreien Weingeists und in 45 Theilen Aethers; die Salze sind krystallisirbar.

Das Sepeerin ist ebenfalls amorph, dunkelrothbraun, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und bildet mit den Säuren amorphe, olivenbraune Salze.

Das Pereirin aus der *Cortex Pereirae*, welches im Handel als ein Fiebermittel vorkommt, scheint mit dem Sepeerin identisch zu sein.

Lobeliin.

Findet sich in *Lobelia inflata* (davon *Herba Lobeliae* gebräuchlich) und ist im reinen Zustand ölartig, wird schon bei 100° zersetzt, wirkt stark narkotisch und bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure neutrale und krystallisirbare Salze.

Pflanzenbasen von problematischer Natur sind:

Apyrin, in den Kernen von *Cocos lapidea*, ist weiss, stärkmehlartig, nicht flüchtig und von alkalischer Reaction; Buxin, in der Rinde von *Buxus sempervirens* (davon früher *Folia* und *Lignum Buxi* gebräuchlich), ist farbig, erregt Niesen und sättigt die Säuren vollständig; Carapin, in dem Oel und in der Rinde von *Carapus guianensis*, ist perlfarben weiss, nicht flüchtig und giebt krystallisirbare Salze; Castin, in den Samen von *Vitex Agnus Castus* (früher als *Semen Agni Casti* gebräuchlich), ist krystallinisch und flüchtig; Convolvulin, in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* und wohl auch in dem davon stammenden officinellen *Gummi-Resina Scammonii*, ist krystallisirbar und reagirt alkalisch; Crotonin, in den Samen von *Croton Tiglium* (als *Grana Tiglii* gebräuchlich), ist krystallinisch, nicht flüchtig und in der wein-

geistigen Lösung von alkalischer Reaction; Curarin, in dem Curaragift der Indianer, ist nicht krystallisirbar, zum Theil flüchtig und bildet mit den Säuren neutrale, nicht krystallisirbare Salze; Cynapin, in *Aethusa Cynapium* (davon früher *Herba Cicutae minoris s. Cynapii* gebräuchlich), krystallisirt in rhombischen Prismen und reagirt alkalisch; Daphnin, in *Daphne Mezereum* (wovon *Cortex Mezerei*) und anderen Arten, soll flüchtig sein und die Säuren vollständig neutralisiren; Digitalin, in *Digitalis purpurea* (davon *Folia Digitalis*), ist körnig krystallinisch, von alkalischer Reaction und neutralisirt die Säuren vollständig; Esenbeckin, in *Esenbeckia febrifuga* (davon die Brasilianische China), eine schillernde, bitter schmeckende Masse, mit Säuren leicht lösliche Salze bildend; Eupatorin, in *Eupatorium cannabinum* (davon früherhin *Herba* und *Radix Eupatorii*), ein weisses, nicht flüchtiges Pulver, mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bildend; Euphorbiin, im officinellen *Gummi-Resina Euphorbii*, glasartig und in verdünnten Säuren, nicht in Wasser, Aether und Alkalien löslich; Fumarin, in *Fumaria officinalis* (wovon *Herba Fumariae*), ist dem Corydalin sehr ähnlich, aber leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; Hurin, in dem Milchsaft von *Hura crepitans*, ist krystallinisch, bei 100° schmelzbar, flüchtig, von alkalischer Reaction. Jamaicin, in der Rinde von *Andira* oder *Geoffroya inermis* (als *Cortex Geoffroyae jamaicensis* oder *Cortex Cabaggi* gebräuchlich), durchscheinende pomeranzengelbe Tafeln, bei 100° schmelzbar, nicht flüchtig und gelbe krystallisirbare Salze gebend; Limonin, in den Citronenkernen, weiss, krystallinisch, nicht in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und verdünnten Säuren löslich (vergl. auch S. 684); Surinamin, in der Rinde von *Andira retusa* (als *Cortex Geoffroyae surinamensis* gebräuchlich), glänzend weisse, locker zusammengehäufte Nadeln, nicht flüchtig und sauer reagirende, aber krystallisirbare Salze gebend.

Anhang.

Die Alkaloide aus den Thierkörpern.

Obgleich keines der im thierischen Organismus gebildeten Alkaloide officinell und wohl kaum nach seinen physiologischen Wirkungen genau bekannt ist, so ist doch die Kenntniss derselben für den Pharmaceuten nicht unwichtig, wesshalb sie kurz nach ihrem Vorkommen, ihrer Gewinnung und ihren Eigenschaften angeführt werden sollen.

Xanthin . $C_{10} H_4 N_4 O_4$ oder $\overset{+}{X}$.

Ist einige Male in Harnsteinen aufgefunden und Xanthicoxyd, Harnoxyd oder Harnigsäure benannt worden, wird unter gewissen Umständen aus Guanin erzeugt und lässt sich aus den Harnsteinen durch Lösen in Kalilauge und Fällen der Lösung mit Kohlensäure abscheiden; es stellt ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver dar, löst sich nur wenig in heissem Wasser, Salzsäure und Oxalsäure, leicht in Alkalien, aus denen es durch Kohlensäure gefällt wird, verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Alkalien, in bestimmten Proportionen und wird beim Erwärmen mit Salpetersäure ohne Gasentwicklung gelöst; diese Lösung giebt beim Verdampfen einen gelben Rückstand, der durch Ammoniak nicht roth, aber von Kalilauge mit rothgelber Farbe gelöst wird.

Hypoxanthin . $C_{10} H_4 N_4 O_2$ oder $\overset{+}{H}x$.

Findet sich in der Milzpulpe, im Herzfleisch und Blut des Rinds; wird aus der wässerigen Abkochung der Milz dadurch erhalten, dass sie mit Barytwasser gefällt, das Filtrat eingedampft und nochmals filtrirt und zuletzt mit Schwefelsäure gefällt wird; in allen drei Niederschlägen ist das Hypoxanthin enthalten und sie werden mit Kalilauge extrahirt; aus der alkalischen Lösung schlägt Salzsäure oder Kohlensäure jenes mit Harnsäure nieder; das Gemenge wird wiederum in Kalilauge gelöst und fürerst mit Salmiak, welcher die Harnsäure fällt, und dann mit Kohlensäure behandelt. Das Hypoxanthin ist ein weisses krystallinisches Pulver ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, wenig in Wasser und Weingeist, ohne Färbung in Schwefelsäure, so wie auch in Alkalien löslich und wird durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd in einem weissen krystallinischen Körper verwandelt.

Lienin . $C_{27} H_{27} NO_{12}$?. $\overset{+}{L}i$.

Findet sich neben Hypoxanthin, Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure in der Milchflüssigkeit und ist krystallisirbar, sonst nicht weiter bekannt.

Thymin.

In der Thymusdrüse des Kalbs (Kalbsbriesen) enthalten und daraus mit Wasser auszuziehen und nach der Coagulirung durch Aufkochen und Fällung mit Barytwasser durch Verdunsten des Filtrates zur Syrupsconsistenz und Zusetzen von Alkohol nach einigen Tagen zu scheiden und aus heissem Weingeist umzukrystallisiren: es stellt schneeweisse, seidenglänzende, äusserst feine Nadeln dar, ist geruch- und geschmacklos, schmelzbar und theilweise flüchtig, von alkalischer Reaction, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, nicht in Aether, ohne Ammoniakbildung in Alkalien und giebt mit Säuren und Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen.

Harnstoff . $C_2 H_4 N_2 O_2$. $\overset{+}{U}r$. (von *ureum*).

Dieser Körper findet sich vorzüglich im Harn der Vierfüssler, jedoch auch im Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten, besonders bei gewissen Krankheiten, und wird künstlich beim Verdampfen des cyansauren Ammoniaks ($H_4 NO$, $C_2 NO = C_2 H_4 N_2 O_2$), bei der gegenseitigen Zersetzung von Cyan und Wasser und bei der Zersetzung vieler stickstoffhaltiger Körper erzeugt. Er lässt sich aus dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Menschenharn durch Weingeist ausziehen und durch Verdampfen der weingeistigen Lösung, Lösen in Wasser, Entfärben durch Thierkohle, Fällen des Filtrates mit Oxalsäure, Zersetzen des oxalsauren Harnstoffs mit kohlensaurem Kalk und Verdampfen des Filtrates zur Krystallisation rein darstellen. Künstlich erhält man ihn am einfachsten dadurch, dass man entwässertes Kaliumeisencyanür, mit der Hälfte seines Gewichts Braunsteinpulvers vermischt, bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und die dabei sich entzündende und verglimmende Masse, welche nun cyansaures Kali enthält, nach dem Erkalten mit kaltem Wasser auslaugt und mit $^3/_4$ vom angewandten Cyansalz trocknen schwefelsauren Ammoniaks vermischt eindampft, wobei schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, aus letzterem aber Harnstoff entsteht, der mit heissem Weingeist ausgezogen und zur Krystallisation gebracht wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0686-2
DFG

Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, grossen, vierseitigen Säulen oder seidenglänzenden Nadeln, ist luftbeständig und von 1,35 spec. Gewicht, bei 120° ohne Zersetzung schmelzbar, neutral, ohne Geruch und von kühlend salpeterähnlichem, reizend bitterlichem Geschmack, leicht in Wasser und Weingeist, nicht in wasser- und weingeistfreiem Aether löslich und bildet mit Salzsäure, Salpetersäure, Milchsäure und Oxalsäure krystallisirbare Verbindungen. Ueber 120° erhitzt verwandelt sich der Harnstoff in Ammoniak und Cyanursäure, bei rascher Erhitzung auch in Cyansäure und bei sehr langsamer Erhitzung in ein nicht in Wasser, aber in Alkalien und Säuren lösliches Pulver. Ist, aber ohne Erfolg, als Heilmittel angewendet worden.

Kreatin . $C_8 H_9 N_3 O_4$. $\overset{+}{Kr}$.

Diese sehr schwache Base findet sich neben der folgenden im Muskelfleisch der meisten Thiere und mit Harnstoff im menschlichen Harn und wird aus der Pressflüssigkeit von gehacktem Fleisch gewonnen, indem man diese fürerst durch Aufkochen von den gerinnbaren Stoffen und durch Aetzbaryt von phosphorsauren Erdsalzen befreit, das Filtrat aber eindampft, die dabei sich bildenden Häute von Zeit zu Zeit wegnimmt und endlich die concentrirte Flüssigkeit der Krystallisation überlässt, wobei das Kreatin in durchsichtigen, stark glänzenden Krystallen mit 2 Antheilen Wassers anschiesst; es entlässt bei 100° das Krystallwasser, wird bei stärkerer Hitze zersetzt, hat keinen Geruch, aber einen bitteren, im Schlunde Kratzen erregenden Geschmack, löst sich wenig in kaltem, sehr reichlich in siedendem Wasser, äusserst wenig in Weingeist, nicht in Aether, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und bildet keine entschiedenen Salze. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es löslich; beim Erhitzen wird es aber zersetzt; so durch Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure und Ammoniak oder in Harnstoff und eine besondere Base (Sarkosin), durch Kochen mit stärkeren Säuren in Kreatinin unter Verlust von Wasser.

Kreatinin . $C_8 H_7 N_3 O_2$. $\overset{+}{Krt}$.

Findet sich bereits fertig gebildet im Muskelfleisch und Harn und wird durch Wasserverlust aus Kreatin erzeugt, indem man dieses mit Salzsäure kocht und bis zum Verdampfen der überschüssigen Salzsäure eindampft und das zurückbleibende salzsaure Salz mit Bleioxydhydrat digerirt; dadurch wird das Kreatinin abgeschieden und durch Umkrystalliren aus heissem Wasser gereinigt. Es stellt farblose, sehr glänzende Krystalle dar, schmeckt ätzend wie Ammoniakwasser, reagirt sehr stark alkalisch, löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, noch weniger in Aether, und zersetzt die Ammoniaksalze; seine Salze sind krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich und geben mit Kupferoxydsalzen schön blaue, mit Zinkchlorid, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid weisse, und mit Platinchlorid morgenrothe, krystallisirbare Doppelsalze.

Sarkin . $C_{10} H_4 N_4 O_2$. $\overset{+}{Sk}$.

Findet sich neben Kreatin und stellt mikroskopische Krystalle dar; es ist bei 150° unveränderlich, wird bei höherer Temperatur in Blausäure und Cyanursäure (?) zersetzt, ist wenig in Wasser und Weingeist, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich, bildet mit Platinchlorid ein gelbes krystallirbares Doppelsalz und giebt in der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen flockigen Niederschlag, der in kochender Salpetersäure gelöst beim Erkalten ein krystallinisches Doppelsalz abscheidet.

Allantoin . $C_8 H_5 N_4 O_5$. $\overset{+}{Al}$.

Findet sich in der Allantois der Kühe und im Harn der Kälber, entsteht auch bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd, und scheidet sich aus der eingedampften Allantois beim längeren Stehen in rhombischen Prismen mit 1 Antheil Wassers aus; es ist geruch- und geschmacklos, nicht schmelzbar und nicht flüchtig, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, auch leicht in Weingeist, nicht in Aether, ohne Zersetzung in kochenden ätzenden und kohlensauren Alkalien, wird aber von concentrirten ätzenden Alkalien unter Wasseraufnahme in Oxalsäure und Ammoniak, durch kochende Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ammoniak und durch kochende Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und Allantoinsäure verwandelt.

Guanin . $C_{10} H_5 N_3 O_2$. $\overset{+}{Gu}$.

Findet sich im Guano und im Harn der Spinnen, Flusskrebse und *Anodonta* und wird aus dem Guano dadurch gewonnen, dass man diesen mit dünner Kalkmilch so lange digerirt, bis die Flüssigkeit beim Sieden nicht mehr braun, sondern schwach grüngelb erscheint, und das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt einige Stunden stehen lässt, wobei das Guanin nebst Harnsäure abgeschieden und durch siedende Salzsäure getrennt wird; aus der salzsauren Lösung wird das Guanin durch Ammoniak gefällt. Es ist ein weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei 220° noch nicht verändert wird, löst sich nicht in Weingeist und Aether und verbindet sich mit stärkeren Säuren in mehreren Verhältnissen, auch mit Natron, und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Durch Behandlung des Guanins mit Salpetersäure scheidet sich ein gelber Körper ab, der in Kali gelöst und mit Eisenvitriol erhitzt Xanthin giebt.

Cystin . $C_2 H_6 N S_2 O_4$. $\overset{+}{Cyst}$.

Dieser Körper, auch Blasenoxyd benannt, findet sich in einigen Arten von Harnsteinen, aus denen er durch Lösen in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten in farblosen sechsseitigen Blättchen krystallisirt erhalten wird. Das Cystin ist nicht schmelzbar und nicht in Wasser und Weingeist, aber in verdünnten Mineralsäuren, auch in Oxalsäure, und in Alkalien löslich; die salzsaure Verbindung ist krystallisirbar und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Die aus thierischen Stoffen erzeugten Alkaloide sind nur von wissenschaftlichem Interesse und zum Theil, d. h. diejenigen, welche man als Bestandtheile des Dippelschen Oeles oder Steinkohlentheeröles betrachten kann, bei diesem kurz angegeben und beschrieben.

C. Die sogenannten indifferenten Stoffe.

a. *Vereinzelt vorkommende indifferente Stoffe.*

1. Krystallisirbare indifferente Stoffe

Glykogene, Bitterstoffe und Extractivstoffe (zum Theil).

Amygdalin.

Amygdalinum . $C_{40} H_{27} N O_{22}$.

Diese von der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführte Substanz findet sich in den Drupaceen und wäre

desshalb zweckentsprechender Drupacin zu nennen; sie ist in den bitteren Mandeln, in den Blättern von *Prunus Laurocerasus* (als *Folia Laurocerasi* gebräuchlich) und in der Rinde von *Prunus Padus* (als *Cortex Pruni Padi* gebräuchlich), aber auch in anderen Drupaceen und besonders in den jungen Blättern enthalten und ist die Ursache der Bildung der blausäurehaltigen Oele aus diesen Pflanzen (vergl. S. 536—538 und 551).

Man gewinnt das Amygdalin am besten aus der vom fetten Oel durch kaltes Pressen möglichst vollständig befreiten Bittermandelkleie, indem man sie mit Weingeist von 93% beim Sieden behandelt und den heiss filtrirten Auszug der Abkühlung überlässt, wobei ein Theil des Amygdalins auskrystallisirt, der andere Theil desselben aber durch Aether ausgefällt werden kann.

Das Amygdalin krystallisirt aus Weingeist in wasserfreien silberglänzenden Schuppen, aus Wasser mit 6 Antheilen desselben in durchsichtigen Prismen, ist ohne Geruch und von schwach bitterem Geschmack, löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in Aether, und wird in seinen Lösungen nicht durch Metallsalze gefällt. Beim gelinden Erwärmen mit Wasser und Pflanzeneiweiss zerfällt es in Blausäure (durch theilweise Zersetzung derselben auch in Ameisensäure), Bittermandelöl und Zucker ($C_{40}H_{27}NO_{22} = C_2NH + C_{14}H_6O_2 + 2C_{12}H_{10}O_{10}$), durch Kochen mit Salzsäure in Humussäure, Salmiak und Mandelsäure, durch Kochen mit starken Alkalien in Amygdalinsäure und Ammoniak und durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Blausäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoësäure.

Es soll nach der Oestreich. Pharmakopöe nicht ranzig riechen und 17 Grane desselben zu einer Süssmandelemulsion gebracht, ohngefähr 1 Gran wasserfreier Blausäure geben; dient in dieser Form als blausäurehaltiges Heilmittel.

Asparagin . $C_8H_7N_2O_5, HO$.

Diese Substanz ist das Amid der Aepfelsäure ($2\times H_2N_1C_4H_2O_2 + HO$) und findet sich in den jungen Keimen von *Asparagus officinalis*, in den Wurzeln von *Althaea officinalis* und *Glycyrrhiza echinata* und *glabra* (davon *Radix Althaeae* und *Radix Liquiritiae* officinell), in *Paris quadrifolia* (davon früher *Herba Paridis* gebräuchlich) und besonders in grosser Menge in den im Dunkeln entwickelten Keimen der Bohnen, Wicken und Erbsen. Die Wickenkeime werden zerkleinert, gepresst, der Saft zum Gerinnen des Eiweisses zum Sieden erhitzt, das Filtrat zur Krystallisation verdampft und die Masse durch Umkrystallisiren gereinigt. Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen oder grossen rectangulären Oktaëdern, ist geruchlos, von fadem ekelerregendem Geschmack, nicht flüchtig und leicht in Wasser und wässerigem Weingeist, nicht in Aether und wasserfreiem Weingeist löslich; es zersetzt essigsaures Kupferoxyd und verbindet sich mit dem Oxyd. Durch Berührung mit in Zersetzung begriffenen Proteïnkörpern zerfällt es in Ammoniak und Bernsteinsäure, durch Kochen mit starken Säuren in Ammoniak und Asparaginsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Ammoniak, Essigsäure und

Aepfelsäure und durch Salpetrigsäure in Stickstoffgas und Aepfelsäure; ist als ein kräftigendes Mittel für schwache männliche Geschlechtsorgane empfohlen worden.

Sinapin . $C_{34} H_{25} NS_2 O_{10}$.

Findet sich im weissen Senf (als *Semen Erucae* gebräuchlich) und wird aus demselben nach dem kalten Pressen mit kaltem und heissem Weingeist ausgezogen; nach dem Verdunsten der Auszüge auf $^1/_4$ bilden sich zwei Schichten, eine obere ölige und eine untere, aus welcher das Sinapin krystallisirt; durch Umkrystallisiren gereinigt besteht es aus verfilzten farblosen Nadeln, schmilzt bei 130° und erstarrt zu einer glasartigen Masse, ist nicht flüchtig, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in den heissen Flüssigkeiten, nicht in Aether löslich, wird durch Salpetersäure dunkelroth gefärbt, durch Schwefelsäure und Salzsäure unter Entwicklung von Rhodanwasserstoff zersetzt und ist als eine Verbindung von diesem mit einer Base ($C_{22} H_{26} NO_{12}$), die Wasserelemente aufgenommen hat und nur in ihren Salzen bekannt ist, zu betrachten; durch Kochen mit Alkalien entsteht Sinapinsäure und eine andere Base, Sinkalin ($C_{10} H_{13} NO_5$), welche zerfliessliche Salze bildet.

Salicin.

Salicinum . $C_{26} H_{18} O_{14}$.

Diese von der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführte Substanz findet sich in der Rinde der *Salix*- und *Populus*-Arten (davon *Cortex Salicis albae* und *pentandrae* und früher auch *Cortex Populi* gebräuchlich).

Es wird dadurch gewonnen, dass man die wässerige Abkochung der Weiden- oder Pappelrinde siedend mit Bleioxydhydrat behandelt, bis jene entfärbt ist, das Filtrat durch Schwefelbaryum vom Blei befreit und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet.

Das Salicin krystallisirt in weissen seidenglängenden Nadeln und Schuppen, verliert Nichts bei 100°, schmilzt bei 120°, wird in höherer Temperatur zersetzt, schmeckt sehr bitter, ist vollkommen neutral und löst sich in 5,6 Theilen kalten Wassers und in jedem Verhältniss beim Kochen, auch leicht in Weingeist, nicht in Aether und Oelen; die Lösungen werden durch kein Reagens gefällt; das feste Salicin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blutrothe Lösung. Durch mehrstündiges Digeriren mit Synaptaslösung (d. h. dem wässerigen Auszug der Mandeln) bei 37° wird es in Zucker und Saligenin ($C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{10} O_{10} = C_{26} H_{18} O_{14}$), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Krümelzucker und Saliretin ($C_{14} H_6 O_2 + C_{12} H_{12} O_{12} = C_{26} H_{18} O_4$), durch kalte verdünnte Salpetersäure beim längeren Stehen eine dem Salicin isomere Substanz, in Helicin ($C_{14} H_8 O_4$) und durch Kochen mit Salpersäure in Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure, durch Kochen mit Schwefelsäure und Braunstein in Kohlensäure und Ameisensäure, durch Chromsäure

in Ameisensäure und Salicylwasserstoff, durch Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure und durch Bleisuperoxyd nur in Ameisensäure verwandelt.

Man hat das Salicin als Heilmittel innerlich bei verschiedenen Krankheiten, namentlich gegen Wechselfieber mit Erfolg angewendet, gegen welches bekanntlich die Abkochung der Weidenrinde als Volksmittel benutzt wird.

Populin oder Benzosalicin . $C_{40} H_{22} O_{16}$, 4 HO.

Findet sich neben Salicin hauptsächlich in der Rinde von *Populus tremula* (früher als *Cortex Populi* gebräuchlich) und wird aus der wässerigen Abkochung derselben dadurch gewonnen, dass man sie mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure vom Blei befreit und durch Kohle entfärbt zur Krystallisation des Salicins verdampft, die saure Mutterlauge mit einem Alkali fällt und das abgeschiedene Populin aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es stellt seidenglänzende, sehr feine Nadeln dar, verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, wird in höherer Temperatur zersetzt, hat einen bitteren und süsslichen Geschmack und löst sich in 2000 Theilen kalten und 70 Theilen siedenden Wassers, noch mehr in kochendem Weingeist, auch in Säuren, aus deren Lösungen es durch Alkalien gefällt wird; durch Kochen mit Barytwasser wird es in benzoësauren Kalk und Salicin, durch Einwirkung von Säuren in Benzoësäure, Saliretin und Krümelzucker, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure in Salicylwasserstoff und durch kalte verdünnte Salpetersäure in Benzohelicin verwandelt.

Phlorrhidzin . $C_{42} H_{24} O_{20}$, 4 HO.

Findet sich in der Wurzelrinde der Pflaumen-, Birn- und Aepfelbäume, die mit Wasser ausgekocht und der Auszug mit Knochenkohle behandelt und zur Krystallisation verdunstet wird. Es bildet feine farblose Nadeln, schmilzt bei 100° unter Verlust des Wassers, schmeckt bitter und löst sich in 1000 Theilen kalten Wassers, in jedem Verhältniss beim Sieden, leicht in Weingeist, wenig in Aether; die wässerige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Phloretin ($C_{30} H_{14} O_{10} + C_{12} H_{10} O_{10} = C_{42} H_{24} O_{20}$); es absorbirt Ammoniak und wird dann an der Luft gelb, orange, roth und endlich blau.

Solanin . $C_{88} H_{72} O_{30}$.

Das unter den Alkaloiden bereits aufgeführte Solanin soll nach den neuesten Untersuchungen stickstofffrei und muss also auch das bei seiner Spaltung auftretende Solanidin stickstofffrei sein; die Zusammensetzung des letzteren wird durch die Formel $C_{52} H_{42} O_4$ ausgedrückt, wonach also bei der Spaltung auch Wasserelemente und Sauerstoff abgegeben werden, denn $C_{52} H_{42} O_4 + 3 C_{12} H_{12} O_{12}$ (Zucker) $6 HO + 4 O = C_{88} H_{72} O_{30}$.

Arbutin . $C_{32} H_{22} O_{19}$, 2 HO.

Ist in den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* (früher als *Folia Uvae ursi* gebräuchlich) enthalten; das wässerige Decoct wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, das farblose und concentrirte Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei getrennt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet; es bildet sternförmig gruppirte Prismen, schmeckt bitter, ist neutral, verliert bei 100° das Wasser, ist schmelzbar, aber nicht flüchtig, und in Wasser, Weingeist und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0691-3

Aether löslich; durch Behandlung mit Emulsinlösung zerfällt es in Traubenzucker und Arctuvin ($C_{20} H_{10} O_7 + C_{12} H_{12} O_{12} = C_{32} H_{22} O_{19}$). Nach neueren Untersuchungen wird die Zusammensetzung des Arbutins durch $C_{24} H_{17} O_{15}$, HO ausgedrückt und seine Spaltungsproducte sind Hydrochinon und Zucker ($C_{24} H_{17} O_{15} + 2 HO = C_{12} H_6 O_4$ [Hydrochinon] $+ C_{12} H_{12} O_{12}$). Durch Braunstein und Schwefelsäure wird das Arbutin in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt.

Aesculin . $C_{42} H_{24} O_{26}$.

Diese Substanz, wegen der Farbenerscheinungen ihrer Lösung auch Schillerstoff oder Polychrom genannt, findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (als *Cortex Hippocastani* gebräuchlich), von *Fraxinus excelsior* (als *Cortex Fraxini* gebräuchlich), *Quassia amara* (als *Cortex Quassiae* officinell), als *Pterocarpus santalinus* (davon *Lignum santalinum rubrum* officinell), von *Guilandina Moringa* (davon früher *Semen Behen* gebräuchlich) und wahrscheinlich noch mancher anderer Holzarten und wird wie das Arbutin gewonnen. Es krystallisirt in blendend weissen Prismen, ist geruchlos, von bitterem Geschmack und wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in Aether löslich und wird durch Alkalien noch löslicher in Wasser gemacht; die geringste Menge, selbst ein Millionentheil, macht Wasser schillernd. Durch Digestion mit Emulsinlösung oder durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es in Zucker und Aesculetin ($C_{18} H_4 O_6 + 2 C_{12} H_{10} O_{10} = C_{42} H_{24} O_{26}$) gespalten.

Fraxin oder Paviin . $C_{54} H_{30} O_{34}$.

Findet sich in *Fraxinus excelsior* (davon früher *Cortex*, *Folia* und *Semen Fraxini* officinell) und in der jungen Rinde von *Aesculus Pavia*; es ist farblos, dem Zinkvitriol ähnlich krystallisirbar und bei 320° schmelzbar; durch Digestion mit wässeriger Schwefelsäure spaltet es sich in Zucker und Fraxetin ($C_{30} H_{12} O_{16}$), das krystallisirbar, von zusammenziehendem Geschmack und schwierig in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist.

Orcin . $C_{16} H_8 O_4$.

Ist in dem Extract mehrerer Flechten enthalten und bildet sich bei der trocknen Destillation der Lecanonsäure oder bei der Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien; es krystallisirt mit 3 Antheilen Wasser in vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen, ist schmelzbar und unter Verlust von $^2/_3$ Wasser flüchtig, hat einen ekelhaft süsslichen Geschmack und ist in Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Durch Salpetersäure wird es blutroth gefärbt, durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert und durch Ammoniakgas, welches es in grosser Menge absorbirt, bei Berührung mit Wasser und Luft mit violetter Farbe gelöst; aus dieser Lösung wird durch Essigsäure Orcëin als ein prächtig rother Körper gefällt.

Chinovin . $C_{60} H_{48} O_{16}$.

Diese Substanz, früher Chinovasäure benannt, findet in der Rinde von *China Piton* und *Esenbeckia febrifuga* (als *China nova* im Gebrauch) und bildet sich bei der Spaltung der Cincasäure durch Alkalien oder Säuren. Es ist weiss, von intensiv bitterem Geschmack, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien löslich und wird durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas in Mannitan (wasserfrei gedachtes Mannit $= C_{12} H_{12} O_{10}$) und Chinovasäure ($C_{48} H_{38} O_8$) unter Aufnahme von 2 HO ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0692-9
DFG

spalten; letztere ist blendend weiss, krystallinisch pulverig, geschmacklos und nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Weingeist, leicht in Alkalien löslich.

Santonin.

Santoninum . $C_{30} H_{18} O_6$.

Diese von der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführte Substanz findet sich in den unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von *Artemisia Contra* und *Vohliana* (als *Semen Cinae* officinell).

Es wird aus dem Wurmsamen dadurch gewonnen, dass man ihn mit einer dünnen Kalilauge kocht, wodurch das Harz und der Gerbstoff eine unlösliche Verbindung bilden, dagegen das Santonin in Lösung übergeht; die durch Verdampfen concentrirte helle Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach übersäuert und 24 Stunden der Ruhe überlassen, das dabei sich abscheidende Santonin dann mit wässerigem Weingeist abgewaschen, in starkem siedendem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und heiss filtrirt.

Das Santonin stellt rectanguläre prismatische Krystalle oder Blättchen dar, ist farblos, bei 130° zu einer farblosen, aromatisch riechenden Flüssigkeit schmelzbar und zum Theil in zu Husten reizenden Dämpfen flüchtig (ein anderer Theil wird verharzt und giebt mit weingeistiger Kalilauge eine schön purpurfarbene Lösung), sonst ohne Geruch und von bitterlichem Geschmack, löst sich kaum in Wasser, in 43 Theilen Weingeists und 75 Theilen Aethers und wird in der weingeistigen Lösung, die schwach sauer reagirt, durch den Einfluss des Lichtes gelb. Es soll in dunklen Gläsern aufbewahrt werden und ist als wenig schmeckende Substanz für Kinder gegen Würmer im Gebrauch gezogen worden.

Athamantin . $C_{24} H_{15} O_7$.

Ist in den Wurzeln und halbreifen Samen von *Athamanta Oreoselinum* (davon früher *Herba*, *Radix* und *Semen Oreoselini* officinell) und wird aus diesen durch Weingeist ausgezogen und durch Erschöpfen des Extractes mit Aether und Digestion der ätherischen Lösung mit Knochenkohle rein erhalten. Es stellt eine weisse atlasglänzende Masse dar oder ist in grossen vierseitigen rechtwinkeligen Prismen krystallisirt, hat einen ranzig seifenartigen Geruch und ranzig bitterlichen Geschmack, schmilzt bei 79° und giebt in höherer Temperatur Baldriansäure, löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether, und wird durch Säuren und Alkalien in Baldriansäure und Oreoselon ($C_{14} H_5 O_3$ = wasserfreie Benzoësäure) und dieses durch Kochen mit Wasser in Oreoselin ($C_{14} H_6 O_4$) verwandelt.

Peucedanin . $C_{24} H_{12} O_6$.

In der Wurzel von *Peucedanum officinale* (früher als *Radix Peucedani* officinell) enthalten und wird daraus mit 80procentigem Weingeist ausgezogen; beim Eindampfen der Tinctur und Hinstellen scheidet es sich aus und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Es krystallisirt in glänzenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0693-4

weissen Prismen, ist bei 75° ohne Verlust schmelzbar, wird bei 130° braun, hat keinen Geruch und einen nur schwachen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Säuren, aber unverändert in Alkalien, soll aber durch Erhitzen damit in Angelicasäure und Oreoselon zersetzt werden; durch Salpetersäure wird es fürerst in Oxypeucedanin ($C_{24} H_{11} O_7$) und dann in stickstoffhaltige Körper verwandelt.

Imperatorin . $C_{24} H_{12} O_5$.

Dieser Stoff, sich vom vorigen nur durch *minus* von 1 Antheil Sauerstoffs unterscheidend, ist in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* (als *Radix Imperatoriae* officinell) enthalten und wird daraus durch Aether extrahirt; beim Verdampfen der ätherischen Lösung und Hinstellen krystallisirt das Imperatorin, das durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether gereinigt wird. Es krystallisirt in farblos durchsichtigen, glänzenden, geschoben vierseitigen Prismen, schmilzt bei 175°, ist nicht flüchtig, hat keinen Geruch, aber einen brennend scharfen, pfefferartigen Geschmack und ist nicht in Wasser, aber in Weingeist, noch leichter in Aether und Oelen löslich, auch in Schwefelsäure, woraus es durch Wasser unverändert niedergeschlagen wird.

Cubebin . $C_{12} H_9 O_5$.

In den Früchten von *Piper Cubeba* (als *Cubebae* officinell) enthalten und wird aus den durch Destillation mit Wasser vom Oel befreiten Cubeben durch Weingeist ausgezogen und durch Fällen der Tinctur mit Kalilauge, Waschen des Niederschlags mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten. Es krystallisirt in gruppenförmig vereinigten Nadeln, ist ohne Geruch und Geschmack und wenig in Wasser, mehr in Weingeist, noch mehr in Aether löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Anemonin . $C_{15} H_6 O_6$.

In *Anemone Pulsatilla* (davon *Radix* und *Herba Pulsatillae*, aber nur frisch gebräuchlich) und *Ranunculus sceleratus* (davon früher *Herba Ranunculi aquatici* officinell) enthalten und durch Destillation mit Wasser darzustellen; krystallisirt in Nadeln, hat einen brennenden Geschmack, ist schmelzbar und nur theilweise unter Verbreitung eines sehr stechend riechenden Dampfes flüchtig, wirkt auf die Haut gelinde röthend, löst sich leicht in siedendem Weingeist, wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, wird durch Säuren zersetzt, giebt mit Alkalien gelbe lösliche Verbindungen und wird durch Kochen mit Barytwasser in Anemoninsäure ($C_9 H_4 O_4$) verwandelt. Das Anemonin scheint durch Zersetzung eines scharfen ätherischen Oeles gebildet zu werden.

Scoparin . $C_{21} H_{11} O_{10}$.

Findet sich in *Spartium Scoparium* (vergl. Sparteïn S. 666) und wird aus dem Extract durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdampfen erhalten; endlich wird in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure gefällt und aus Weingeist krystallisirt; es ist sternförmig krystallinisch, farb-, geruch- und geschmacklos, wirkt stark diuretisch und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und in Alkalien, deren Lösungen an der Luft grün werden; durch Bleizucker wird die Lösung grüngelb, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid gefällt; Chlorkalk färbt es dunkelgrün und Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0694-0
DFG

Saponin . $C_{24} H_{20} O_{14}$.

Findet sich in der Wurzel von *Saponaria officinalis* (davon *Radix*, früher auch *Herba Saponariae* gebräuchlich) und *Gypsophila Struthium* (davon *Radix Saponariae aegyptiacae*), in den Rosskastanien und in verschiedenen anderen Pflanzen; man gewinnt es aus der Seifenwurzel durch Erschöpfen mit Weingeist von 80%, Verdampfen und so oft wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit heissem Weingeist und Verdampfen, als beim Erkalten noch Saponin ausfällt; dieses wird ausgepresst, durch Aether vom Fett befreit, in der weingeistigen Lösung mit Thierkohle behandelt und heiss filtrirt. Es bildet eine weisse geruchlose Masse, schmeckt anfangs süsslich, hintennach stark kratzend, ist nicht flüchtig, neutral und löst sich leicht in Wasser und heissem Weingeist, nicht in Aether. Durch Behandeln mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Chinovasäure ($C_{12} H_9 O_3, HO + C_{12} H_{10} O_{10} = C_{24} H_{20} O_{14}$).

Pinipikrin . $C_{44} H_{36} O_{22}$.

Findet sich in den Nadeln und der Rinde der Kiefer und ist gelbbraun, amorph, bei 55° weich, bei 80° dickflüssig, bei 100° dünnflüssig und durchsichtig, von sehr bitterem Geschmack und in Weingeist und in einem Gemisch von diesem mit Aether und Wasser, aber nicht in reinem Aether löslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker und Ericinol ($C_{20} H_{16} O_2 + 2 C_{12} H_{10} O_{10} = C_{44} H_{36} O_{22}$) gespalten.

Quercitrin . $C_{70} H_{36} O_{40}$.

Findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* (gemahlen das als Farbmaterial dienende Quercitron gebend), auch in *Ruta graveolens* (davon *Herba Rutae* officinell) und wurde desshalb, so wie wegen der sauren Natur Rutin oder Rutinsäure benannt, ferner in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* (als Kappern bekannt), in den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica* (als chinesische Gelbbeeren bekannt) und in den Blättern von *Aesculus Hippocastanum* (wovon *Cortex Hippocastani*) und des Buchweizens (*Polygonum Fagopyrum*). Es ist blassgelb, krystallinisch schuppig, zum Theil unzersetzt flüchtig, nicht in Aether, aber in Wasser, Weingeist, erwärmter Essigsäure, Ammoniak und Natronlauge löslich und wird durch Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und Quercetin ($C_{46} H_{16} O_{20}$), dieses aber durch Einwirkung von Kalilauge in Quercetinsäure ($C_{34} H_{12} O_{16}$) und Phloroglucin ($C_{12} H_6 O_6$) gespalten; mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Quercitrin Ameisensäure. Es gehört eigentlich zu den Farbstoffen, denn seine wässerige Lösung wird durch Alaun gelb gefärbt und durch schwefelsaures Eisenoxyd olivengrün, durch essigsaures Kupferoxyd und Bleizucker dunkelgelb und durch Zinnchlorür gelbroth gefällt (vergl. bei den Farbstoffen).

Rhodeoretin . $C_{72} H_{60} O_{36} HO$.

Gehört den Harzen zu und ist ein Bestandtheil des Jaloppenharzes, hier aber desswegen zu erwähnen, dass es sowohl durch verdünnte Säuren, als auch durch Emulsin unter Wasseraufnahme in Zucker und Rhodeoretinölsäure ($C_{36} H_{32} O_9 + 3 C_{12} H_{10} O_{10} = C_{72} H_{60} O_{36} + 3 HO$) gespalten wird.

Thujin . $C_{40} H_{22} O_{24}$.

In *Thuja occidentalis* (davon früher *Herba Arboris vitae* gebräuchlich) enthalten; es krystallisirt in mikroskopischen Tafeln, ist schwefelgelb und in

wässerigem Weingeist löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien gelb und an der Luft braunroth und durch Zinnchlorid intensiv gelb gefärbt und durch Bleizucker oder Bleiessig schön gelb gefällt. Beim Kochen der weingeistigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in nicht krystallisirbaren Zucker und Thujetin ($C_{28} H_{14} O_{16}$), das sich durch Kochen mit Barytwasser in Thujetinsäure ($C_{28} H_{11} O_{13}$) verwandelt; letztere entsteht auch neben krystallisirbarem Zucker beim Kochen des Thujins mit Barytwasser. Ein anderes Spaltungsproduct des Thujins ist das Thujigenin ($C_{28} H_{12} O_{14}$), das sich auch in der Mutterpflanze fertig gebildet findet.

Gaultherin.

Unter diesem Namen begreift man eine in der Rinde von *Betula lenta* enthaltene, noch nicht rein dargestellte Substanz, welche schwach bitterlich schmeckt, in Weingeist, nicht in Aether löslich ist und durch einen mit ihr vorkommenden emulsinartiger Körper in das Gaultheriaöl, dem Oel von *Gaultheria procumbens*, das salicylsaures Methyloxyd ist, und in Zucker gespalten wird; durch Kochen mit Barytwasser wird aus dem Gaultherin die Gaultheriasäure erzeugt.

Psysalin . $C_{28} H_{16} O_{10}$.

In allen Theilen von *Psysalis Alkekengi* (davon früher *Baccae Alkekengi* gebräuchlich) enthalten und wird aus dem durch Deplacirung erhaltenen concentrirten wässerigen Auszug durch Schütteln mit Chloroform ausgezogen und dann durch Behandeln mit Kohle und heissem Weingeist gereinigt; es stellt ein gelblich weisses Pulver dar, hat einen anhaltend bitteren Geschmack und ist wenig in kaltem Wasser und Aether, leicht in Chloroform und heissem Wengeist löslich.

Columbin . $C_{42} H_{22} O_{14}$.

Ist in der Wurzel von *Cocculus palmatus* (als *Radix Columbo* officinell) enthalten; durch Extrahiren derselben mit Weingeist von 75%, Verdampfen, Lösen des Rückstandes in Wasser, Schütteln der Lösung mit dem gleichen Volumen Aethers und Verdampfen der ätherischen Schicht erhält man es in farblosen, schiefen rhombischen Säulen krystallisirt; es ist luftbeständig, von sehr bitterem Geschmack, völlig neutral, und fast gar nicht in Wasser, mehr in Weingeist und Aether, leicht in Essigsäure löslich.

Limonin . $C_{42} H_{25} O_{13}$.

Findet sich in den Kernen der Citronen und Apfelsinen, aus denen es durch Weingeist ausgezogen und durch Verdampfen des Auszuges krystallisirt erhalten wird (ist nicht mit der S. 673 angegebenen Pflanzenbase, wenn diese wirklich existirt, zu verwechseln). Es krystallisirt in mikroskopischen geraden rhombischen Säulen, lässt sich bis 200° ohne Gewichtsverlust erhitzen, schmeckt bitter, löst sich wenig in Wasser, Aether und Ammoniak, leicht in Weingeist, Essigsäure und Mineralsäuren, in Kalilauge und mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus der es unverändert wieder abscheidbar ist, und wird nicht durch Salpetersäure oder Chromsäure verändert.

Aloïn . $C_{34} H_{18} O_{14}$.

Ist in dem von selbst ausfliessenden Saft der Blätter verschiedener *Aloë*-Arten (als *Aloë* officinell) enthalten und wird dadurch gewonnen, dass Barbados-

Aloë mit Wasser erschöpft, der Auszug im luftleeren Raum verdunstet und der syrupsdicke Rückstand mehrere Tage an einen kalten Ort gestellt, die sich dabei ausscheidende braungelbe krystallinische Masse aber zwischen Fliesspapier ausgepresst und zu wiederholten Malen aus höchstens bis zu 65° erwärtem Wasser umkrystallisirt wird. Es bildet blass schwefelgelbe, kleine Prismen mit 1 Antheil Wassers, ist luftbeständig, schmeckt anfangs süsslich, hintennach intensiv bitter, ist ganz neutral und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Wasser, auch in Alkalien; die wässerige Lösung wird bei der Siedhitze, die alkalische schon an der Luft zersetzt und jene nicht durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Bleizucker gefällt; durch Digestion mit Salpetersäure verwandelt es sich in Chrysamminsäure, aber nicht in Pikrinsäure, und beim Erhitzen für sich stösst es unter Verkohlung aromatisch riechende Dämpfe aus.

Cnicin . $C_{28} H_{18} O_{10}$.

Findet sich in *Cnicus benedictus* (davon *Herba Cardui benedicti* officinell) und in allen Cynarocephaleen und krystallisirt in weissen, durchsichtigen Nadeln, ist schmelzbar, aber nicht flüchtig, hat keinen Geruch, aber einen bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Weingeist, wenig in Aether und wird beim Kochen seiner wässerigen Lösung in einen sich absetzenden zähen Körper verwandelt.

Paridin . $C_{16} H_{14} O_7$, 2 HO.

Ist in *Paris quadrifolia* (davon früher *Herba Paridis* gebräuchlich) enthalten und wird aus der trocknen Pflanze durch Essig ausgezogen; das Evaporat mit Weingeist extrahirt und dieser Auszug mit Aether, die ätherische Lösung mit Kohle behandelt, heiss filtrirt und mit Wasser in Berührung gebracht, giebt das Paridin in glänzenden blättrigen Krystallen oder breiten Nadeln; es ist anfangs geschmacklos, verursacht aber später ein anhaltendes Kratzen und etwas Brennen, löst sich weniger in Wasser, leicht in Weingeist, und wird sowohl durch concentrirte Schwefelsäure, als auch durch Phosphorsäure roth gefärbt und durch erwärmte Alkalien zersetzt.

Elaterin . $C_{20} H_{14} O_5$.

Findet sich in den Früchten von *Momordica Elaterium* (früher als *Fructus Cucumeris asinini* und das daraus verfertigte Extract als *Elaterium* mitunter noch gebräuchlich) und wird aus dem Extract durch Weingeist ausgezogen; durch Destillation der Tinctur zur Hälfte und Vermischen des Rückstandes mit Wasser wird es gefällt, durch Aether gereinigt und aus Weingeist umkrystallirsirt. Es stellt farblose, glänzende, sechsseitige Tafeln dar, schmilzt bei 200° und erstarrt zu einer amorphen Masse, ist nicht flüchtig, hat einen äusserst bitteren, etwas styptischen Geschmack, wirkt purgirend und brechenerregend, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Weingeist, wenig in Aether und wird von Salpetersäure ohne Zersetzung und mit blutrother Farbe von concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Olivil . $C_{14} H_9 O_5$.

Ist in dem aus den Olivenbäumen schwitzenden Harz enthalten, das fürerst mit Aether erschöpft und dann mit Weingeist ausgezogen wird; es krystallisirt mit 7 Antheilen Wassers in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln, hat einen dem Phloridzin ähnlichen Geschmack, schmilzt bei 118° und erstarrt bei 70° zu einer amorphen harzähnlichen Masse, ist nicht flüchtig, giebt aber bei

der Erhitzung Pyrolivilsäure ($C_{20} H_{13} O_5$), löst sich wenig in Aether und kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Oelen, auch in Alkalien, woraus es durch Säuren gefällt wird, und wird mit blutrother Farbe von concentrirter Schwefelsäure gelöst.

Absinthiin . $C_{16} H_{10} O_4$, HO.

In *Artemisia Absinthium* (davon *Summitates Absinthii* officinell) enthalten und wird aus dem trocknen Kraut durch Aether ausgezogen; der eingedampfte Auszug wird mit ammoniakalischem Wasser von Harz befreit, der Rückstand in Weingeist gelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Filtrat verdunstet, bis sich ölige Tropfen abscheiden, und dann mit Wasser vermischt, wodurch das Absinthiin hart und krystallinisch wird; es hat einen sehr bitteren Geschmack, ist in Wasser schwer, in Weingeist, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren leicht löslich und wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die an der Luft in Indigblau übergeht, gelöst.

Pikrotoxin . $C_{12} H_7 O_5$.

Findet sich in den Früchten von *Anamirta* oder *Menispermum Cocculus* davon *Semen Cocculi* gebräuchlich), ist desshalb auch Cocculin oder Menispermin benannt und wird aus denselben durch Weingeist ausgezogen; es krystallisirt in farblosen durchsichtigen Säulen oder sternförmig gruppirten Nadeln, ist luftbeständig, hat einen unerträglich bitteren Geschmack, wirkt sehr giftig (?), ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig und wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, auch in Alkalien löslich; mit Bleioxyd bildet es eine lösliche Verbindung.

Mekonin . $C_{20} H_{10} O_8$.

Ist im Opium enthalten und wird aus der Mutterlauge vom Narceïn nach deren Eindampfen mit Aether ausgezogen und aus dem Evaporat durch heisses Wasser gelöst. Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen, hat einen scharfen Nachgeschmack, schmilzt bei 90° und ist bei 155° flüchtig, löst sich mehr in heissem, als in kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Oelen, Salzsäure, Essigsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure, in letzterer zu einer beim Erwärmen und Verdunsten grasgrün, auf Zusatz von Weingeist roth, und beim Verdunsten wieder grün werdenden Flüssigkeit, und wird durch Salpetersäure in Nitromekoninsäure ($C_{20} H_9 [NO_4] O_8$) verwandelt.

Antiarin . $C_{14} H_{10} O_5$, 2 HO.

Findet sich in dem *Upas Antiar* (dem aus *Antiaris toxicaria* bereiteten und den Indianern als Pfeilgift dienenden Extract) und krystallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden, luftbeständigen Blättern, schmilzt bei 200°, ist nicht flüchtig, wirkt in allen Fällen und auch in Wunden gebracht nach vorangehenden Convulsionen, Erbrechen und Diarrhöe tödtlich und löst sich wenig in Wasser, Weingeist und Aether, mehr in Alkalien und Säuren, ohne dieselben zu sättigen.

Myroxocarpin . $C_{28} H_{35} O_6$.

Findet sich in dem weissen Perubalsam und setzt sich aus dem wässerigen Auszug desselben nach längerem Stehen ab; es krystallisirt in grossen, farblosen, stark glänzenden Nadeln, schmilzt bei 115°, ist nicht flüchtig, zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben, löst sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist und Aether, und verbindet sich weder in Säuren noch mit Alkalien oder anderen Basen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0698-3
DFG

Quassiin . $C_{20} H_{12} O_6$.

Findet sich im Holz von *Quassia amara* (als *Lignum Quassiae* officinell) und stellt krystallinische Körner dar, die hygroskopisches Wasser enthalten; es ist weiss, luftbeständig, schmelzbar, nicht flüchtig und neutral, entwickelt auf der Zunge nur nach und nach, aber einen höchst intensiv bitteren Geschmack, und löst sich wenig in reinem, etwas mehr in kochsalzhaltigem Wasser, leicht in Weingeist, wenig in Aether und ohne Färbung in kalter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Senegin . $C_{22} H_{16} O_{11}$.

Ist in der Wurzel von *Polygala Senega* und *virginica* (beide, besonders aber erstere als *Radix Senegae* officinell) enthalten und wird aus derselben durch Weingeist von 0,83 ausgezogen; der beim Verdunsten bleibende Rückstand wird mit Aether erschöpft und das darin Unlösliche mit Wasser und Weingeist angerührt, das darin unlösliche Senegin in mehr Weingeist gelöst und durch thierische Kohle entfärbt; es ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, luftbeständig, nicht flüchtig und ohne Geruch, erregt jedoch Niesen, hat anfangs einen schwachen, später aber einen scharfen und zusammenziehenden Geschmack, löst sich in Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether, leicht in den Alkalien, und wird von concentrirter Schwefelsäure erst gelb gefärbt und dann mit rother, später violett werdender Farbe gelöst.

Salseparin oder Smilacin . $C_{18} H_{15} O_6$.

Findet sich in der Wurzel von *Smilax Sarsaparilla* (als *Radix Sarsaparillae* officinell), auch in der *China nova*, und wird durch Weingeist ausgezogen. Es ist weiss und pulverig oder in kleinen, feinen, durchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt, ohne Geruch und nur in seinen Lösungen von ekelhaft bitterem Geschmack, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, in Weingeist, Aether, Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien und wird durch Salpetersäure in der Wärme zersetzt, durch Schwefelsäure mit rother, dann violetter und zuletzt gelber Farbe, aber unzersetzt gelöst und durch erhitzte Salzsäure weinroth gefärbt und gallertartig gemacht.

Apiin . $C_{24} H_{14} O_{12}$.

Findet sich in der Wurzel von *Apium Petroselinum* (als *Radix Petroselini*, auch *Semen* und *Herba Petroselini* früher officinell) und lässt sich durch Weingeist ausziehen; es ist ein sehr zartes, farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, bei 180° schmelzbar, nicht flüchtig und fast gar nicht in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich; die Lösung gelatinirt; mit Eisenvitriol giebt es eine blutrothe Färbung. Da es beim Kochen mit Wasser 2 Antheile aufnimmt, beim Kochen mit Säuren 4 Antheile abgiebt, so hat es viel Aehnlichkeit mit den Pektinkörpern.

Cetrarin . $C_{34} H_{16} O_{15}$.

Findet sich in *Cetraria islandica* (als *Lichen islandicus* officinell) und wird auch Moos bitter oder wegen seines sauren Verhaltens Cetrarsäure genannt. Man zieht es aus dem Isländischen Moos durch Kochen mit starkem Weingeist unter Zusatz von etwas kohlensauren Kalis aus und fällt es aus der Abkochung durch Salzsäure; der Niederschlag wird hintereinander mit schwachem Weingeist, Steinöl und Aether erschöpft und das darin Unlösliche aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es stellt farblose, glänzende, haarfeine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0699-2

Krystalle dar, ist nicht flüchtig, geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack und fast gar nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich. Es bildet mit den Alkalien noch weit bitterer schmeckende Verbindungen; die Ammoniakverbindung wird an der Luft braun und verliert dadurch die Bitterkeit; ein unreines Cetrarin wird durch starke Salzsäure blau gefärbt, welche Farbe durch concentrirte Schwefelsäure in Roth umgeändert wird. Es hat bedeutende tonische Kräfte und scheint das Flechtenstärkmehl leichter verdaulich zu machen.

Lactucin.

Findet sich in *Lactuca sativa* und dem aus dieser Pflanze vor dem Abblühen durch Einschnitte in den Stengel und die Blätter ausschwitzenden und eingetrockneten, von der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführten *Lactucarium;* durch Ausziehen desselben mit essigsäurehaltigem Weingeist, Vermischen des Auszuges mit Wasser, Fällen mit Bleiessig und das Filtrates mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten, Auflösen in Weingeist, abermaliges Verdunsten, Lösen in Aether und Verdampfen wird es in gelblich gefärbten Krystallen erhalten; es ist geruchlos, hat einen starken und anhaltend bitteren Geschmack, ist neutral und schmelzbar, aber nicht flüchtig, und löst sich in 60—80 Theilen Wassers, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether und Essigsäure; die wässerige Lösung wird durch kein Reagens gefällt.

Cyclamin oder Arthanatin.

In der Wurzel von *Cyclamen europaeum* (früher als *Radix Cyclaminis* oder *Arthanitae* gebräuchlich) enthalten; krystallisirt in weissen Körnern oder feinen Nadeln, ist geruchlos und von äusserst scharfem, kratzendem und brennendem Geschmack, verliert schon bei 100° die Schärfe, ist neutral und wenig in Wasser, leicht in Weingeist, gar nicht in Aether, etwas in Essigsäure löslich und wird von Schwefelsäure violett roth gefärbt.

Bryonin . $C_{96} H_{80} O_{36}$.

Findet sich in der Wurzel von *Bryonia alba* und *dioica* (als *Radix Bryoniae* officinell) und ist theils amorph und rothbraun, theils aber in perlmutterglänzenden, grauweissen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirbar, hat einen scharfen und bitteren Geschmack, wirkt drastisch purgirend und selbst giftig und ist in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Bryonin in Zucker, Bryoretin ($C_{42} H_{35} O_{14}$) und Hydrobryoretin ($C_{42} H_{37} O_{16}$) gespalten.

Convallarin.

In der Wurzel von *Convallaria multiflora* (früher als *Radix Sigillae Salamonis* gebräuchlich) enthalten, ist seidenglänzend, krystallinisch, von ekelhaft kratzendem und bitterem Geschmack und leicht in starkem Weingeist löslich.

Cornin.

In der Wurzelrinde von *Cornus florida* (in Amerika ein beliebtes Fiebermittel) enthalten und früher als eine Base beschrieben; krystallisirt in sternförmig gruppirten Blättchen, hat einen sehr bitteren Geschmack, ist nicht flüchtig und löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether; die wässerige Lösung reagirt sauer und wird nur durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0700-9

Galipeïn oder Cusparin.

Findet sich in der Rinde von *Galipea officinalis* (officinell als *Cortex Angusturae verae*, die früher von *Galipea Cusparia* abgeleitet wurde) und krystallisirt in Nadeln und unregelmässigen Tetraëdern, ist bei sehr gelinder Wärme unter Verlust von 23% Wasser schmelzbar, wird schon bei 130° zersetzt, löst sich nicht in Aether, wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist und ohne Veränderung in Alkalien, auch in Salzsäure und Essigsäure, und wird durch Schwefelsäure braunroth.

Daphnitin.

In verschiedenen *Daphne*-Arten und auch in der Rinde von *Daphne Mezereum* (davon *Cortex Mezerei* gebräuchlich) enthalten; krystallisirt in farblos durchsichtigen, dünnen, büschelförmig gruppirten Prismen, ist schmelzbar, aber nicht flüchtig, ohne Geruch und von mässig bitterem, etwas herbem Geschmack und löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether, mit gelber Farbe, aber ohne Zersetzung in Alkalien.

Hesperidin.

Findet sich in dem weissen Theil der Pomeranzen- und Citronenschalen (als *Cortex Aurantiorum* und *Cortex Citri* officinell) und krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, zu Büscheln oder in Warzen vereinten Nadeln und ist ohne Geruch, von schwach bitterem Geschmack, über 100° zu einer beim Erstarren amorphen elektrischen Masse schmelzbar, nicht flüchtig, neutral und wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Essigsäure, nicht in Aether und Oelen löslich; wird durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure erst gelb und dann roth, von concentrirter Salzsäure grüngelb gefärbt.

Aurantiin.

Ebenfalls in dem weissen Theil der Pomeranzenschalen enthalten; krystallisirt aus schwachem Weingeist in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Blättchen, aus heissem Wasser in vierseitigen Prismen und ist von süsslichem, nicht bitterem Geschmack, leicht schmelzbar, nicht flüchtig und in Wasser und wässerigem Weingeist ziemlich leicht, in Alkalien sehr leicht, in wasserfreiem Weingeist, Aether und Oelen gar nicht löslich.

Lilacin oder Syringin.

In den Kapseln und jungen Zweigen des Lilacbusches oder Türkischen Flieders (*Syringa vulgaris*) enthalten; krystallisirt in langen vierseitigen Prismen, schmeckt bitter wie Chininsalze und ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Essigsäure löslich; ist gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen worden.

Linin.

In *Linum catharticum* (davon früher *Herba Lini cathartici* gebräuchlich) enthalten; ist weiss und pulverig voluminös oder krystallinisch, schwerer als Wasser, bei 112 bis 118° schmelzbar, nicht flüchtig, geruchlos, von mehr scharfem als bitterem, aber lang anhaltendem Geschmack und fast gar nicht in kaltem, mehr in heissem Wasser, sehr leicht in wasserfreiem Weingeist und Essigsäure, weniger in Aether und ätherischen Oelen löslich; es wird

von concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure zu dunkelviolettrothen Flüssigkeiten gelöst, die an der Luft einen rothbraunen Absatz geben.

Liriodendrin.

In der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* enthalten; krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, der Borsäure ähnlichen Schuppen oder in sternförmig gruppirten Nadeln und ist bei 83° schmelzbar und theilweise flüchtig, ohne Geruch, von balsamischem und bitterem Geschmack, neutral und wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich; wird von concentrirter Schwefelsäure in ein braunes Harz und von Salzsäure in eine grünliche Substanz verwandelt.

Lupulin.

In dem gelben Staub vom Hopfen (als *Strobili* s. *Coni Lupuli* officinell) enthalten; ist eine weisse oder schwachgelbliche, undurchsichtige Masse, nicht flüchtig, ohne Geruch, von bitterem hopfenartigem Geschmack, neutral und leicht in Wasser und Weingeist, fast gar nicht in Aether löslich. Ein unreines Lupulin ist als *Extractum Lupuli* oder *Lupulinum* in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und soll durch Ausziehung des Hopfens mit der gleichen Menge rectificirten Weingeists und Verdampfen der ausgepressten und filtrirten Flüssigkeit im Wasserbad bis zur Trockne dargestellt werden.

Nucin.

Scheidet sich aus den Schalen der unreifen Wallnüsse (von *Juglans regia* und als *Putamen Nucum Juglandium* officinell) von selbst krystallinisch ab, ist flüchtig und in Aether löslich; es wird in der ätherischen Lösung durch salpetersaures Kupferoxyd blutroth bis carmoisinroth gefärbt.

Olivin oder Oelbaumbitter.

In den Blättern des Olivenbaumes enthalten; durch säurehaltiges Wasser ausgezogen u. s. w. ist es eine farblose Krystallmasse, in der Hitze schmelzbar und unter Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe sich bräunend, von bitterem Geschmack und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und verdünnten Säuren löslich; durch Weingeist ausgezogen u. s. w. stellt es kleine, farblose, schmelzbare und sich dabei wie Salicin verhaltende, sehr bitter schmeckende Nadeln dar. Aus unreifen Oliven durch säurehaltiges Wasser ausgezogen etc. bildet es farrenkrautähnliche Krystalle, die sich nicht mit Schwefelsäure und Salzsäure verbinden und in Salpetersäure mit rother Farbe lösen; die unreifen Oliven durch Weingeist ausgezogen und das Extract mit Wasser destillirt, geben ein Destillat, das glimmerartige, leicht schmelzbare und entzündliche, flüchtige, neutrale, in Weingeist und Aether lösliche Blättchen absetzt.

Ononin.

In den Wurzeln von *Ononis spinosa* und *arvensis* (als *Radix Ononidis* officinell) enthalten; feine farblose Nadeln, ohne Geruch und anfangs geschmacklos, hintennach von schwach süsslichem Geschmack, leicht schmelzbar und zum Theil unzersetzt flüchtig und nicht in Wasser, wenig in Aether, mehr in kaltem, leicht in heissem Weingeist und selbst in kochender Kalilauge und kalter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich; wird von erhitzter Salpetersäure in Oxalsäure, eine bittere Substanz und eine eigenthümliche Säure, durch langes Kochen mit Salzsäure in ein krystallinisches violettes

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0702-0

Pulver verwandelt und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die nach und nach hellroth, zuletzt dunkelkirschroth wird und beim Vermischen mit Schwefelsäure unter Verbreitung eines aromatischen Geruches einen braunrothen Körper fallen lässt.

Phillyrin.

In der Rinde und in den Blättern von *Phillyrea media* und *latifolia* enthalten; krystallisirt in silberglänzenden Blättern oder Schuppen, ist ohne Geruch, anfangs ohne, später von bitterem Geschmack, neutral, sehr wenig in kaltem, in 45 Theilen kochenden Wassers, mehr in säurehaltigem Wasser, leichter in Weingeist, wenig in Aether löslich und wird von Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst. Wird als Fiebermittel empfohlen.

Pikrolichenin oder Flechtenbitter . $C_6 H_5 O_3$.

Ist in *Variolaria amara* enthalten und krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen und stumpfen vierseitigen Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, ist von 1,176 spec. Gewicht, luftbeständig, geruchlos, von intensiv bitterem Geschmack, über 100° schmelzbar, nicht flüchtig und nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen löslich und wird von Alkalien mit weinrother, bald dunkler werdenden Farbe gelöst, durch Ammoniak in eine krystallinische, nicht bittere Substanz verwandelt, von concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure ohne Farbe gelöst und von Salzsäure, Phosphorsäure und selbst siedender Salpetersäure nicht verändert. Soll fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

Plumbagin.

In der Wurzel von *Plumbago europaea* (früher als *Radix Dentariae* gebräuchlich) enthalten und krystallisirt in orangegelben, kleinen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln und Prismen, ist leicht schmelzbar und zum Theil unzersetzt flüchtig, ohne Geruch, von anfangs süsslichem, hintennach brennend scharfem Geschmack, neutral und kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; die gelbe wässerige Lösung wird von Alkalien kirschroth, von Säuren wieder gelb gefärbt; in Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ohne Zersetzung, in Ammoniak mit rother Farbe löslich.

Primulin.

In der Wurzel von *Primula veris* (davon *Radix*, so wie auch *Herba* und *Flores Primulae* früher gebräuchlich) enthalten; krystallisirt in fast undurchsichtigen Nadeln, ist nicht flüchtig, farb-, geruch- und geschmacklos und leicht in Wasser und wässerigem Weingeist, nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether löslich; in seiner Mutterlauge ist noch ein krystallisirbarer, dem Senegin ähnlicher Körper enthalten.

Punicin oder Granatin.

Findet sich in der Wurzelrinde von *Punica Granatum* (davon *Cortex radicis, Cortex Fructuum* und *Flores Granati* gebräuchlich); ist sternförmig krystallinisch, ohne Geruch, beim Kauen von scharfem Geschmack, schmelzbar, zum Theil flüchtig, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Der sublimirte Theil hat keinen scharfen, sondern einen süsslichen Geschmack.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0703-6

Quercin.

In der Rinde von *Quercus Robur* (als *Cortex Quercus* officinell) enthalten; stellt kleine weisse Krystalle dar, ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, neutral und leicht in Wasser und Säuren, fast gar nicht in wasserfreiem Weingeist und Aether löslich; durch Schwefelsäure wird es gelb bis bräunlich gefärbt.

Samaderin.

In den Früchten und der Rinde von *Samadera indica* enthalten; es ist glänzend weiss, blatt- oder federartig krystallinisch, von anhaltendem und intensiv bitterem Geschmack, mehr in Wasser als in Weingeist löslich und vollständig neutral und wird beim Erhitzen unter Verbreitung von bitter scharf schmeckenden Dämpfen zersetzt und durch Salzsäure und Salpetersäure gelb, durch Schwefelsäure prächtig rothviolett gefärbt, welche Färbung nach und nach unter Absatz federartiger, stark irisirender Krystalle verschwindet.

Tanghinin.

In den Samen von *Tanghinia madagascarensis* enthalten und stellt kleine, durchsichtige, glänzende, an der Luft verwitternde, schuppenförmige Krystalle dar, hat keinen Geruch und anfangs einen bitteren, dann aber ausserordentlich brennenden, der Bertramswurzel ähnlichen Geschmack, ist neutral, schmelzbar, aber nicht flüchtig, und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien.

Xanthopikrin.

In der Rinde von *Xanthoxylon caribaeum* enthalten; krystallisirt in gelben seidenglänzenden Nadeln, ist luftbeständig, nicht flüchtig, ohne Geruch und von äusserst bitterem zusammenziehendem Geschmack, befördert den Speichelfluss, ist neutral und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether.

Alchornin.

In der Rinde von *Alchornea latifolia* (als *Cortex Alcornoco* gebräuchlich) enthalten; krystallisirt in weissen Sternchen, fühlt sich fettig an, ist geschmacklos, neutral und nicht in Wasser, wenig in wässerigem, leicht in wasserfreiem Weingeist, in Aether und Terpentinöl löslich.

Diosmin.

Findet sich in den Blättern von *Diosma crenata* (als *Folia Bucco* officinell); ist kleinkrystallinisch, von sehr bitterem Geschmack und nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether und Oelen löslich; beim Erhitzen wird es unter Verbreitung eines balsamischen Geruches zersetzt.

Fagin.

In der Rinde von *Fagus sylvatica* (davon *Nuces Fagi* früher gebräuchlich) enthalten; ist nicht krystallisirbar, fast weiss, von vanilleartigem Geruch und schwach bitterem Geschmack, nicht in Wasser, aber in Weingeist, Essigsäure und Alkalien löslich, und wird aus letzteren durch Säuren, aus Essigsäure durch Wasser gefällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0704-1
DFG

Gratiolin.

In dem Kraut von *Gratiola officinalis* (als *Herba Gratiolae* officinell); kleine warzenförmig gruppirte Krystalle, ist bei 100° schmelzbar, nicht flüchtig, von ungemein bitterem Geschmack und sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, wenig in Aether löslich; es färbt Schwefelsäure anfangs gelb, später purpurroth und wird durch Aetzkali schmutzig grün, durch Ammoniak blau gefärbt.

Nach späteren Untersuchungen von Walz ist das Gratiolin ($C_{40} H_{34} O_{14}$) ein Glykogen und zerfällt durch Kochen mit wässeriger Schwefelsäure in Traubenzucker, Gratioleretin ($C_{34} H_{28} O_6$) und krystallisirbares Gratioletin ($C_{34} H_{28} O_{10}$). Als weitere Bestandtheile der Pflanze wurden noch gefunden:

1) Gratiosolin ($C_{46} H_{42} O_{25}$), welches der wirkende Bestandtheil und ebenfalls ein Glykogen ist und sehr leicht durch Säuren und Alkalien in Traubenzucker und Gratiosoletin ($C_{40} H_{34} O_{17}$), dieses aber durch Kochen mit wässeriger Schwefelsäure in Gratiosoleretin ($C_{34} H_{26} O_9$) und Hydro-Gratiosoleretin ($C_{34} H_{28} O_{11}$) gespalten wird.

2) Gratiolacrin, welches Walz früher als einen näheren Bestandtheil der Pflanze betrachtete und seine Zusammensetzung durch $C_{46} H_{20} O_{10}$ ausdrückte, ist ein Gemenge eines besonderen, noch nicht näher beschriebenen Stoffes mit einem Fett, Gratioloin, das bei der Verseifung die mit der Myristinsäure isomere Gratioloinsäure ($C_{22} H_{27} O_3$, HO) giebt, welche blendend weisse, atlasglänzende, eigenthümlich fettartig riechende Blättchen und Schuppen darstellt.

3) Antirrhinsäure, die sich in vielen Gliedern der Scrofularineen findet.

Menyanthin.

In *Menyanthes trifoliata* (davon *Radix* und *Herba Trifolii fibrini* gebräuchlich) enthalten; ist gelblichweiss, körnig-krystallinisch, von rein bitterem Geschmack und leicht in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, aber nicht in reinem Aether löslich.

Pikrin oder Digitalin . $C_{22} H_{19} O_9$.

In *Digitalis purpurea* (davon *Folia Digitalis* officinell) enthalten; ist nur selten krystallinisch, meist amorph, weiss, neutral und von ungemein bitterem Geschmack, erregt Niessen und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; wird schon beim Sieden des Wassers zersetzt.

Als unreine Bitterstoffe oder Extractivstoffe sind noch beschrieben worden: Alismin, aus *Alisma Plantago* (davon früher *Herba cum radice Plantaginis aquaticae*); Amanitin aus *Agaricus muscarius;* Arnicin, aus der Wurzel von *Arnica montana* (wovon *Herba, Flores* und *Radix Arnicae* officinell); Asarin, aus der Wurzel von *Asarum europaeum* (als *Radix Asari* officinell); Asclepiin, aus der Wurzel von *Asclepias Vincetoxicum* (als *Radix Vincetoxici* gebräuchlich); Achilleïn aus *Achillea Millefolium* (davon *Herba* und *Flores Millefolii* officinell); Buenin, aus der Rinde von *Buena hexandra* (als brasilianische China im Handel); Californin aus der Californischen China; Cascarillin aus der Rinde von *Croton Eluteria* (als *Cortex Cascarillae* officinell); Cassiin, aus dem Mark der Früchte von *Bactyrilobium Fistula* (als *Cassia Fistula* officinell); Colocynthin, aus dem Mark der Früchte von *Colocynthis officinalis* (als *Fructus Colocynthidis* gebräuchlich); Colletiin aus *Colletia spinosa;* Corticin, aus der Rinde von *Populus Tremula* (als *Cortex Populi* früher gebräuch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0705-7

lich); Cytisin, aus den Früchten von *Cytisus Laburnum* (davon früher *Folia* und *Semen Laburni* gebräuchlich); Cathartin aus den Sennesblättern (*Folia Sennae*); Ergotin aus dem Mutterkorn (als *Secale cornutum* officinell); Geïn, aus der Wurzel von *Geum urbanum* (als *Radix Caryophyllatae* officinell); Guacin, aus den Blättern von *Mikania Guaco* (als *Folia Guaco* gegen Cholera angewendet); Guajacin, aus der Rinde und dem Holz von *Guajacum officinale* (als *Cortex* und *Lignum Guajaci* gebräuchlich); Ilicin, aus den Blättern von *Ilex Aquifolium* (früher als *Folia Aquifolii* gebräuchlich); Kämpferidin, aus der Wurzel von *Alpinia Galanga* (als *Radix Galangae* officinell); Lapathin, aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius, crispus* und *pratensis* (als *Radix Lapathi acuti* officinell), ist nach neueren Untersuchungen mit der Chrysophansäure identisch; Lepidiin, aus *Lepidium sativum* (davon früher *Herba* und *Semen Nasturtii hortensis*), *Lepidium latifolium* (davon früher *Radix* und *Herba Lepidii*) und *Lepidium campestre* (davon früher *Semen Thlaspeos* gebräuchlich); Ligustrin, aus der Rinde von *Ligustrum vulgare;* Loliin, aus den Samen von *Lolium tremulentum* (früher als *Semen Lolii* gebräuchlich); Lupinin, aus den Feigbohnen; Lycopin, aus den Blättern von *Lycopus europaeus* (früher als *Herba Marrubii aquatici* gebräuchlich); Mercurialin, aus *Mercurialis annua* (davon früher *Herba Mercurialis*); Mudarin, aus der Wurzel von *Calotropis gigantea* (als *Radix Mudarii* empfohlen); Monesin, aus der *Cortex Monesiae;* Nigellin, aus dem Samen von *Nigella sativa* (als *Semen Nigellae* gebräuchlich); Rhamnin, aus der Rinde von *Rhamnus Frangula* (früher als *Cortex Frangulae* gebräuchlich); Scordiin, aus dem Kraut von *Teucrium Scordium* (als *Herba Scordii* officinell); Sassafrin aus dem Wurzelholz von *Sassafras officinalis* (als *Lignum Sassafras* officinell); Scillin, aus der Zwiebel von *Scilla maritima* (als *Bulbus* oder *Radix Scillae* officinell); Scutellarin, aus dem Kraut von *Scutellaria lateriflora* (als *Herba Scutellariae* als Vorbeugungsmittel bei Hundswuth empfohlen); Serpentarin, aus der Wurzel von *Aristolochia officinalis* (als *Radix Serpentariae virginianae* officinell); Simarubin, aus der Wurzelrinde von *Quassia Simaruba* (als *Cortex Simarubae* officinell); Spigelin, aus der Wurzel von *Spigelia anthelmia* (als *Radix*, auch *Herba Spigeliae* gebräuchlich); Stictin, aus *Sticta pulmonacea* (als *Herba Pulmonariae arboreae* gebräuchlich); Tremellin, aus *Tremella mesenterica* (früher das darüber destillirte Wasser als Augenmittel im Gebrauch); Ballotin, aus den Blättern von *Panzeria tomentosa* (als *Herba Ballotae lanatae* gebräuchlich); Coriarin, aus den Blättern von *Coriaria myrtifolia* (welche oft als Vermischung der Sennesblätter vorkommen); Cynodin aus der Wurzel von *Digitaria Dactylon* (die da, wo sie vorkommt, als *Radix Graminis* gesammelt wird); Evonymin aus den Früchten von *Evonymus europaeus* (als *Fructus Evonymi* früher im Gebrauch); Hyssopin, aus dem Kraut von *Hyssopus officinalis* (als *Herba Hyssopi* officinell); Juglandin, in den grünen Schalen der Früchte von *Juglans regia* (als *Cortex exterior* oder *Putamen Nucum Juglandium* officinell); Pseudotoxin, aus *Atropa Belladonna* (wovon *Herba* und *Radix Belladonnae* officinell); Pyrethrin, aus der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum* (als *Radix Pyrethri* gebräuchlich); Taraxicin, aus *Leontodon Taraxacum* (wovon *Radix* und *Herba Taraxici* officinell); Zedoarin, aus der Wurzel von *Zedoaria aromatica* (als *Radix Zedoariae* im Gebrauch); Geraniin, aus den verschiedenen Geraniaceen; Spartinin, aus *Spartium monospermum* u. s. w.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0706-3

2. Farbstoffe und Chromogene.

Hämatoxylin und Hämateïn.

$$(C_{40}\,H_{17}\,O_{15}) + 2\,O = (C_{40}\,H_{16}\,O_{16}) + H\,O.$$

Aus dem Holz von *Haematoxglon campechianum* (als *Lignum campechianum* s. *coeruleum* gebräuchlich); durch Ausziehung mit Aether und Verdünnen des Extractes mit luftfreiem Wasser wird nach einiger Zeit das Hämatoxilin in strohgelben, rechtwinkeligen vierseitigen Prismen krystallisirt erhalten, die aus heissen Lösungen 5, aus kalten Lösungen 8 Antheile Wassers aufnehmen; es hat einen lakritzenartigen Geschmack und löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, mit rother Farbe und unter nach und nach eintretender Zersetzung in Säuren. Es wird für sich an der Luft nicht verändert, reducirt jedoch Bleioxyd und Quecksilberoxyd; in Alkalien löst es sich mit blauer, bald braunroth werdender Farbe; durch Spuren von Ammoniak wird es geröthet, durch Schwefelwasserstoff aber wieder entröthet, und in wässerigem Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, die an der Luft unter Sauerstoffaufnahme immer dunkler wird und endlich Hämateïn-Ammoniak in tiefrothen Körnern krystallisiren lässt. Das aus dieser Verbindung durch Essigsäure abgeschiedene Hämateïn ist schwarzgrau glänzend, zerrieben braunroth, aus der heissen wässerigen Lösung angeschossen schwarzgrün und krustig oder roth und körnig oder schuppig, und in Kalilauge mit blauer, in Ammoniakflüssigkeit mit purpurrother Farbe löslich.

Brasilin und Brasileïn.

$$(C_{18}\,H_{7}\,O_{6}) + O = C_{18}\,H_{7}\,O_{7}.$$

Durch Behandlung des Holzes von *Caesalpinia brasiliensis* (als *Lignum brasiliense* s. *Fernambuci* gebräuchlich) mit Weingeist oder Aether, Fällen des Auszuges mit sechstel salpetersaurem Bleioxyd, Zerlegen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrates im luftleeren Raum wird das Brasilin in farblosen rechtwinkeligen Prismen erhalten; es hat einen anfangs süsslichen, später bitteren Geschmack, löst sich in kaltem Wasser unverändert, in heissem mit röthlicher Farbe, ist in Weingeist und Aether löslich, wird durch Ammoniakdämpfe purpurroth und verwandelt sich beim Kochen der wässerigen Lösung in Brasileïn, welches beim Verdunsten in feinen, seidenglänzenden, lebhaft roth gefärbten Krystallen anschiesst.

Die mit Alaun versetzte Abkochung des Fernambukholzes mit kohlensaurem Alkali gefällt, giebt den sog. Florentinerlack. Auch die rothe Tinte ist meist eine mit Alaun geröthete und durch Gummi verdickte Fernambukholzabkochung.

Bixin und Bixeïn.

Der durch Stampfen der Samen von *Bixa orellana*, Behandeln des Breies mit Wasser und Eindampfen erhaltene Farbsaft (als *Orlean* gebräuchlich) giebt mit kohlensaurer Natronlösung digerirt, der Auszug mit Bleioxydhydrat behandelt, die erzeugte und ausgewaschene Verbindung mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet das Bixin als weisse Nadeln; es hat einen unangenehmen bitteren Geschmack, ist für sich sublimirbar, leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser löslich, wird durch Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst und durch

Chromsäure langsam in einen orangegelben krystallinischen Körper verwandelt und geht im feuchten Zustand dem Zutritt der Luft ausgesetzt in Bixëin über, das ein dunkel rothbraunes, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliches Pulver darstellt.

Luteolin und Luteoleïn.

Das Kraut von *Reseda Luteola* (als *Herba Luteolae* früher und zum Färben als sog. Wau jetzt noch gebräuchlich) mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleioxydhydrat digerirt, der Absatz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet giebt das Luteolin in weissen Schüppchen; es hat einen süsslichen, hintennach bitterlichen Geschmack, und löst sich ohne Farbe in heissem Wasser, in Weingeist und Aether, mit gelber Farbe in Schwefelsäure, und wird durch Salpetersäure dunkel gefärbt. Die farblosen Lösungen geben mit Eisenvitriol einen blassgrünlichen, an der Luft bräunlich-olivengrün werdenden, mit Bleizucker einen weissen, an der Luft gelb werdenden Niederschlag und setzen beim Erhitzen und Erkalten Luteoleïn in goldgelben Nadeln ab; letzteres erzeugt sich auch aus jenen Lösungen durch Alkalien, durch welche sie dunkelgelb gefärbt werden, und allmälig den gelben Farbstoff fallen lassen, der sich auch aus dem mit Chromsäure behandelten Waudecoct abscheidet.

Beim Fällen der mit Alaun vermischten Abkochung des Waus, so wie des Krautes von *Genista tinctoria* (als *Summitates Genistae* gebräuchlich), *Datisca cannobina* (früher als *Herba Datiscae canobinae* officinell) und *Serratula tinctoria* (früher als *Herba*, auch *Radix Serratulae* gebräuchlich) durch kohlensaures Alkali wird das Schüttgelb erhalten.

Morin ($C_{18} H_5 O_7$, 3 HO) und Moreïn.

Das Holz von *Brousonettia* oder *Morus tinctoria* (als Gelbholz gebräuchlich) giebt, wie beim Luteolin angegeben, glänzende, weisse oder nur schwach gelbliche, blättrige Krystalle von Morin; es hat einen süsslich bitterem Geschmack, giebt bei 180° das Krystallwasser ab und bei weiterer Erhitzung Brenzmoringerbsäure, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether zu farblosen, an der Luft gelb werdenden Flüssigkeiten und ist mit gelber Farbe in den Mineralsäuren löslich; die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol granatroth gefärbt, scheidet bei Gegenwart von Kali aus Kupfervitriol Kupferoxydul ab und reducirt sogleich Silberoxydsalze. Längere Zeit gekocht, scheidet sich beim Erkalten Moreïn in goldgelben Schüppchen ab; dieses ist flüchtig, von deutlich saurer Reaction, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, wird durch Eisenvitriol dunkelgrün gefärbt und geht nach und nach unter weiterer Aufnahme von Sauerstoff in eine rothbraune Masse über.

Quercitrin und Quercitrëin.

$$C_{32} H_{15} O_{14} + 4 O = C_{32} H_{15} O_{18}.$$

Wird die Quercitronrinde (von *Quercus tinctoria*) mit Wasser ausgekocht, die Abkochung durch Leim geklärt, das Filtrat fürerst mit so viel Bleioxydhydrat, als eine braune Verbindung entsteht, nach Beseitigung dieser aber mit mehr Bleioxyd digerirt, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet, so krystallisirt Quercitrin in weissen Nadeln; es hat einen süsslich bitterlichen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; die wässerige Lösung färbt sich langsam an der Luft hell-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0708-4

bis dunkelgelb und giebt beim längeren Erhitzen Quercitrëin in kleinen gelben Krystallen, die weit schwieriger in Wasser löslich sind; das Quercitrin giebt mit Bleizucker einen weissen, das Quercitrëin aber einen gelben Niederschlag.

Rhamnin und Rhamneïn.

Die Beeren von *Rhamnus catharticus* (als *Baccae Spinae cervinae* officinell) mit Aether digerirt, der zu $^2/_3$ verdunstete Auszug mit Wasser vermischt und nun, wie eben beim Quercitrin angegeben, weiter behandelt, geben Rhamnin als ein weisses Krystallpulver; es ist von bitterem Geschmack und in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung wird durch die Luft, durch Säuren und Alkalien gelb bis dunkelbraun gefärbt. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure wird das Rhamnin in Rhamnëin verwandelt; dieses ist ein dunkelgelbes krystallinisches Pulver von saurer Reaction, giebt mit Bleioxyd, Kalk, Thonerde u. s. w. gelbe Salze und wird an der Luft durch weitere Oxydation roth und braun.

Frangulin . $C_{12} H_6 O_6$.

Der früherhin als Rhamnoxanthin beschriebene Farbstoff der Rinde von *Rhamnus Frangula* (früherhin als *Cortex Frangulae* officinell) ist erst später rein dargestellt und Frangulin benannt worden. Es krystallirt in mikroskopischen, seidenglänzenden, citronengelben, durchsichtigen, geruch- und geschmacklosen quadratischen Tafeln, sublimirt bei 250° in goldgelben Nadeln und ist fast nicht in kaltem Wasser und Aether, mehr in heissem Weingeist und Oelen löslich; es wird von kochender Salpetersäure ohne Veränderung gelöst, durch erhitzte rauchende Salpetersäure aber in Nitrofrangulinsäure ($C_{40} H_{10} N_5 O_{30}$) und Oxalsäure umgesetzt.

Chrysorhamnin und Xanthorhamnin.

$$C_{23} H_{11} O_{11} + 2 O + H O = C_{23} H_{12} O_{14}.$$

In den Beeren von *Rhamnus tinctoria* (als *Graines d'Avignon* im Gebrauch) finden sich jene beiden Farbstoffe, wovon das Chrysorhamnin besonders in grösseren, vor der Reife gesammelten, das Xanthorhamnin in den kleineren überreif gesammelten Beeren enthalten ist. Man erhält das Chrysorhamnin durch Ausziehen der Beeren mit Aether und Verdunsten in goldgelben, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten, kleinen Nadeln; es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und wird durch Kochen der wässerigen oder weingeistigen Lösung in Xanthorhamnin verwandelt, das in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist. Nach späteren Angaben ist das Xanthorhamnin ($= C_{46} H_{28} O_{29}, 10 H O$) gelb, seidenglänzend, fast geschmacklos und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und Rhamnetin ($C_{22} H_{10} O_{10}$) gespalten; dieses ist gelb und in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich.

Santalin und Santaleïn.

Die Hölzer von *Pterocarpus santalinus* und *Baphia nitida* (ersteres als *Lignum santalinum rubrum*, letzteres als *Barwood* und *Camwood* im Gebrauch) mit Aether extrahirt, der Auszug nach dem theilweisen Verdunsten mit Wasser vermischt und durch Bleioxydhydrat gefällt, der Absatz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet, geben das Santalin als ein weisses Krystallpulver; es ist in Wasser, Weingeist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0709-3

und Aether löslich und wird sowohl für sich als in seinen Lösungen an der Luft in Santaleïn verwandelt, das man nach dem längeren Kochen der wässerigen Santalinlösung beim Erkalten in feinen rothen Nadeln erhält. Dieses Santaleïn ist als die Grundlage des Sandelrothes zu betrachten, das aus dem Sandelholz durch Ammoniak ausgezogen und der Auszug mit Salzsäure gefällt nach dem Trocknen eine dunkelrothe, theilweise glänzend grün erscheinende, geruch- und geschmacklose, nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Essigsäure, Ammoniak, ätherischen und fetten Oelen lösliche Substanz darstellt.

Indigweiss und Indigblau.

$$C_{16}H_6NO_2 - H = C_{16}H_5NO_2.$$

Das Indigweiss findet sich wahrscheinlich in den Indigo-gebenden Pflanzen, besonders aus den Gattungen *Indigofera*, *Isatis* und *Nerium*, auch in einzelnen Arten von *Polygonum*, fertig gebildet und ist das Chromogen des Indigblaus, aus welchem es gewöhnlich, aus dem Indigo aber dadurch gewonnen wird, dass man diesen mit Eisenvitriol und Kalk innigst vermischt in Wasser aufnimmt und das Ganze in einem verschlossenen Gefäss unter öfterem Umrühren so lange stehen lässt, bis die blaue Farbe des Bodensatzes verschwunden ist, worauf die helle Flüssigkeit, die Indigweiss-Kalk gelöst enthält, durch Salzsäure gefällt und der Niederschlag bei Abschluss der Luft getrocknet wird (eine andere Gewinnungsweise s. bei Indigblau). Das Indigweiss ist weiss oder grauweiss, flockig oder krystallinisch schuppig, schwerer als Wasser, ohne Geruch und Geschmack, nicht in Wasser und verdünnten Säuren, aber in Weingeist, Aether und mit gelber Farbe in wässerigen Alkalien und Kalkwasser (auch Baryt- und Strontianwasser) löslich; seine Verbindungen mit den eigentlichen Erden und Metalloxyden sind unlöslich; an der Luft wird es im festen oder gelösten Zustand durch Wasserstoffentziehung in Indigblau verwandelt; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit Purpurfarbe löslich.

Das Indigblau, welches aus dem Indigweiss durch Wasserstoffentziehung entsteht, macht den Hauptbestandtheil des Indigs aus und wird aus diesem nach seiner Lösung und Umwandlung in Indigweiss durch Kalk und Eisenvitriol dadurch gewonnen, dass man die helle Flüssigkeit unter Umrühren und Peitschen mit einem Besen so lange der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes aussetzt, bis in der ruhig gestandenen hellen Flüssigkeit kein weiterer blauer Absatz erscheint; dieser wird erst mit salzsaurem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Oder man bringt 1 Theil gepulverten Indigs und 1 Theil Traubenzuckers mit einem Gemenge von $1^1/_2$ Theilen concentrirter Aetznatronlauge und 40 Theilen Weingeists (wird statt dessen Wasser genommen, so kann man später durch Salzsäure Indigweiss abscheiden) in einer wohl verschlossenen Flasche zusammen und lässt das Ganze unter Umschütteln so lange stehen, bis Entfärbung eingetreten ist, worauf die helle Flüssigkeit nach einem anderen Gefäss abgegossen und hier der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, wobei sich das Indigblau, wenn keine Bewegung der Flüssigkeit stattfindet, nach und nach in mikroskopischen Krystallschuppen abscheidet. Es ist tief purpurblau, auf dem Strich kupferfarben und glänzend, ohne Geruch und Geschmack und bei 290° zum Theil als ein purpurfarbener widerlich riechender Rauch, der sich zu purpurfarbenen Blättchen und platten Prismen verdichtet, mit Abscheidung von Kohle flüchtig; es löst sich nicht in Wasser, Aether, Alkalien und kaltem, etwas in kochendem Weingeist. Das Indigblau wird bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden durch Schwefligsäure, Phosphorigsäure, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen und Traubenzucker, so wie auch durch gäh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0710-4

rende organische Substanzen in Indigweiss verwandelt, worauf in der Blaufärberei die Darstellung der Blauküpen und in der Umwandlung des Indigweisses in Indigblau (das im Moment seiner Bildung sich innigst mit der Faser verbindet) das Blaufärben der Zeuge beruht. Das Indigblau löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und bildet damit zwei Säuren, die Cörulinschwefelsäure und Phönicinschwefelsäure. Erstere entsteht, wenn auf wenig Indigblau viel, etwa das 15fache Schwefelsäure wirkt und wird von dem Ueberschuss von Schwefelsäure dadurch getrennt, dass man sie im verdünnten Zustand mit reiner Wolle in Berührung bringt, welche die Cörulinschwefelsäure anzieht (Sächsischblaufärben) und abgewaschen werden kann, ohne sie abzugeben, sie aber an Ammoniak entlässt; wird hingegen die Lösung des Indigblaus in viel Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, so schlägt sich cörulinschwefelsaures Kali oder Natron als sog. Indigkarmin nieder und ist erst nach dem Entfernen des schwefelsauren Alkalis in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung ebenfalls durch Wolle niedergeschlagen (verbesserte Sächsischblaufärberei). Die Phönicinschwefelsäure oder Purpurschwefelsäure entsteht besonders, wenn Indigblau mit weniger, etwa der 8fachen Menge Schwefelsäure behandelt wird, und bleibt beim Filtriren als eine purpurrothe Substanz zurück, die sich nach dem Auswaschen der Säure in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Sehr merkwürdige Veränderungen erleidet das Indigblau durch die Einwirkung von Chlor, Salpetersäure und erhitzter Kalilauge, die jedoch von rein wissenschaftlichem Interesse sind.

Durch Schunck sind in der neueren Zeit Beobachtungen über die Bildung des Indigblaus aus einem besonderen, in *Isalis tinctoria* (davon früher *Herba Isalis* gebräuchlich) vorkommenden Stoff und andere Zersetzungsproducte des letzteren gemacht worden. Dieser besondere Stoff, Indican ($C_{52} H_{31} NO_{34}$, 2 HO) benannt, ist syrupartig und wird durch Behandlung mit Säuren zersetzt, indem sich

a) in Wasser unlösliche Producte, nämlich Indigblau = $C_{16} H_5 NO_2$, Indirubin = $C_{17} H_6 NO_2$ (?), Indifulvin = $C_{22} H_{10} NO_3$ und $C_{44} H_{19} N_2 O_3$, Indihumin = $C_{20} H_9 NO_6$, Indifuscin $C_{24} H_{10} NO_9$, Indifuscon = $C_{22} H_{10} NO_5$ und Indiretin = $C_{36} H_{17} NO_{10}$,

b) in Wasser lösliche Substanzen, nämlich Leucin und Indiglucin = $C_{12} H_{10} O_{12}$, und

c) flüchtige Säuren, nämlich Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure bilden. Durch Einwirkung von Alkalien auf Indican entstehen Indicanin = $C_{40} H_{23} NO_{24}$ und Oxindicanin = $C_{40} H_{22} NO_{31}$, HO, und durch Behandlung einer Indicanlösung in der Wärme das Oxindicasin = $C_{22} H_{20} NO_{23}$.

Der Indigo oder Indig, in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als *Indicum* aufgeführt, ist als ein chemisches Erzeugniss nach seiner Gewinnung, seinen Eigenschaften und Bestandtheilen näher zu betrachten.

Man bereitet diesen werthvollen Farbstoff besonders in Ost- und Westindien, Aegypten und Arabien, wo die Indig-gebenden Pflanzen, namentlich *Indigofera Anil*, *tinctoria*, *argentea* und *Disperma*, in besonderen Pflanzungen angebaut werden, auf die Weise, dass man die blühenden Pflanzen in einem Kasten, unter dem noch zwei andere befindlich sind, mit Brettern und anderen ins Gewicht fallenden Gegenständen beschwert und einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt. Es tritt wegen der tropischen Wärme alsbald eine mit Bildung von Ammoniak verbundene Gährung ein, wodurch der in den Pflanzen enthaltene Farbstoff, er mag als solcher oder als Chromogen, nämlich als Indigblau oder Indigweiss vorhanden sein (jedenfalls ist letzteres der Fall), in dem gebildeten Ammoniak als Indigweiss gelöst wird. Wenn die anfänglich grüne

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0711-0

Flüssigkeit oberflächlich kupferroth erscheint und sauer wird, lässt man sie nach dem darunter befindlichen Kasten ab und setzt sie hier durch ein besonderes Rührwerk in fortwährende Bewegung, bis alles Indigweiss durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes in Indigblau verwandelt ist. Die trübe Flüssigkeit wird nun in den dritten Kasten abgelassen, wo sie ruhig bleibt, bis sich Alles zu Boden gesetzt hat. Nach der Absetzung des Indigs wird die helle Flüssigkeit weggelassen, der breiige Schlamm zur Entfernung von fremden Pflanzenkörpern durch ein Sieb gerieben und zum Abtröpfeln auf Tücher oder in Säcke gegeben, die feuchte Masse aber zuletzt in kleine Holzkästen eingedrückt und getrocknet. Man kann auch die Indig-liefernden Pflanzen mit Wasser auskochen und die Abkochung durch vielfache Berührung mit atmosphärischer Luft zur Abscheidung des Indigs bestimmen.

Der Indigo des Handels stellt ungleich grosse, quadratische, trockne, matte, lockere, bald auf dem Wasser schwimmende, bald darin untersinkende, schön dunkelblaue, bis ins Violette oder Kupfrigblaue übergehende, auf dem Bruche matte und dichte Stücke dar, nimmt beim Reiben mit harten Körpern einen schönen Kupferglanz an, ist ohne Geruch und Geschmack, lässt sich zum Theil verflüchtigen und ist als ein Gemenge von Indigblau mit anderen Pflanzenstoffen anzusehen, das um so besser ist, je weniger es bei der hintereinander folgenden Behandlung mit Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Laugen und Säuren verliert und je weniger es beim Verbrennen feuerbeständige Stoffe hinterlässt (Guatimala-Indigo gilt als der beste). Die eigenthümlichen Nebenbestandtheile des Indigos sind eine leimartige Materie, ein brauner Körper und ein rother Farbstoff (Indigleim, Indigbraun und Indigroth).

Carmin und Carmeïn.

Die Weibchen von *Coccus Cacti*, einer auf *Cactus Opuntia* lebenden Schildlaus, stellen im trocknen Zustand die Cochenille, *Coccionella*, dar. Diese mit Aether erschöpft und der Auszug mit Bleioxydhydrat u. s. w., wie beim Bixin angegeben, behandelt, giebt das Carmin als farblose Nadeln; es hat einen widerlichen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist, weniger in Aether löslich und färbt sich an der Luft roth, indem es in Carmeïn übergeht. Dieses erzeugt sich beim Kochen der wässerigen Carminlösung für sich oder mit Chromsäure und scheidet sich in rothen Flocken ab. Carmin und Carmeïn sind stickstoffhaltig.

Nach neueren Untersuchungen ist aber der eigentliche Farbstoff der Cochenille, so wie überhaupt aller *Coccus*-Arten, wie *Coccus Ilicis* (als *Grana Kermes* gebräuchlich) und *Coccus Laccae* (als *Lacca in granis* gebräuchlich), nicht allein stickstofffrei, sondern auch von saurer Beschaffenheit und wird Carminsäure oder Coccussäure ($C_{28}H_{14}O_{16}$) genannt. Diese ist amorph, purpurfarben, bei feiner Zertheilung roth und unter dem Mikroskop durchsichtig, löst sich ungemein leicht in Wasser und Weingeist, aber wenig in Aether, ohne Zersetzung in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, und wird in der schwach saure Reaction zeigenden wässerigen Lösung nicht durch den Sauerstoff der Luft verändert und nicht durch Alkalien, aber von alkalischen Erden und, nach Zusatz von Ammoniak, durch Alaun prächtig carmin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0712-6
DFG

roth gefällt; durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und eine in gelben rhombischen Prismen krystallisirende Säure, Nitrococcussäure ($C_{16} H_5 N_3 O_{16}$, 2 HO) verwandelt.

Der Carmin, *Carminum*, ist eine unreine Carminsäure und wird auf die Weise bereitet, dass man 4 Loth fein zerriebener Cochenille mit 1 Maass Flusswassers digerirt, dann die Auflösung von 1 Quentchen Alauns zufügt, die Flüssigkeit durch ein feines Sieb seihet und sie längere Zeit stehen lässt, wo sich der Farbstoff absetzt; auch wird der durchgeseiheten Flüssigkeit $1^1/_2$ Quentchen Zinnauflösung und 1 Quentchen in Wasser gelösten kohlensauren Natrons zugesetzt, dadurch aber ein Thonerde- und Zinnoxydul-haltiger Farbstoff erhalten. Nach einigen Tagen wird der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Er bildet nun ein glänzendes, hochrothes, zwischen den Fingern kaum fühlbares Pulver und wird, in Wasser vertheilt, lange schwebend erhalten und endlich gelöst; er enthält neben Carminsäure einen harzartigen und einen stickstoffhaltigen Körper und phosphorsaure Salze, der auf letztere Weise bereitete auch Thonerde und Zinnoxydul; auf keinen Fall darf er beim Verbrennen an der Luft zu viel Asche hinterlassen. Der Carminlack ist ein Thonerde-reicher Carmin und wird dadurch gewonnen, dass man entweder die Abkochung der Cochenille mit frisch gefälltem Thonerdehydrat digerirt oder die Cochenille mit alaunhaltigem Wasser auskocht und den hellen Auszug mit kohlensaurem Natron fällt. Die sog. Färberläppchen oder Schminkläppchen, als *Bezetta rubra* früher in den Apotheken zu haben, sind mit Cochenille (auch Fernambuk) gefärbte Leinwandstücke, die zum Schminken und Rothfärben von Gelées verwendet wurden. Rothe Tinte wird durch Behandlung des Carmins oder der Cochenille mit ammoniakalischem oder saurem Wasser und Verdickung der Flüssigkeit mit Gummi dargestellt (vergl. auch S. 695).

Carotin . $C_5 H_5$.

Dieser merkwürdig zusammengesetzte Farbstoff findet sich in der Wurzel von *Daucus Carota* (davon *Succus Dauci* gebräuchlich) und krystallisirt in kleinen, kupferrothen, vierseitigen Tafeln, ist schwerer als Wasser, von scharfem Geruch und bei 168° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzbar, die zu einer harzähnlichen Masse erstarrt; er wird bei 280° zersetzt und ist nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und Essiggeist, leicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

Chicin.

Findet sich in dem aus den Blättern von *Bignonia Chica* durch Kochen mit Wasser oder Gährung gewonnenen Farbstoff (als *Chica* gebräuchlich) und ist ein glänzend krystallinisches Pulver, löst sich mit rubinrother Farbe in Weingeist und schwierig in Oelen, mit dunkelgelber in Essigsäure, mit hellgelber in Salzsäure, mit pomeranzengelber in Ammoniak, mit rother in kohlensauren Alkalien, nicht in Wasser.

Fustin.

Das Chromogen des Holzes von *Rhus Cotinus* (als Fisetholz oder Fustikholz gebräuchlich) wird wie das Bixin erhalten und stellt kleine weisse Krystalle dar, schmeckt bitterlich und löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, mit hellgelber Farbe in Schwefelsäure; die wässerige Lösung wird an der Luft und durch Vermischen mit Salpetersäure gelb, durch Alkalien roth gefärbt und durch schwefelsaures Eisenoxyd dunkelolivengrün, durch Bleizucker weiss gefällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0713-1

Gentisin . $C_{14} H_5 O_5$.

Diese Substanz, lange Zeit als ein Bitterstoff betrachtet, findet sich in der Wurzel von *Gentiana lutea*, *punctata*, *purpurea* und *panonica* (als *Radix Gentianae rubrae* officinell), aus welcher man sie durch Weingeist auszieht und aus dem Evaporat durch Erschöpfen mit Wasser, Trocknen des darin Unlöslichen, Umkrystallisiren aus wenig Weingeist, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist in schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln erhält. Das Gentisin ist geschmacklos, neutral, bei 250° nicht zersetzbar und bei 300° zum Theil unzersetzt flüchtig und wenig in Wasser, Weingeist und Aether löslich; es verbindet sich mit Säuren und Alkalien, mit letztern zu goldgelben krystallisirbaren Salzen, und wird durch Salpetersäure in Nitrogentisinsäure ($C_{14} H_4 [N O_4] O_5$) verwandelt.

Rheïn.

Dieser in der Wurzel von *Rheum palmatum* und anderen Arten (davon *Radix Rhei* s. *Rhabarbari* officinell) vorkommende Farbstoff, welcher auch Rhabarbersäure genannt wird, ist mit der Chrysophansäure identisch. Als Emodin ($C_{40} H_{15} O_{13}$) wird ein anderer Bestandtheil der Rhabarber aufgeführt, der dunkel orangerothe, spröde Prismen bildet, bei 250° schmilzt und zum Theil unzersetzt flüchtig ist.

Spiräin . $C_{16} H_8 O_7$.

Ist der Farbstoff der Blumen von *Spiraea Ulmaria* (davon früher *Flores*, *Herba* und *Radix Ulmariae* officinell) und wird aus dem ätherischen Extract derselben, nachdem dieses durch Wasser erschöpft worden, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist als ein gelbes krystallinisches Pulver erhalten; ist nicht flüchtig und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, in reinen und kohlensauren Alkalien, auch ohne Zersetzung in Schwefelsäure löslich; die weingeistige Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelgrün, im verdünnten gelb, reagirt sauer und wird durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und verschiedene Metallsalze, nicht durch die Chloride von Quecksilber, Gold und Platin gefällt; die alkalischen Lösungen zersetzen sich bald an der Luft.

Hämatin . $C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$.

Der Farbstoff des Blutes (früherhin war eingetrocknetes *Sanguis Hirci* gebräuchlich) ist im eingetrockneten und zerriebenen Zustand ein braunrothes Pulver, das nicht schmelzbar ist, sondern in der Hitze zersetzt wird und beim Verbrennen eine rothe Asche hinterlässt; es ist in reinem Wasser, Weingeist und Aether nicht, wohl aber bei Gegenwart eines Alkalis, auch in Salzsäure- oder Schwefelsäure-haltigem Weingeist löslich; es wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, durch Chlor unter Verlust des Eisens in eine weisse Substanz und durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Verdünnung mit Wasser in eisenfreies, aber rothes Hämatin verwandelt.

Farbmaterialien und ihre Bestandtheile.

Rothe Farbmaterialien.

Krapp oder Färberröthe.

Die Wurzel von *Rubia tinctorum* (als *Radix Rubiae tinctorum* officinell) und *Rubia Mungista* enthält verschiedene Farbstoffe in den Fasern, im

Mark und besonders in dem holzigen Theil, aus welchem letzteren im gemahlenen Zustand der beste Krapp, sog. Alizari, besteht. Wird die Krappwurzel mit kochendem Wasser ausgezogen und der Auszug mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich ein braunes Gemenge von zwei Farbstoffen (Alizarin und Purpurin), zwei Harzen, Pectinsäure und Extractivstoff nieder, während in der gelben Flüssigkeit nur der gelbe Farbstoff und Zucker enthalten ist. Wird jener Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer concentrirten Lösung von Kalithonerde gekocht, so lösen sich nur Alizarin und Purpurin, die aus dieser Lösung gemeinschaftlich durch Salzsäure gefällt und dann dadurch getrennt werden, dass man den Niederschlag in Weingeist oder sehr verdünntem Ammoniak auflöst, die eine oder andere Lösung mit frisch gefällter Thonerde digerirt, die beide Farbstoffe wieder anzieht, und endlich diese neue Verbindung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron kocht, wodurch das Purpurin gelöst wird, Alizarin aber mit Thonerde verbunden zurückbleibt. Jene Lösung, wie dieser Niederschlag mit Salzsäure behandelt geben die Farbstoffe isolirt, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden.

Das Alizarin ($C_{20} H_6 O_6, 4HO$) krystallisirt in bräunlich gelben oder musivgoldähnlichen, glänzenden Prismen, verliert bei 100° alles Wasser und wird dabei roth, giebt bei 219° ein hell orangengelbes Sublimat von wasserfreiem Alizarin und löst sich wenig in Wasser, leicht und mit gelber Farbe in Weingeist und Aether, ohne Zersetzung in Schwefelsäure und Salzsäure, mit Purpurfarbe in reinen und kohlensauren Alkalien; die alkalischen Lösungen lassen durch Säuren das Alizarin in dunkelorangefarbenen Flocken fallen und geben mit Baryt- und Kalksalzen purpurfarbene, beim Trocknen dunkelbraun werdende Niederschläge, die beim Zerreiben gelb und fast metallisch glänzend werden; die ammoniakalische Lösung giebt mit den Metallsalzen fast nur purpurfarbene Niederschläge. Das Alizarin wird durch erhitzte Salpetersäure, durch Kochen mit Eisenchlorid oder Chromsäure zersetzt und reducirt das Goldoxyd, aber nicht das Goldchlorid; durch Einwirkung von Chlor oder bei der Gährung wird es in Purpurin verwandelt.

Das Purpurin ($C_{18} H_6 O_6, HO$) krystallisirt aus starkem Weingeist in rothen, aus wässerigem in orangefarbenen Nadeln, ist schmelzbar und zum Theil unzersetzt flüchtig, löst sich mit röthlicher Farbe etwas in Wasser, in siedender Alaunlösung mit hellgelber Farbe, auch leicht in Weingeist und Aether, mit rein hochrother Farbe in den Alkalien, ohne Zersetzung in Schwefelsäure; das Purpurinkali wird durch Salzlösungen gefällt; die Verbindungen mit Baryt, Kalk und Bleioxyd sind purpurroth und unlöslich. Die Kalilösung des Purpurins mit Eisenvitriol vermischt wird in verschlossenen Gefässen missfarbig und braungelb, beim Zutritt der Luft aber augenblicklich wieder roth.

Das Xanthin des Krapps ist isolirt ein gelber, zerfliesslicher, in Weingeist, nicht in Aether löslicher Syrup und setzt beim Kochen mit Salzsäure ein grünes Pulver ab.

Das Rubian ist der einzige stickstoffhaltige Körper des Krapps und eine gelbe amorphe Masse; giebt beim vorsichtigen Erhitzen unter Zersetzung einen gelben Rauch und ein gelbes krystallinisches Sublimat und in wenig kochendem Wasser gelöst beim Erkalten eine Gallerte.

Die Abkochung des Krapps mit alaunhaltigem Wasser durch kohlensaures Alkali gefällt giebt den Krapplack.

Alkanna oder Orcanette.

In der Wurzel von *Anchusa tinctoria* (als *Radix Alcannae* officinell) findet sich ein durch Weingeist oder Aether ausziehbarer Farbstoff, der eine harzähnliche, dunkelrothe, in der Wärme erweichende Masse darstellt und nicht in Wasser, aber leicht und mit carminrother Farbe in Weingeist, Aether, äthe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0715-3

rischen und fetten Oelen, mit blauer Farbe in reinen und kohlensauren Alkalien löslich ist; er wird von Zinnchlorür mit carmoisinrother, von Bleiessig mit blauer, von Eisenvitriol mit dunkel violetter, von Alaun mit purpurner, von essigsaurer Thonerde mit violetter Farbe niedergeschlagen. Das eigentliche Alkannaroth ($C_{35}H_{20}O_8$) wird aus der mit kaltem Wasser erschöpften Wurzel durch Weingeist ausgezogen; der Auszug unter Zusatz von etwas Säure verdampft, in Aether aufgelöst und verdunstet giebt das Alkannaroth als eine dunkelrothe harzähnliche Masse, die sich gegen Reagentien wie der unreine Farbstoff verhält; wird der weingeistige Auszug ohne Zusatz von etwas Sänre verdunstet, so giebt er in Folge der Gegenwart einer braunen stickstoffhaltigenMaterie unter Entwicklung von Kohlensäure und Bindung von Wasserelementen Alkannagrün ($C_{34}H_{22}O_8$; entstanden aus $C_{35}H_{20}O_8 + 2HO = CO_2 + C_{34}H_{22}O_8$), das grün, amorph und wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich ist.

Die Alkannawurzel wird nur zur Färbung von Pomaden und dergleichen in den Apotheken benutzt. Auch die Wurzelrinde von *Lithospermum arvense* (davon früher *Semen Lithospermi nigri* officinell) färbt wie die Alkanna und wird in manchen Gegenden als eine sehr feste Schminke benutzt; der aus ihr geschiedene Farbstoff, das Lithospermroth, verhält sich gegen Wasser, Weingeist und Alkalien wie das Alkannaroth, giebt jedoch mit Aether nicht wie dieses eine rothe, sondern eine blaue Lösung.

Safflor.

Der Safflor besteht aus den Blumenblättern von *Carthamus tinctorius* (als *Flores Carthami* gebräuchlich) und enthält ein rothes und ein gelbes Pigment. Ersteres, das Carthamin ($C_{14}H_8O_7$), wird erhalten, wenn der vom gelben Farbstoff durch Wasser befreite Safflor mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron digerirt und der Auszug durch Citronensäure oder Weinsäure zersetzt, der Niederschlag aber in Weingeist aufgenommen und langsam verdunstet wird; es stellt im feuchten Zustand eine schleimige, schön carmoisinrothe Masse dar, die in dünnen Lagen getrocknet einen cantharidenähnlichen grünen Metallglanz und in den Lösungen eine herrliche rothe Farbe zeigt; in Masse getrocknet stellt es dunkelgrüne und anscheinend krystallinische, jedoch völlig amorphe Rinden dar; es löst sich nicht in Aether, wenig in Wasser, leicht in Weingeist, noch mehr in Alkalien. Durch Kochen mit Wasser geht es in einen gelben ($C_{14}H_7O_9$) und durch Kochen mit Alkalien in einen anderen gelben Körper ($C_{14}H_7O_{10}$) über.

Das Safflorgelb, $C_{24}H_{15}O_{15}$, ist dunkelgelb, amorph und mit schön gelber Farbe in Weingeist löslich, reagirt sauer und lässt beim Verdampfen an der atmosphärischen Luft einen braunen Körper ($C_{24}H_{12}O_{12}$) fallen.

Orseille oder Persio.

Dieses Farbmaterial wird aus verschiedenen Flechten, besonders aus *Variolaria dealbata* und *Roccella tinctoria*, bereitet, indem man diese im gepulverten Zustand mit Kalk und faulem Urin zu einem Brei anrührt und diesen einige Zeit an der Luft stehen lässt, wobei sie sich schön violett färbt. Der Farbstoff ist das Product der Einwirkung von Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff auf das früher beschriebene Orcin und lässt sich durch Ammoniak ausziehen und aus dieser Lösung durch Säuren als ein carminrothes Pulver niederschlagen, das nicht in Aether, wenig in Wasser, mit carmoisinrother Farbe in Weingeist und mit violetter Farbe in Alkalien löslich ist und durch Schwefelwasserstoff gebleicht, durch Verjagen des Gases beim Erwärmen aber wieder gefärbt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0716-8

Aal oder Atchy.

Dieses in Ostindien statt des Krapps benutzte Farbmaterial ist die Wurzel von *Morinda citrifolia*; es enthält einen Farbstoff, Morindin ($C_{28}H_{15}C_{15}$), der in feinen gelben Nadeln krystallisirt, nicht in Aether, aber leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich ist und von Alkalien orangeroth, durch concentrirte Schwefelsäure purpurroth gefärbt wird; die Lösungen werden durch alkalische Erden roth, durch Bleiessig scharlachroth gefällt. Das Morindin wird beim Erhitzen in einen rothen Dampf verwandelt, der sich zu schönen rothen Nadeln verdichtet und das Morindon ($C_{28}H_{10}O_{10}$) darstellt, das nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich ist und durch Alkalien oder concentrirte Schwefelsäure prächtig violett gefärbt wird.

Drachenblut.

Das Drachenblut (vergl. bei den Harzen) giebt an schwefelsäurehaltiges Wasser einen harzigen Farbstoff, Draconin, ab; dieses ist in Masse rothbraun, mattglänzend, leicht schmelzbar und in Weingeist löslich; diese Lösung wird durch Säuren gelb und durch Alkalien roth gefärbt und lässt, mit Schwefelsäure vermischt, beim Verdünnen mit Wasser eine Verbindung des Farbstoffes mit Schwefelsäure fallen.

Die Blüthen und Samen von *Hypericum perforatum* (davon *Summitates Hyperici* gebräuchlich) enthalten einen durch Weingeist ausziehbaren rothen Farbstoff, Hypericumroth; dieses ist dunkelroth, harzglänzend, in dünnen Lagen durchscheinend, weich, leicht schmelzbar, von starkem chamillenartigem Geruch und etwas scharfem, gelinde aromatischem Geschmack und nicht in Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht in Weingeist, Aether, ätherischen und erhitzten fetten Oelen, mit dunkelgrüner, bei durchfallendem Licht roth erscheinender Farbe in Alkalien löslich und giebt mit den erdigen Alkalien und den schweren Metalloxyden meist gelbe Verbindungen; soll starken Appetit erregen.

Die rothen Farbstoffe der Blumenblätter von *Althaea officinalis* (als *Flores Althaeae* officinell), *Aquilegia officinalis* (früher als *Flores Aquilegiae* gebräuchlich), *Digitalis purpurea* (als *Flores Digitalis* früher gebräuchlich), *Punica Granatum* (als *Flores Granati* officinell), *Alcea rosea* (als *Flores Malvae arboreae* officinell), *Malva rotundifolia* (als *Flores Malvae vulgaris* officinell), *Paeonia officinalis* (als *Flores Paeoniae* gebräuchlich), *Papaver Rhoeas* (als *Flores Rhoeados* officinell), *Rosa Centifolia* und *gallica* (als *Flores Rosarum incarnatarum* und *gallicarum* officinell), *Dianthus Caryophyllus* (früher als *Flores Tunicae* gebräuchlich) und anderer roth blühenden Pflanzen werden nach der Entfernung des Fettes oder Wachses mittelst Aether durch Behandlung mit Weingeist ausgezogen und stellen dunkelrothe Massen oder hochrothe Pulver dar, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Oelen, werden gewöhnlich durch Säuren höher roth, durch Alkalien meist erst blau und bei Ueberschuss grün und gelb gefärbt und durch Bleiessig weiss, durch Bleizucker blau oder violett, seltner grün oder gelb gefällt und bleichen durch Einfluss von Licht, Chlor und Schwefligsäure; die durch letztere gebleichten Blumenblätter, wenigstens nach eigener Erfahrung die von *Rosa*-Arten, erhalten durch andere Säuren ihre Farbe wieder.

Gelbe Farbmaterialien.

Purree.

Unter diesem Namen oder als Kameelharn, auch *Jaune indien* benannt, kommt seit einigen Jahrzehnten ein Farbmaterial im Handel, das aus dem Harn

der Kameele, wenn diese die Früchte von *Mangostana mangifer* gefressen haben, durch Absetzen gewonnen wird. Nach einer anderen Angabe soll es der mit Magnesia eingedickte Saft einer ostindischen Pflanze sein. Es stellt aussen dunkelbraune, auf dem Bruche tief orangegelbe und nadelförmige krystallinische, leicht zerdrückbare, nach Bibergeil riechende Stücke dar, ist in Wasser und Weingeist wenig löslich, entlässt an kochendes Wasser eine braune Materie und wird dadurch immer reiner goldgelb, löst sich in Alkalien mit schön gelber, in Säuren mit hellgelber Farbe und besteht der Hauptsache nach aus dem Magnesiasalz, einer besonderen Säure, der Euxanthinsäure.

Curcumä.

Ist die Wurzel von *Curcuma longa* und *rotunda* (als *Radix Curcumae* officinell) und enthält neben ätherischem Oel, Stärkmehl u. s. w. einen gelben oder gelbbraunen, schon bei 40° schmelzenden, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslichen Farbstoff, dessen weingeistige Lösung durch Alkalien braun und durch Säuren carmoisinroth gefärbt und durch Bleizucker braun, durch Zinnchlorür röthlich gefällt wird.

Man benutzt die Curcumäwurzel in den Officinen zur Gelbfärbung von Oelen und Salben und zur Bereitung des Curcumäpapiers, *Charta exploratoria Curcumae s. lutea;* letzteres stellt man dadurch dar, dass man 1 Theil gestossener Curcumäwurzel mit 6 Theilen Weingeists von 0,913 spec. Gewicht 12 Stunden digerirt und mit dem filtrirten Auszug Streifen weissen Filtrirpapiers färbt (am besten, indem man diese durch die Tinctur zieht und den Ueberschuss abtröpfeln lässt), welche getrocknet und in einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt werden.

Saffran.

Der Saffran (als *Crocus* officinell) besteht aus den herausgerissenen und getrockneten Blüthennarben von *Crocus sativus;* er dient theils als Gewürz, theils als Heilmittel, theils als Farbmaterial. Der in ihm enthaltene Farbstoff ist Polychroit oder Crocin ($2\,[C_{58}\,H_{42}\,O_{30}],\,HO$) benannt und wird aus dem durch Aether vom Fett befreiten Safran mit Wasser ausgezogen; die wässerige Abkochung mit Bleiessig gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser aufgerührt durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das gebildete Schwefelblei mit Weingeist behandelt, giebt an diesen den aufgesogenen Farbstoff wieder ab; er ist ein morgenrothes Pulver, das bei 120° braun, bei 150° roth und glänzend, bei 200° zersetzt wird, löst sich wenig in Aether, leicht in besonders alkalihaltigem Wasser und in Weingeist und Oelen und wird durch Schwefelsäure lila, durch Salpetersäure grün, durch Pflanzensäuren dunkelroth und durch Alkalien gelb gefärbt; die wässerige Lösung wird durch Säuren flockig rothbraun, durch Bleiessig roth, durch Kupferoxydsalze grün und durch Kalk- und Barytsalze gelb gefällt. Das Crocin findet sich auch in den chinesischen Gelbschoten (von *Gardenia grandiflora*) und wird durch Säuren in Zucker und Crocetin ($C_{42}\,H_{32}\,O_{11}$) gespalten; dieses ist dunkelroth, amorph, wenig in Wasser, leicht in Weingeist, etwas in Aether löslich.

Gummigutt.

Ist das Gummiharz von *Garcinia Cambogia, ceylanica* und *Morella* und besonders von *Hebradendron cambogioides* und enthält neben Gummi einen harzigen Farbstoff, Garcinin ($C_{60}\,H_{35}\,O_{12}$ oder $C_{40}\,H_{23}\,O_9$); dieses ist durchscheinend hyacinthroth, zerrieben schön gelb und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, mit dunkelrother Farbe in Kalilauge und mit hyacinth-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0718-0

rother Farbe in Ammoniak löslich; die weingeistige Lösung reagirt sauer und die alkalische wird durch einen Ueberschuss von reinem oder kohlensaurem Kali, die ammoniakalische durch Zinnoxydulsalze schön gelb gefärbt; es wirkt drastisch und, in die Nase gebracht, niesenerregend.

Der Farbstoff der Blüthen von *Linaria vulgaris* (davon früher *Summitates Linariae* gebräuchlich) ist ein gelber Farbstoff, Antirhinin; es ist in blassgelben Wärzchen krystallisirbar, geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und anscheinend unzersetzt flüchtig; löst sich mit gelber Farbe wenig in Wasser und fetten Oelen, leicht in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen, mit dunkelgelber Farbe in reinem und kohlensaurem Ammoniak, mit rother Farbe in den feuerbeständigen Alkalien, carminroth in Schwefelsäure, roth aber bald in Gelb übergehend in Salzsäure und Salpetersäure; die wässerige Lösung wird durch Zinnchlorür orangegelb und durch Eisensalze bräunlich gefällt.

In der Wurzel, dem Kraut und den Blüthen von *Chelidonium majus* (davon *Radix* und *Herba Chelidonii* officinell) findet sich ein gelber Farbstoff, Chelidoxanthin, der bröcklich, auch undeutlich krystallinisch, gelb, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in wässerigem Weingeist, gar nicht in Aether löslich ist; die Lösungen sind intensiv gelb, haben einen bitteren Geschmack und werden weder durch Säuren, noch durch Alkalien verändert.

Die Blätter und jungen Stengel von *Datisca cannabina* (als *Herba Datiscae cannabinae* früher gebräuchlich), *Serratula* und *Genista tinctoria* (als *Herba Serratulae* und *Summitates Genistae* gebräuchlich) haben einen dem Luteolin ähnlichen Farbstoff und dienen zur Bereitung von Schüttgelb. Mit dem Strychnin findet sich ein rothgelber und ein gelber Farbstoff, Strychnochromin und Strychnoerythrin; ersteres soll die Färbung des Strychnins durch Salpetersäure bedingen und nur durch Kohle zu entziehen sein, während letzteres nicht durch Kohle angezogen, aber bei der Fällung des Strychnins in Auflösung erhalten wird.

Ferner sind gelbe Farbstoffe enthalten in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* und *rustica* (als *Folia Nicotianae* officinell), *Cassia lanceolata*, *obovata* und *obtusata* (als *Folia Sennae* officinell), *Betula alba* (wovon sonst *Cortex* und *Folia Betulae* gebräuchlich), *Rhododendron ferrugineum* (als *Folia Rhododendri ferruginei* officinell), *Rhus radicans* (als *Folia Rhois radicantis* officinell), *Solidago canadensis*, *Medicago sativa* u. s. w., in einigen Chinarinden, in der Rinde des wilden Aepfelbaums, Birnbaums, Maulbeerbaums und Nussbaums und der italienischen Pappel und Hagebuche, in der Wurzel von *Convolvulus Batates*, *Polygala Senega* (als *Radix Senegae* officinell), *Aristolochia Serpentaria* (als *Radix Serpentariae* officinell), in den Samen von *Trigonella Foenum graecum* (als *Semen Foenugraeci* officinell), *Ligustrum vulgare*, *Triticum repens* und *arvense*, *Asparagus officinalis* etc.

Die gelben Farbstoffe der Blumenblätter, Anthoxanthin benannt, von *Arnica montana* (als *Flores Arnicae* officinell), *Chrysanthemum Leucanthemum* (früher als *Flores Bellidis majoris* gebräuchlich), *Calendula officinalis* (als *Flores Calendulae* officinell), *Narcissus Pseudonarcissus* (früher als *Flores Narcissi sylvestris* gebräuchlich), *Primula veris* (als *Flores Primulae* gebräuchlich), *Sambucus niger* (als *Flores Sambuci* officinell), *Tanacetum vulgare* (als *Flores Tanaceti* officinell), *Verbascum Thapsus* und *thapsiforme* (als *Flores Verbasci* officinell) und anderen gelbblühenden Pflanzen sind zwar für sich nicht in Wasser löslich, lassen sich aber doch ziemlich häufig durch Wasser ausziehen, lösen sich in Weingeist, Aether und Oelen und werden im trocknen Zustand von concentrirter Schwefelsäure indigblau, später purpurn, von Salzsäure erst grün und dann blau gefärbt, von Alkalien wenig verändert und von essigsaurem Bleioxyd gelblich, von Eisenchlorid olivengrün gefärbt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0719-8

Blaue Farbmaterialien.

Lackmus oder Mooslack.

Dieses Farbmaterial, auch Tournesol, *Lacca coerulea s. Musci* benannt, wird aus *Lecanora tartarea, Roccella tinctoria* und einigen anderen Flechten auf ähnliche Weise wie die Orseille gewonnen, nur dass man noch Kreide oder gebrannten Gyps und Pottasche zusetzt und die Masse, wenn sie gehörig blau ist, in kleine viereckige Stücke formt und im Schatten trocknet. Es ist veilchenblau und löst sich mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes in Wasser und wässerigem Weingeist; die violette Lösung wird nicht durch Alkalien verändert, aber durch Säuren roth gefärbt. Das farbige Wesen des Lackmus ist ursprünglich roth und durch die Gegenwart von Alkali gebläuet; es besteht aus vier verschiedenen Stoffen, nemlich: Erythroleïn ($C_{26} H_{22} O_4$), das halbflüssig, carmoisinroth und nicht in Wasser, mit Purpurfarbe in Ammoniak löslich, Erythrolitmin ($C_{26} H_{22} O_{10}$), welches körnig-krystallinisch, glanzlos, tiefroth und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, gar nicht in Ammoniak, mit blauer Farbe in den übrigen Alkalien löslich, Azolitmin ($C_{18} H_{10} NO_{10}$), das pulverig, dunkelrothbraun und wenig in Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether, mit blauer Farbe und leicht in allen Alkalien löslich, und Spaniolitmin ($C_{18} H_7 O_{16}$), das hellroth und dem Azolitmin sehr ähnlich ist.

Das Lackmus wird auch in den Apotheken mitunter zur Färbung von Flüssigkeiten benutzt, dient aber da meist nur zur Darstellung des blauen und rothen Lackmuspapiers, welches man erhält, wenn man den hellen Aufguss des Lackmus mit Wasser oder Branntwein auf Streifen von Filtrirpapier trägt oder diese durchzieht, und trocknet; für das rothe Papier wird das trockne blaue Papier durch eine verdünnte Säure gezogen und getrocknet. Die Oestreich. Pharmakopöe giebt für *Charta exploratoria coerulea* an, $^1/_2$ Unze gepulverten Lackmus mit 12 Unzen kochenden Wassers zu übergiessen, 24 Stunden stehen zu lassen und das Filtrat in zwei gleiche Theile zu theilen, von denen der eine mit soviel reiner Phosphorsäure vermischt wird, als noch ein Aufbrausen statt findet, und die dadurch roth gewordene Flüssigkeit mit der anderen Hälfte des Filtrates zu vermischen, wodurch das Ganze wieder blau wird. Durch diese theilweise Neutralisation wird das vorhandene Alkali gebunden, und die Flüssigkeit selbst gegen äusserst schwache oder verdünnte Säuren sehr empfindlich gemacht. Mit der Flüssigkeit werden Streifen von weissem Filtrirpapier gefärbt und getrocknet. Für *Charta exploratoria rubra* soll man den wässerigen Lackmusaufguss nach dem Filtriren sogleich mit so viel reiner Phosphorsäure vermischen, dass er roth erscheint, und mit der Flüssigkeit Papierstreifen färben.

Bezettenblau.

Der Rohstoff zu diesem Farbmaterial, welches wohl auch Tournesol oder, auf Linnen gefärbt, Lackmus in Läppchen genannt wird, ist ein ganz anderer als der zur Lackmusbereitung, nemlich der Same von *Crozophora tinctoria*, einer Euphorbiacee, welche im südlichen Frankreich cultivirt wird. Der nicht ganz reife Samen wird im August gesammelt, zermalmt und ausgepresst; in den Saft werden Stücke von Sackleinen getaucht, getrocknet und den Ammoniakdämpfen über Düngerhaufen ausgesetzt, dann aber diese nochmals in mit Harn vermischten Saft getaucht und getrocknet; die grüne Farbe geht dadurch in Blau über. Diese so gefärbten Linnenstücke kommen als sogenannte *Bezetta coerulea* in den Handel und sollen in Holland zur Fär-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0720-0
DFG

bung der Rinde mancher Käsearten, so wie auch zu der von Confituren und Wein benutzt werden. Diese *Bezetta coerulea* wird auch wohl mittels Lackmus nachgeahmt, ist aber dadurch zu erkennen, dass sie durch Säuren zwar auch roth, aber dann durch Alkalien nicht wieder blau, sondern grün gefärbt wird.

Auf eine analoge Weise scheint sich der mitunter in dem Saft von *Mercurialis annua* und *perennis* (davon früher *Herba Mercurialis* und *Cynocrambes* gebräuchlich) beobachtete blaue Farbstoff zu bilden, was um so wahrscheinlicher ist, als diese Pflanzengattung ebenfalls zu den Euphorbiaceen gehört. Damit ist jedoch nicht das eigentliche Indigblau zu verwechseln, was aus dem Waid oder *Isatis tinctoria* (davon früher *Herba Isatidis* gebräuchlich) auf eine der Bereitung des Indigs analoge Weise gewonnen wird.

Als blaue Farbstoffe sind noch die Pigmente der Beeren von *Vaccinium Myrtillus* (und *Sambucus nigra* (als *Baccae Myrtillorum* und *Sambuci* officinell) und der blaubeerigen Arten von *Vitis vinifera*, der Blätter von *Brassica oleracea rubra* (Blaukohl), der blaurothen Rinde von *Raphanus sativus* u. A. zu nennen, welche sich sämmtlich in Wasser lösen, durch Säuren geröthet, durch Alkalien erst grün und dann gelb gefärbt und durch den Einfluss des Lichtes gebleicht werden.

Die blauen Farbstoffe oder das Anthokyan der Blumenblätter von violettblüthigem *Vitex Agnus castus* (früher als *Flores Agni casti* gebräuchlich), *Rosmarinus officinalis* (als *Flores Rorismarini* gebräuchlich, der hochrothblüthigen *Aquilegia vulgaris* (als *Flores Aquilegiae* gebräuchlich), *Borago officinalis* (als *Flores Boraginis* officinell), *Delphinium Consolida* (als *Flores Calcatripae* gebräuchlich), *Colchicum autumnale* (als *Flores Colchici* officinell), *Centaurea Cyanus* (als *Flores Cyani* gebräuchlich), *Lavandula Spica* und *vera* (als *Flores Lavandulae* officinell), der blaublüthigen *Malva rotundifolia* (als *Flores Malvae vulgaris* officinell), *Viola adorata* (als *Flores Violarum* officinell) u. A. werden durch Säuren geröthet und durch Alkalien grün gefärbt; einige, wie z. B. *Viola odorata*, geben den Farbstoff an Wasser ab, andere nicht; Weingeist zieht ihn nicht aus.

Saftgrün.

Dieses Farbmaterial wird wegen seiner Verpackung in Blasen auch Blasengrün oder, weil es aus den Beeren von *Rhamnus catharticus* (als *Baccae Spinae cervinae* officinell) bereitet wird, Beerengrün genannt. Man stellt es aus jenen Beeren dadurch dar, dass man sie im zerquetschten und ausgepressten Zustand gähren lässt, dann ohne die Flüssigkeit von den bei der Gährung sich bildenden Klumpen (welche ebenfalls Farbstoff eingeschlossen enthalten) zu trennen, mit Alaun und Pottasche vermischt eindampft und noch feucht in Blasen packt. Wird durch Säuren roth und durch Alkalien gelb gefärbt.

Blattgrün.

In den Blättern der meisten Pflanzen findet sich eine die grüne Farbe bedingende Substanz, welche man als eine allen Arten des Blattgrüns gleichmässige hält und Chlorophyll ($C_{18}H_9NO_3$) nennt; nach neueren Untersuchungen soll es kein primäres, sondern ein secundäres Erzeugniss aus einem farblosen Chromogen, dem Leukophyll, durch den Einfluss des im Vegetationsprozess sich abscheidenden Sauerstoffes sein (s. unten). Man erhält das Chlorophyll, wenn das ätherische Extract der Blätter mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und in heissem Weingeist gelöst, das Filtrat abermals verdunstet, der Rückstand in concentrirter Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Wasser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0721-6

vermischt wird; das so erhaltene Chlorophyll ist trocken amorph, grün, bei 200° nicht schmelzbar, nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, Oelen, Salzsäure und Alkalien mit grüner Farbe löslich; mit Wasserstoff im Moment dessen Freiwerden in Berührung wird es entfärbt, an der Luft, jedoch unvollständig, wieder grün gefärbt. Das rothe Pigment der Blätter im Herbst wird durch Alkalien ebenfalls wieder grün gemacht. Fremy hat das Chlorophyll ganz neuerdings in einen blauen Körper (Phyllocyanin) und eine gelbe Substanz (Phylloxanthin) geschieden und den ersteren in einen gelben Stoff (Phylloxanthein) verwandelt, der sich wieder in Phyllocyanin umsetzen lässt.

Das Grün der Flechten, Flechtengrün oder Tallochlor genannt, ist in Salzsäure nicht auflöslich. Das Holzgrün, auch Xylochlorsäure (C_{30} H_{10} O_{10}, 16 HO) genannt, welches sich an abgestorbenem Holz häufig zeigt, ist nicht in Wasser, Weingeist und Aether, auch nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in Alkalien löslich, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird; es scheint sich den sauren Humuskörpern anzuschliessen.

Rindenbraun.

Werden die Baumrinden mit Aether erschöpft und dann mit Weingeist extrahirt, so scheidet sich beim allmäligen Vermischen des heissen weingeistigen Auszuges mit Wasser das Rindenbraun oder Phobaphen (C_{20} H_8 O_8, HO) als eine braune, harzähnliche, nicht in Aether und Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien lösliche Masse aus.

Schwarzer Farbstoff.

Ist nur von animalischer Abstammung bekannt, und zwar auf der Choroidea des Auges, desshalb auch Augenschwarz benannt, und in den Bronchialdrüsen, in den Lungen und in pathologischen Producten; nicht in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Essigsäure, aber in Kalilauge löslich, nicht schmelzbar und sehr aschenreich; scheint mit dem Melaïn in der Tinte der *Sepia officinalis* (davon *Os Sepiae* officinell) identisch zu sein.

3. Fettstoffe.

Nicht verseifbare Fettstoffe.

Ambrin . C_{33} H_{32} O.

Ist ein Bestandtheil der grauen Ambra (als *Ambra grisea* officinell), welche als den Gallenstein oder ein anderes krankhaftes Product des Pottwalles (*Physeter macrocephalus*) betrachtet wird. Lässt sich durch siedendem Weingeist ausziehen und krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, stern- oder warzenförmig gruppirten Nadeln, ist geruchlos, bei 37° schmelzbar, nicht flüchtig und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, auch in Oelen löslich und wird durch ätzende Alkalien nicht verändert und durch Digestion mit Salpetersäure in Ambrinsäure verwandelt, die krystallisirbar und stickstoffhaltig ist.

Castorin.

Findet sich in dem Bibergeil (als *Castoreum sibiricum* und *canadense* officinell), welches ein naturgemässes Absonderungsproduct in den Beuteln von *Castor Fiber* ist; wird aus dem weingeistigen Auszug beim Verdampfen nach

Abscheidung des Fettes unrein erhalten und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Nadeln, schmilzt bei 100° und erstarrt zu einer durchsichtigen, zerreiblichen Masse, löst sich sehr leicht in Aether, noch leichter in Weingeist, ohne Zersetzung in siedender Schwefelsäure, und wird durch Alkalien nicht verändert und von Salpetersäure in Castorinsäure verwandelt, die krystallisirbar und stickstoffhaltig ist.

Cholesterin . $O_{28} H_{24} O, HO$.

Findet sich in der Galle und in Gallensteinen, aber auch im Gehirn und Blut, überhaupt in den meisten thierischen Flüssigkeiten, und wird am leichtesten aus den Gallensteinen durch siedenden Weingeist extrahirt; beim Erkalten der weingeistigen Lösung krystallisirt es in grossen, perlmutterglänzenden Schuppen, ist bei 145° schmelzbar und erstarrt schon bei 135° krystallinisch, ist im luftleeren Raum bei 360° flüchtig, mit russender Flamme brennbar, sehr leicht in Weingeist, in Aether, nicht in Wasser löslich und wird selbst in der Siedhitze nicht durch Alkalien zersetzt. Bei der trocknen Destillation giebt es Kohle und ein angenehm nach Geranium riechendes, öliges Destillat; durch Chlor und Brom werden ihm Wasserstoffantheile entzogen und durch Chlor und Brom ersetzt; durch Salpetersäure wird es in die krystallisirbare, auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Cholsäuren entstehende Cholesterinsäure ($C_8 H_4 O_4$), durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° unter Wasserverlust in erdiges a Cholesterilin ($C_{32} H_{26}$), krystallisirbares b Cholesterilin ($C_{22} H_{18}$) und harziges c Cholesterilin ($C_{27} H_{22}$) und durch Behandlung mit concentrirter Phosphorsäure in zwei isomere Cholesterale ($C_{29} H_{24}$) verwandelt.

Verseifbare Fettstoffe.

Die näheren Bestandtheile der Fettarten.

Allgemeine nähere Bestandtheile.

Stearin.

Dieses macht den Hauptbestandtheil der sogen. Talgarten aus, findet sich aber auch in fetten Oelen und lässt sich aus Hammeltalg dadurch gewinnen, dass man ihn im geschmolzenen Zustand mit der zehnfachen Menge Aethers vermischt erkalten lässt, den Brei auspresst und mit Aether wäscht. Das Stearin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, weichen, nicht fettig anzufühlenden Blättchen, ist bei 62° schmelzbar, erstarrt zu einer nicht krystallinischen zerreiblichen Masse und ist leicht in wasserfreiem Weingeist und siedendem Aether, aber nur in 225 Theilen kalten Aethers löslich; es giebt bei der Verseifung Stearinsäure und Glycerin, bei der trocknen Destillation Acroleïn, Margarinsäure, Stearinsäure und Kohlenwasserstoffe, bei der Behandlung mit Schwefelsäure unter Abscheidung von Stearinsäure Glycerinschwefelsäure und bei der Einwirkung von Salpetersäure Margarinsäure, Korksäure und Bernsteinsäure.

Margarin.

Findet sich vorzüglich im Menschenfett und Olivenöl und wird bei niedriger Temperatur durch Pressen vom Elaïn befreit. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es in feinen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei 48°, erstarrt zu einer weissen amorphen Masse, löst sich wenig

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0723-7

in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether und giebt bei der Verseifung Margarinsäure und Glycerin.

Elaïn oder Oleïn.

Macht den Hauptbestandtheil der fetten Oele aus, kommt aber auch bis in die härtesten Talgarten vor und bleibt beim Lösen der fetten Körper in siedendem Weingeist auch beim Erkalten gelöst. Man isolirt es auf die Weise, dass man bei sehr niedriger Temperatur die starren Fette zwischen Filtrirpapier presst und letzteres dann in Wasser kocht. Es ist ölig, nur bei sehr niedriger Temperatur fest, farb-, geruch- und geschmacklos und in Weingeist, Aether und Oelen löslich, sowie ein Lösungsmittel für Stearin, Margarin, Benzoësäure und die meisten übrigen flüchtigen Säuren. Es wird an der Luft dicklich und ranzig, giebt bei der Verseifung Glycerin und Elaïnsäure, bei der trocknen Destillation die Zersetzungsproducte der Elaïnsäure und des Glycerins, bei der Einwirkung von Schwefelsäure Elaïnsäure und Glycerinschwefelsäure, bei der Einwirkung von Salpetersäure Elaidinsäure, Pimelinsäure, Lipinsäure, Adipinsäure und Azelaïnsäure nebst Korksäure und bei der Einwirkung von Superoxyden Elaïnsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Das Elaïn der schmierig bleibenden Oele wird durch die Einwirkung von Salpetrigsäure in Elaidin verwandelt; dieses ist blendend weiss, undeutlich krystallinisch, bei 32 bis 36° schmelzbar, wenig in siedendem Weingeist, leicht in Aether löslich, giebt bei der trocknen Destillation Acroleïn, Elaidinsäure, Fettsäure und brennbare Gasarten und zerfällt bei der Verseifung in Elaidinsäure und Glycerin. Das Elaïn des Ricinusöles, eines an der Luft austrocknenden Oeles, wird hingegen durch die Einwirkung von Salpetrigsäure in Palmin verwandelt; dieses ist in weissen, kleinen Körnern krystallisirbar, bei 62° schmelzbar, erstarrt zu einer unkrystallinischen harzähnlichen Masse, verbreitet beim Kochen mit Wasser einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch, ist leicht in Weingeist und Aether löslich und zerfällt bei der Verseifung in Glycerin und krystallisirbare Palminsäure ($C_{34} H_{32} O_5$, HO).

Besondere nähere Bestandtheile.

Butyrin.

Findet sich in der Kuhbutter neben Elaïn und Margarin, ist dünnölig, farblos oder gelblich, bei 0° fest, vom Geruch der erhitzen Butter und leicht in Weingeist löslich, wird an der Luft ranzig und giebt bei der Verseifung Glycerin und Buttersäure (lässt sich künstlich darstellen, was bis jetzt mit dem Stearin, Margarin und Elaïn nicht gelungen ist).

Hircin.

Macht neben Elaïn den flüssigen Theil des Hammel- und Bockstalgs aus, ist leichter in Weingeist löslich, als das Elaïn, und giebt bei der Verseifung Hircinsäure und Glycerin.

Myristin.

Ist der Hauptbestandtheil des Muskatfettes und krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 31°, löst sich sehr leicht in warmem Aether, weniger leicht in wasserfreiem Weingeist, giebt bei der trocknen Destillation Acroleïn und zerfällt bei der Verseifung in Glycerin und Myristinsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0724-3
DFG

Palmitin.

Findet sich im Palmöl und krystallisirt in glänzend weissen, sehr feinen Nadeln, schmilzt bei 48°, erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen unkrystallinischen Masse, löst sich wenig in Weingeist, sehr leicht in warmem Aether und giebt bei der Verseifung Glycerin und Palmitinsäure.

Bassiin oder Kokkelstearin.

Ist der nähere Bestandtheil der Galambutter (s. unten) und des Fettes der Früchte von *Anamirta Coccolus* (als *Semen Cocculi* gebräuchlich) und weiss, nicht krystallisirbar, bei 35° schmelzbar, schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich und giebt bei der Erhitzung Acroleïn, bei der Verseifung Bassiinsäure und Glycerin.

Laurin oder Pichurimstearin.

Der nähere Bestandtheil des Lorbeeröles und des Fettes in den Bohnen von *Nectandra Pichury major* und *minor* (als *Fabae s. Semen Pichurim major.* und *minor.* officinell); krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist seidenglänzend, bei 44° schmelzbar und wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und in Aether löslich und giebt bei der trocknen Destillation Acroleïn und bei der Verseifung Laurinsäure und Glycerin.

Phocänin.

Ist im Delphinfett enthalten, sehr flüssig, leicht in Weingeist löslich und wird leicht ranzig und scheint identisch mit dem künstlich dargestellten baldriansauren Glycerin (Valerin) zu sein. Im Oel von *Evonymus europaeus* findet sich benzoësaures und essigsaures Glycerin (Benzoicin und Acetin); letzteres ist in Wasser löslich, riecht wie Essigäther und schmeckt süsslich aromatisch.

Die Fettarten im Besonderen.

a. Die fetten Oele.

α. An der Luft eintrocknende fette Oele.

Die Oele dieser Art sind sämmtlich vegetabilischen Ursprungs, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und werden meist erst unter — 15° fest, erstarren nur sehr langsam mit $^1/_8$ rauchender Salpetersäure, enthalten mehr Stearin als Margarin, und geben mit den Alkalien weiche Seifen.

Leinöl. *Oleum Lini. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Wird im Grossen aus den Samen von *Linum usitatissimum* (als *Semen Lini* officinell) gewonnen und nach der Oestr. Pharmakopöe in den Laboratorien wie Mandelöl bereitet, und ist von bräunlich gelber Farbe, 0,93 bis 0,94 spec. Gewicht und eigenthümlichem unangenehmem Geruch und Geschmack, wird bei

— 27° fest und löst sich in 40 Theilen kalten und 5 Theilen heissen Weingeists und 2 Theilen Aethers.

Mohnöl. *Oleum Papaveris. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Wird ebenfalls im Grossen aus dem Samen von *Papaver somniferum* (als *Semen Papaveris* officinell) gewonnen und ist hellgelb, von 0,924 spec. Gewicht und mildem Geschmack, hat keinen Geruch, erstarrt bei — 19° und löst sich in 25 Theilen kalten und 6 Theilen heissen Weingeists.

Wallnussöl. *Oleum Juglandis nucum. Pharm. austr.*

Dieses Oel soll in den pharmaceutischen Laboratorien wie das Mandelöl aus nicht alten Nusskernen bereitet werden; es ist frisch grüngelb, im Alter rein gelb, von mildem Geschmack und ohne Geruch, erstarrt bei — 27° und ist wenig in Weingeist löslich.

Crotonöl. *Oleum Crotonis. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses Oel wird aus den entschälten Samen von *Croton Tiglium* (als *Grana Tiglii* oder *Semen Crotonis Tigliae* officinell) nach der Oestr. Pharmakopöe wie das Mandelöl bereitet, während die Preuss. Pharmakopöe die Verwendung der Handelswaare gestattet; es ist von hellgelber bis gelbbrauner Farbe, hat einen jalapenharzähnlichen Geruch und einen brennenden scharfen Geschmack, erregt im Hals Entzündung, wirkt heftig abführend (selbst nur auf den Unterleib eingerieben) und löst sich leicht in Weingeist, noch leichter in Aether; es muss mit Vorsicht aufbewahrt werden.

Ricinusöl. *Oleum Ricini. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Wird aus den entschälten Samen von *Ricinus communis* (als *Semen Ricini* officinell) nach der Oestr. Pharmakopöe wie das Mandelöl bereitet; die Preuss. Pharmakopöe führt nur die Handelswaare auf. Es ist farblos oder schwach gelblich, sehr dickflüssig, ohne Geruch und von etwas scharfem Geschmack, von 0,96 bis 0,97 spec. Gewicht und erst bei — 18° als eine weissgelbe durchsichtige Masse fest, wird leicht ranzig, wirkt abführend und löst sich sehr leicht in Weingeist und Aether.

Hanföl, aus den Samen von *Cannabis sativa* (als *Semen Cannabis* officinell), ist grüngelb, von unangenehmem hanfartigem Geruch und mildem Geschmack, erstarrt bei — 27° und ist in 30 Theilen kalten, in jedem Verhältniss siedenden Weingeists löslich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0726-4

Leindotteröl, aus den Samen von *Camelina sativa* (früher als *Semen*, auch *Herba Camelinae* gebräuchlich), ist hellgelb, ohne Geruch und von bitterlichem Geschmack, wird bei — 10° fest.

Kürbisöl, aus den Samen von *Cucurbita Pepo* (früher als *Semen Cucurbitae* gebräuchlich), ist hellgelb, ohne Geruch und Geschmack, wird bei 15° fest.

Traubenkernöl, aus den Samen von *Vitis vinifera*, ist frisch graulich gelb, im Alter rein gelb, ohne Geruch und von mildem Geschmack, wird bei — 16° fest und löst sich wenig in Weingeist.

Nachtviolenöl, aus den Samen von *Hesperis matronalis* (früher als *Semen Hesperidis* gebräuchlich), ist grünlich, bald bräunlich, ohne Geruch und von bitterlichem Geschmack, erstarrt noch nicht bei — 25° und löst sich wenig in Weingeist.

Tabacksöl, aus den Samen von *Nicotiana Tabacum* und *rustica*, ist grünlichgelb, ohne Geruch und von mildem Geschmack und wird bei — 25° fest.

Wauöl, aus den Samen von *Reseda Luteola*, ist dunkel grün, von widerlichem Geruch und bitterlichem Geschmack; wird erst unter — 15° fest.

Gartenkressenöl, aus den Samen von *Lepidium sativum* (früher als *Semen Nasturtii hortensis* gebräuchlich), ist bräunlich gelb, von unangenehmem Geruch und Geschmack und wird bei — 15° fest.

Tollkirschenöl, aus den Samen von *Atropa Belladonna*, ist goldgelb, ohne Geruch und von mildem Geschmack und erstarrt bei — 27,5°.

Sonnenblumenöl, aus den Samen von *Helianthus annuus*, ist hellgelb, von angenehmem Geruch und mildem Geschmack und wird bei — 19° fest.

Rothtannenöl, aus den Samen von *Pinus Abies* und *picea*, ist hell bis goldgelb, riecht etwas nach Terpentin, schmeckt harzig und wird bei — 27° fest.

Fichtenöl, aus den Samen von *Pinus sylvestris*, wird erst bei — 30° fest.

Baumwollenöl, aus den Samen von *Gossypium herbaceum* und anderer Arten (früher als *Semen Bombacis* gebräuchlich), ist hellgelb, ohne Geruch und Geschmack.

β. An der Luft schmierig bleibende fette Oele.

Die Oele dieser Art sind theils vegetabilischen, theils animalischen Ursprungs; sie erstarren weit leichter bei niedriger Temperatur, oder bei der Einwirkung von Salpetrigsäure, als die eintrocknenden Oele.

Mandelöl. *Oleum Amygdalarum. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses Oel soll stets in den pharmaceutischen Laboratorien bereitet werden, indem man die vom Staub und Bruchstücken gereinigten Mandeln zu einem gröblichen Pulver zerstösst, dieses in Säcke von Leinwand oder Papier einschlägt und bei nur nach und nach gesteigertem Druck der Presse zwischen Eisenplatten auspresst. Die Oestreich. Pharmakopöe gestattet nur süsse Mandeln, dagegen lässt die Preuss. Pharmakopöe die Wahl zwischen süssen und bitteren Mandeln, was auch beim Pressen in gewöhnlicher Temperatur ganz ohne Einfluss ist; ausserdem verordnet die letztere noch im Interesse des Apothekers eine zweite Pressung, weil bei der ersten in Folge der Ungleichheit des Druckes auf den Oelkuchen noch so viel Oel zurückbleibt, dass eine zweite Pressung lohnend wird, besonders ist bei der ersten Pressung der peripherische Rand des Kuchens noch reich an Oel und er muss, so wie der

Kuchen aus der Presse kommt, sogleich abgeschnitten werden, damit sich das Oel nicht nach den übrigen Theilen einziehen kann, und ist der nächsten Pressung zuzusetzen. Zum Pressen eignen sich am besten aus Apothekerbindfaden gestrickte Beutel, die ungemein dauerhaft sind und sich, wenn sie nach dem Gebrauch mit Sodalauge und Wasser gewaschen und getrocknet werden, Jahre hindurch benutzen lassen. — Das gewonnene Mandelöl wird einige Zeit hingestellt und dann filtrirt; die Aufbewahrung desselben geschieht in kleinen, jedesmal durch Natronlauge und Wasser gereinigten, aber vollkommen trocknen Gläsern, welche verschlossen sein müssen.

Das Mandelöl ist hellgelb, im Alter fast farblos, ziemlich dünnflüssig, ohne Geruch, von angenehmem Geschmack und 0,917 bis 0,920 spec. Gewicht, erstarrt bei — 25°, löst sich in 25 Theilen kalten und 6 Theilen heissen Weingeists, in jedem Verhältniss in Aether, und wird leicht ranzig; ein solches ist aber durchaus unbrauchbar für medicinische Zwecke, da es gerade das Gegentheil von dem, was erzielt werden soll, bewirkt.

Olivenöl oder **Baumöl.** *Oleum Olivarum. Ph. austr.* u. *boruss.*

Dieses Oel findet sich in der ölig-fleischigen Aussenschicht der Früchte von *Olea europaea* und wird in den südeuropäischen Ländern theils durch freiwilliges Ausfliessen (Jungfernöl), theils durch kaltes oder warmes Pressen (Provençer Oel und Baumöl), theils auch aus den Presskuchen durch Auskochen mit Wasser (Seifenöl) gewonnen. Das Provençer Oel, das für den innerlichen Gebrauch stets verwendet werden muss, ist gelb oder fast farblos, klar, geruch- und geschmacklos oder beinahe geruchlos und von mildem Geschmack; das Bauöl hingegen, das für Pflaster und Salben verwendet werden darf, ist grünlich, von etwas ranzigem Geruch und scharfem Geschmack. Beide Oele erstarren mehr oder minder vollständig schon bei gelinder Frostkälte, werden leicht ranzig, lösen sich sehr wenig in Weingeist, in der dreifachen Menge Aethers und werden durch $^1/_{12}$ rauchender Salpetersäure bläulichgrün und unter allen Oelen am schnellsten hart.

Bilsensamenöl. *Oleum Hyoscyami seminum. Pharm. austr.*

Dieses Oel soll nach der Oestr. Pharmakopöe aus den zerquetschten und mit Wasserdämpfen geschwängerten Samen von *Hyoscyamus niger* (als *Semen Hyoscyami* officinell) wie das Mandelöl bereitet werden.

Buchnussöl, aus den Nusskernen von *Fagus sylvatica* (früher als *Nuces Fagi* gebräuchlich), ist hellgelb, etwas dickflüssig, ohne Geruch, von mildem Geschmack und wenig in Weingeist löslich; wird bei — 17,5° fest und durch rauchende Salpetersäure rosenroth gefärbt.

Haselnussöl, aus den Samen von *Corylus avellana* (früher als *Nuces Avellanae* gebräuchlich), ist hellgelb, klar, ohne Geruch, von mildem ange-

nehmem Geschmack und schwierig in Weingeist löslich; wird bei — 19° fest und durch rauchende Salpetersäure bräunlich grün gefärbt.

Erdnussöl, aus den Wurzelknollen oder vielmehr den unterirdischen Früchten von *Arachis hypogaea* (als *Glandes terrestres* früher gebräuchlich), ist fast farb- und geruchlos, sehr wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich und wird bei — 3 bis 4° fest.

Erdmandelöl, aus der Wurzel von *Cyperus esculentus* (früher als *Radix Cyperi esculenti* officinell), ist dem Haselnussöl ähnlich, aber von schwachem campherartigem Geruch, setzt leicht Stearin ab und löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether.

Saffloröl, aus den Samen von *Carthamus tinctorius* (früher als *Semen Carthami* gebräuchlich), ist blassgelb.

Sesamöl, aus den Früchten von *Sesamum orientale* (früher als *Semen Sesami* gebräuchlich), ist frisch von scharfem, alt von mildem Geschmack.

Kohlrapsöl, aus den Samen von *Brassica campestris oleifera*, ist frisch bräunlich gelb, fast geruch- und geschmacklos und wird unter — 6° fest.

Winterrapsöl, aus den Samen von *Brassica Napus oleifera*, ist dem vorigen ähnlich, erstarrt aber schon bei — 4°; Sommerrapsöl, aus den Samen von *Brassica praecox*, ist etwas dunkler und wird erst bei — 10° fest; Kohlrübenöl, aus den Samen von *Brassica Napobrassica*, verhält sich wie Winterrapsöl; Wasserrübenöl, aus den Samen von *Brassica Rapa*, den vorigen ähnlich, wird aber bei — 7,5° fest.

Weisssenföl, aus den Samen von *Sinapis alba* (als *Semen Erucae* officinell), ist goldgelb, von besonderem, etwas scharfem und anhaltendem Geschmack und wird erst unter — 16° fest; Schwarzsenföl, aus den Samen von *Sinapis nigra* (als *Semen Sinapis* officinell), ist bräunlich gelb, von schwachem Senfgeruch und mildem Geschmack und wird bei — 17,5° fest.

Oelrettigöl, aus den Samen von *Raphanus sativus oleiferus* (früher als *Semen Raphani* officinell), ist bräunlich gelb, von scharfem Geruch und mildem Geschmack und wird unter — 16° fest.

Pflaumenöl, aus den Samen von *Prunus domestica*, ist gelbbraun, klar, von angenehmem, etwas mandelartigem Geruch und Geschmack und wird bei — 9° fest.

Kirschöl, aus den Samen von *Prunus Cerasus* (als *Nuclei Cerasorum* officinell), ist hellgelb und von mildem Geschmack und wird erst bei — 28° starr. Das Aepfelkernöl ist ihm sehr ähnlich.

Spindelbaumöl, aus den Samen von *Evonymus europaeus* (als *Semen Evonymi* gebräuchlich), ist rothbraun, klar, von widrigem Geruch und Geschmack, besteht aus benzoësaurem und essigsaurem Glycerin (vgl. S. 713) und wirkt sehr auf den Stuhlgang.

Hanfnesselöl, in den Samen von *Galeopsis grandiflora*, ist dem Haselnussöl ähnlich und von sehr süssem Geschmack; Hartriegelöl, aus den Samen von *Cornus sanguinea*, ist hellgrün, dick, geruchlos und von nicht unangenehmem Geschmack.

Behenöl, aus den Samen von *Moringa pterogosperma* (als *Nuces Behen* oder *Glandes unguentariae* früher gebräuchlich), ist geruch- und geschmacklos, scheidet sich mit der Zeit in ein festes und ein flüssig bleibendes Fett und wurde früher als gelindes Purgirmittel (*Oleum Behen*) und wird auch jetzt noch zu Pomaden, Haarölen u. dgl. benutzt.

Eieröl. *Oleum Ovorum. Pharm. austr.*

Man erhält dieses Oel nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise, dass man eine beliebige Zahl Dotter von Hühnereiern in einen zinnernen Kessel über dem Dampfbad unter fortwährendem Umrühren so lang erhitzt, bis eine

Probe zwischen den Fingern gedrückt Oeltropfen ausgiebt, worauf man die pulverige Masse in einem Linnensack zwischen erwärmten eisernen Platten mit nach und nach gesteigertem Druck stark auspresst und das filtrirte Oel in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man kann auch die ganzen Eier hart kochen und das erkaltete Dotter zerrieben in der angegebenen Weise erwärmen u. s. w.

Es ist dickflüssig, röthlich gelb, von eigenthümlichem Geruch und fast geschmacklos und wird leicht ranzig.

Leberthran. *Oleum Jecoris Aselli. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses Oel stammt aus der Leber von *Gadus Morrhua*, *Gadus Collaria* und einigen anderen Arten und wird theils durch freiwilliges Ausschwitzen, theils durch Ausbraten gewonnen und ersteres als *Oleum Jecoris Aselli flavum* oder blanker Leberthran und letzteres als *Oleum Jecoris Aselli fuscum* oder brauner Leberthran unterschieden in den Handel gebracht; die Oestreich. Pharmakopöe führt beide Arten, die Preuss. hingegen nur eine und der Beschreibung nach die erste Art auf. Der blanke Leberthran ist gelblich oder goldfarbig, dickflüssig, durchsichtig, von 0,920 spec. Gewicht, schwachem fischähnlichem Geruch und süsslichem, fettigem, seefischartigem Geschmack, schwach sauer und wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, in allen Verhältnissen in Aether löslich und setzt bei + 16° festes Fett ab. Der braune Leberthran ist dick, syrupartig, schmutzig kastanienbraun, bei durchfallendem Licht blaugrünlich, von 0,928 spec. Gewicht, widrigem thierischem Geruch und widrigem, herbem, scharfem und brenzlichem Geschmack, reagirt stark sauer, scheidet bei + 12,5 noch kein festes Fett ab und verhält sich gegen Weingeist und Aether, wie der blanke Leberthran. Der Leberthran unterscheidet sich von anderen verseifbaren Fetten dadurch, dass er bei der Verseifung kein Glycerin, sondern Propyloxyd ($C_6 H_7 O$) giebt und dass er stets etwas Iod, so wie auch in manchen Sorten Spuren von Brom enthält.

Fischthran. *Axungia piscium.*

Dieses Oel wird aus dem Speck der Wallfische, Hayfische, Pottfische, Seehunde, Delphine, auch aus Heringen gewonnen und ist je nach der Abstammung und der Art seiner Gewinnung mehr oder weniger flüssig, durchsichtig bis undurchsichtig, hellgelb bis dunkelbraun, von mehr oder minder starkem, oft sehr widrigem Geruch und Geschmack und saurer Reaction und in siedendem Weingeist und in Aether löslich. Einige Thranarten enthalten Phocänin (s. S. 713) und mögen wohl bei der Verseifung ebenfalls Propyloxyd geben.

Klauenfett, aus Rinds- und Hammelfüssen, ist nach dem Filtriren hellgelb, flüssig, geruch- und geschmacklos und erst bei starker Kälte fest.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0730-5

Ferner sind als thierische fette Oele zu erwähnen das von *Salmo Thymalus* (früher als *Oleum* oder *Axungia Aschiae* gebräuchlich), und von *Vipera Berus* (sonst als *Axungia Viperarum* gebräuchlich).

b. Fette und Butterarten.

Lorbeerfett. *Oleum Lauri s. laurinum. Ph. austr.* u. *boruss.*

Das Lorbeerfett oder Lorbeeröl wird aus den Früchten von *Laurus nobilis* (als *Baccae*, auch *Folia Lauri* officinell) in den südeuropäischen Ländern durch Einweichen mit Wasserdampf und Pressen gewonnen. Es ist hellgrün, butterartig, körnig, wegen eines Gehaltes an ätherischem Oel von starkem Lorbeergeruch und von fettigem, bitterem, aromatischem Geschmack, schon bei der Wärme der Hand schmelzbar und wenig in kaltem Weingeist, an den es Farbstoff und ätherisches Oel abgiebt, mehr in heissem Weingeist, leicht in Aether und ätherischen Oelen löslich und enthält einen besonderen Fettstoff, Laurin (s. S. 713).

Es kommt häufig ein Kunstproduct entweder aus mit Lorbeeren geschmolzener Butter und einem grün gefärbten Fett (durch Sadebaum gefärbt) mit einigen Tropfen Melissenöl und Wachholderbeerenöl oder aus Butter, Sadebaumblättern und Bergmelissenöl (*Oleum Calaminthae*) verfertigt im Handel, welches an dem Mangel der körnigen Beschaffenheit und daran erkannt wird, dass es durch Schütteln mit der 5- bis 6fachen Menge kalten starken Weingeists wenig am Gewicht verliert und nach stattgefundener Verseifung bei der Destillation mit Schwefelsäure (und Weingeist) Buttersäure (oder Butteräther) giebt.

Muskatnussöl. *Oleum Nucistae expressum. Ph. austr.* u. *boruss.*

Dieses Oel, gewöhnlich Muskatbalsam oder *Balsamum Nucistae* genannt, wird aus den Samen und wohl auch aus den Samenhüllen von *Myristica moschata* (erstere als *Semen Nucistae* oder *Nuces moschatae*, letztere als *Macis* oder *Putamen nucis moschatae* gebräuchlich) in Ostindien durch Auspressen gewonnen. Es ist butter- bis talgartig, rothgelb, heller und dunkler gestreift, von angenehm starkem Geruch und Geschmack nach Muskatnuss und ist nur theilweise in kaltem Weingeist und Aether (welche das ätherische Oel und ein butterartiges gelbes Fett lösen, und einen weissen talgartigen, aber noch riechenden Körper, Myristin, hinterlassen), vollständig in der 4fachen Menge siedenden Weingeists und Aethers löslich; es ist in der Wärme leicht schmelz- und filtrirbar und dadurch nöthigen Falles zu reinigen.

Kunstproducte aus durch Orlean gefärbten Fetten und Muskatnusspulver sind nicht in der angegebenen Menge siedenden Weingeists löslich.

Cocosnussbutter.

Wird aus den Samenkernen von *Cocos nucifera* und *butyracea* und anderen Palmenarten gewonnen, ist weiss, von der Consistenz des Schweine-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0731-1

fettes, über 20° flüssig und bei 18° wieder fest, von mildem und süsslichem Geschmack, ziemlich leicht in siedendem Weingeist löslich und schwierig mit Kali verseifbar; enthält einen besonderen Fettstoff, das Cocin, das nur in seiner Säure untersucht ist.

Palmöl.

Wird hauptsächlich aus den äusseren Fruchttheilen von *Elais guianensis* gewonnen, ist pomeranzengelb, im Alter heller, von veilchenartigem, mit dem Alter verschwindendem Geruch, bei 29° schmelzbar und leicht in siedendem Weingeist, in jedem Verhältniss in Aether löslich; enthält einen besonderen Fettstoff, das Palmitin.

Galambutter und Bambucbutter.

Wird aus den Samen von *Bassia butyracea*, *longifolia* und *latifolia* gewonnen, ist röthlichweiss, von schmieriger und etwas körniger Consistenz, leicht schmelzbar, über 20° wieder fest, vom Geschmack des Cacaotalges und wenig in heissem Weingeist löslich; enthält einen besonderen Fettstoff, Bassiin, der auch in dem Kokkelsfett enthalten ist.

Carapabutter.

Wird aus den Samenkernen von *Carapa guianensis* erhalten, ist hellgelb, bei 18° in einen flüssigen und einen festen Theil scheidbar, von bitterem Geschmack und wenig in siedendem Weingeist, sehr leicht in Aether löslich.

Pineytalg oder Malabrischer Talg.

Wird aus den Früchten von *Vateria indica* (welche Pflanze auch eine Sorte Ostindischen Copals giebt) gewonnen, ist weissgelb, ziemlich fest, wachsartig anzufühlen, ohne Geschmack, von schwachem, etwas gewürzhaftem Geruch, bei 36,5° schmelzbar und in Weingeist nur unvollständig löslich.

Cacaobutter. *Butyrum s. Oleum Cacao. Ph. austr.* u. *boruss.*

Dieses fette Oel soll in den Apotheken aus den Samen von *Theobroma Cacao* und anderer Arten (als *Semen, Fabae s. Nuces Cacao* gebräuchlich) auf die Weise dargestellt werden, dass man jene nach dem gelinden Rösten und dem Entschälen in einem erwärmten eisernen Mörser oder in dem erwärmten Chocoladenkessel zerreibt, durch ein feines Speciessieb schlägt und das gröbliche Pulver in einem Sack von Linnen oder in Druckpapier eingeschlagen zwischen bis zum Siedpunkt des Wassers erwärmten eisernen Platten in der Presse einem nur nach und nach zu steigernden Druck aussetzt und das ausgepresste Fett geschmolzen durch Papier (am zweckmässigsten in dem Opodeldoctrichter) filtrirt; es muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Es ist weiss oder blassgelb, härter als Hammeltalg, von 0,91 spec. Gewicht, mildem Geschmack und schwachem Geruch, bei 50° schmelzbar und erst bei 21° wieder fest, löst sich wenig in heissem Weingeist, leicht in Aether und Terpentinöl, und wird nicht leicht ranzig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0732-7

Kuhbutter, Butter. *Butyrum recens. Pharm. austr.*

Die Butter wird bekanntlich aus dem Rahm der Kuhmilch durch heftige und anhaltende Bewegung (Buttern) abgeschieden und stellt nach dem gehörigen Auskneten mit Wasser eine weisse oder gelbliche, mehr oder minder feste, eigenthümlich riechende und milde schmeckende, schwach sauer reagirende Fettmasse dar, die in 30 Theilen siedenden Weingeists löslich ist. Für den Arzneigebrauch muss sie stets frisch und frei von Käse, Salz und zugesetzten Farbstoffen sein.

Schweinefett. *Axungia porcina, Adeps suillus. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Das Schweinefett für den pharmaceutischen Bedarf wird aus dem innerhalb der Rippen sitzenden sog. Schmeer und dem Lendenfett gewonnen, da die äussere Fetthülle des Schweins ein leichter schmelzbares Fett giebt, was für den Sommer zu weiche Salben geben würde.

Der Schmeer wird möglichst frisch und durchaus ungesalzen verwendet und von den darauf haftenden rohen und fleischigen Theilen und Häuten befreit und dann in kleine Würfel zerschnitten, die fürerst mit Wasser abgewaschen, in einem zinnernen oder verzinnten Kessel bei sehr mässigem Kohlenfeuer unter Umrühren erhitzt werden, bis der geschmolzene Theil nicht mehr weiss und milchartig, sondern vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Man lässt nun das geschmolzene Fett durch dichte Leinwand nach dem (nöthigen Falles erwärmten) Vorrathsgefäss laufen und rührt es hier gelinde so lange um, bis es wieder weiss und undurchsichtig erscheint, worauf man es vollständig erkalten lässt und verschliesst. Die zurückgebliebenen sogenannten Krieben werden in den Kessel zurückgebracht, nochmals etwas stärker erhitzt und in Leinwand eingeschlagen zwischen erwärmten Platten ausgepresst, wobei man ein etwas farbiges und riechendes Fett erhält, das zur Bereitung farbiger Pflaster und Salben verwendet werden kann.

Das reine Schweinefett ist weiss und schwach griesslich, zeigt sich unter der Loupe kleinkörnig-krystallinisch, hat einen schwachen, besonders beim Schmelzen hervortretenden Geruch und einen milden fettigen Geschmack, ist von 0,938 spec. Gewicht, schmilzt bei 30° zu einer öligen durchsichtigen Flüssigkeit und löst sich in starkem Weingeist; wird leicht ranzig.

Rindsmarkfett. *Medulla Ossium praeparata. Pharm. austr.*

Wird aus frischem Rindsmark durch gelindes Erwärmen ausgeschmolzen und ausgepresst; es ist blendend- bis gelblichweiss, ziemlich hart und brüchig, von fadem Geruch und Geschmack und bei 45° schmelzbar.

Hammeltalg. *Sebum ovillum. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Wird aus den Fettzellen der Nieren und der Netzhaut des Schafes wie das Schweinefett gewonnen und ist weiss, sehr hart, frisch ohne Geruch und bei 37 bis 38° schmelzbar, wird im Alter gelblich, von ranzigem widerlichem Geruch und sauer, löst sich in 44 Theilen siedenden Weingeists von 0,821 spec. Gewicht und enthält viel Stearin, wenig Margarin und Elaïn. Der Hirschtalg, *Sebum cervinum*, ist ihm ähnlich, aber reicher an Margarin; der Bockstalg, *Sebum hircinum*, zeichnet sich durch den widerlichen Bocksgeruch und den Gehalt von Hircin aus; der Rindstalg, *Sevum bovinum*, ist blassgelb, minder hart als Hammeltalg, brüchig, durchscheinend, bei 37° schmelzbar, von schwachem Geruch und in 40 Theilen kochenden Weingeists löslich.

Von den thierischen Fettarten waren früherhin noch im Gebrauch: Entenfett, *Axungia Anatis*, ist farblos, körnig und bei 25° schmelzbar; Gänsefett, *Axungia Anseris*, ist farblos oder schwach gelblich, körnig, butterartig, bei 28° schmelzbar und von angenehmem Geruch und Geschmack; Hundefett, *Axungia Canis*, ist bräunlich weiss, körnig, bei 38° schmelzbar und von schwachem Geruch und Geschmack; Biberfett, *Axungia Castorei*, aus den zu beiden Seiten des Mastdarmes in der Nähe der Bibergeilbeutel liegenden Fettsäcken, ist gelb, halbflüssig und vom Geruch des Bibergeils; Pferdefett, *Axungia Equi*, ist bräunlich oder gelblichweiss, von schwachem Geruch, bei 47° ganz flüssig und erst bei 26° wieder fest; Kammfett, *Axungia equi e Collo*, ist schön weiss, fester als Schweinefett, erst bei 61° ganz flüssig und bei 29° wieder fest. Menschenfett, *Axungia Hominis*, ist von den Nieren gelblich, weich und zart, bei 15 bis 18° schmelzbar, ohne Geruch und in 40 Theilen Weingeists löslich, frei von Stearin; Hasenfett, *Axungia Leporis*, ist weich, zart und gelblich oder röthlich, trennt sich bei 9° in eine obere honigdicke und eine untere griessliche Schicht, schmilzt bei 47° und trocknet an der Luft aus, wobei es sich mit einer gelben durchsichtigen Haut überzieht und einen unangenehmen Geruch nach Leinölfirniss erhält; Dachsfett, *Axungia Taxi*, ist gelblichweiss, dickflüssig und körnig, bei 39° vollkommen flüssig und vom Geruch des Gänsefettes; Fuchsfett, *Axungia Vulpis*, ist weiss, etwas körnig, bei 50° schmelzbar.

Wallrath. *Cetaceum s. Sperma Ceti. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieser fettartige Körper findet sich in den Höhlungen oberhalb des Hirnschädels und den unter der Haut fortlaufenden Gängen von *Physeter macrocephalus* und wird nach der Tödtung des Thieres von dem Thran durch Abseihen, Auspressen, Behandeln mit schwacher Kalilauge, Abspülen mit und Umschmelzen in Wasser getrennt und gereinigt. Das Wallrath des Handels stellt weisse, halbdurchsichtige, etwas harte, blättrig-krystallinische und talkartig anzufühlende Massen dar, ist ohne Geruch oder riecht eigenthümlich, schwach fischartig, aber durchaus nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0734-8

ranzig, schmeckt milde und fettig, ist von 0,943 spec. Gewicht, bei 45 bis 50° schmelzbar und bei 360° fast unzersetzt flüchtig, brennt am Docht mit leuchtender und glänzender Flamme und ist in 28 Theilen siedenden Weingeists, sehr leicht in Aether und Oelen, ohne Zersetzung in concentrirter Salpetersäure löslich. Der Wallrath besteht der Hauptsache nach aus einem besonderen fettstoffartigen Körper, Cetin ($C_{64} H_{64} O_4$) nebst etwas Wallraththran, der beim Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gelöst bleibt, während jenes in perlmutterglänzenden, weissen, geruch- und geschmacklosen, bei 49° schmelzbaren und bei 360° unzersetzt flüchtigen, ziemlich leicht in wasserfreiem Weingeist und in Aether, weniger in wässerigem Weingeist, gar nicht in Wasser löslichen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Kalihydrat in Cetylsäure und Aethal ($C_{64} H_{64} O_4 + KO, HO = KO, C_{32} H_{31} O_3 + C_{32} H_{34} O_2$) zerfällt. Aus dieser Zersetzung und nach der Zusammensetzung und Ableitung der Verbindungen wird das Aethal als das Hydrat einer dem Aethyloxyd analogen Base, welche im Moment ihres Freiwerdens das Hydratwasser des Kalis aufnimmt, die an das Kali getretene Säure als ein höherer Oxyd desselben Radicales betrachtet, welches Cetyl benannt worden; das Cetin selbst ist cetylsaures Cetyloxyd ($C_{32} H_{33} O, C_{32} H_{31} O_3$), das Aethal aber Cetyloxydhydrat ($C_{32} H_{33} O, HO$); dieses ist weiss, krystallinisch ohne Geruch und Geschmack, über 48° schmelzbar und beim Erkalten in glänzenden Blättern krystallisirbar, unzersetzt flüchtig, und nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist und Aether löslich und wird durch Schwefelsäure in Aethalschwefelsäure oder saures schwefelsaures Cetyloxyd ($C_{32} H_{30} O, SO_3 + SO_3, HO$) und durch Chlor in Cetylchlorür ($C_{32} H_{33} Cl$) verwandelt.

4. Wachsstoffe.

Bienenwachs. *Cera. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Das Wachs der Bienen ist entschieden ein Product der Lebensthätigkeit, da man dargethan hat, dass der von den Bienen gesammelte Blüthenstaub ihren Larven zur Nahrung dient und dass bei ausschliesslicher Fütterung mit Zucker in dem Organismus der Larven ebenfalls Wachs erzeugt wird.

Im Frühjahr, wo die Bienen auswärts Nahrung finden, wird aus den Bienenstöcken der Honig mit den Waben genommen und nach dem Ablassen des ersteren aus letzteren durch Erhitzen mit Wasser, welches den noch vorhandenen Honig löst und Unreinigkeiten zu Boden sinken lässt, das Wachs ausgeschmolzen.

Das so erhaltene Wachs ist blass- bis röthlichgelb, auch schmutzig grünlichgelb und von 0,96 spec. Gewicht, eigenthüm-

lichem, nicht unangenehmem Geruch und unbedeutendem Geschmack; es zerschlägt sich leicht in grössere scharfkantige Stücke mit einem eigenthümlichen körnigen Bruch, schmilzt vollständig zu einer öligen Flüssigkeit und löst sich nicht in Wasser und kaltem, unvollständig in heissem Weingeist. In dünnen Lagen der Einwirkung von Licht, Feuchtigkeit und atmosphärischer Luft ausgesetzt, lässt sich das Wachs vollständig bleichen *(Cera alba)* und wird dabei spröder, mit der Zeit aber auch wieder gelblich. Das Wachs besteht aus drei verschiedenen Stoffen:

Ceraïn ($C_{60} H_{62} O_2$) macht die Hauptmasse des Wachses (oft bis $^{8}/_{9}$) aus und ist fettartig, farb-, geruch- und geschmacklos, unzersetzt flüchtig und nicht verseifbar; es ist als das Oxydhydrat eines besonderen Radicals (Melyl $= C_{60} H_{61}$) betrachtet und desshalb Melyloxydhydrat ($C_{60} H_{61} O$, HO) benannt worden; wie man es beim Schmelzen des Myricins mit Kalihydrat als sogenanntes Melissin erhält, ist es bei 85° schmelzbar und giebt bei der Behandlung mit Kalkkalihydrat Melissinsäure ($C_{60} H_{59} O_3$, HO), die nicht weiter bekannt ist. Myricin ($C_{92} H_{92} O_4$) ist der in kochendem Weingeist unlösliche Theil des Wachses, kann in büschelförmig vereinigten Krystallen erhalten werden, schmilzt bei 87°, löst sich sehr wenig in Weingeist, mehr in Aether, giebt bei der trocknen Destillation Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe und wird beim Schmelzen mit Kalihydrat in Melissin und Palmitinsäure zerlegt, wesshalb es als palmitinsaures Melyloxyd ($C_{60} H_{61} O$, $C_{32} H_{31} O_3 = C_{92} H_{92} O_4$) betrachtet wird.

Cerolein ($C_{24} H_{23} O_2$) ist derjenige Bestandtheil des Wachses, der beim Lösen desselben in siedendem Weingeist auch beim Erkalten gelöst bleibt; ist sehr weich, schon bei 28,5° schmelzbar, von saurer Reaction und leicht in Weingeist und Aether löslich.

Die gewöhnliche Verfälschung des weissen Wachses ist die mit Stearinsäure, welche sich aber dadurch erkennen lässt, dass ein derartiges Wachs beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron Kohlensäure aus dieser treibt und ihr eine schlüpfrige leimartige Beschaffenheit ertheilt. Gelbes Wachs, welches mit Fichtenharz, Terpentin und dergl. oder mit Erbsenmehl und erdigen Substanzen verfälscht ist, erkennt man beim Schmelzen an dem Harzgeruch und an dem in der Ruhe sich bildenden Bodensatz.

Chinesisches Wachs . $C_{108} H_{108} O_4$.

Diese Wachsart wurde früher als ein Product des Vegetationsprocesses einer unbekannten Pflanze gehalten, ist aber jetzt als das Erzeugniss eines Insektes, *Coccus ceriferus*, erkannt worden. Dieses Wachs ist schön weiss, vom Glanz und von der Textur des Wallrathes, jedoch beträchtlich härter und erst bei 91° schmelzbar, von 0,965 spec. Gewicht und nicht in Weingeist von 0,805 spec. Gewicht löslich und wird auf nassem Wege nicht verseift, beim Schmelzen mit Kalihydrat aber in Cerotin oder Cerotyloxydhydrat und Cerotinsäure ($C_{108} H_{108} O_4 + KO, HO = C_{54} H_{55} O, HO + KO, C_{54} H_{53} O_3$) zerlegt. Das Cerotin ist bei 79° schmelzbar und wird beim Schmelzen mit Kalkkalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Cerotinsäure und durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in krystallisirbares schwefelsaures Cerotyloxyd ($C_{54} H_{55} O, SO_3$) umgeändert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0736-9
DFG

Vegetabilische Wachsarten.

Das Wachs oder diesem sehr nahe stehende Stoffe sind ungemein im Pflanzenreich verbreitet; es tritt meist mit dem Chlorophyll, manchmal auch in andern Pflanzentheilen und sehr häufig als Ueberzug auf. Diese Wachskörper des Pflanzenreiches unterscheiden sich von den Fettarten dadurch, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien kein Glycerin und bei der trocknen Destillation kein Acroleïn geben (eine Art des japanischen Wachses ausgenommen); nur aus wenigen Pflanzen sind sie leicht und mit Vortheil zu gewinnen.

Brasilianisches Wachs stammt theils von einer im nördlichen Brasilien einheimischen, auf den Blättern dünn damit überzogenen Palme und ist grünlich, leichter als Wasser, bei 99° schmelzbar, leicht in Weingeist und Aether löslich und nach der empirisch berechneten Formel $C_6 H_6 O$ zusammengesetzt, theils von einem in den morastigen Gegenden Brasiliens vorkommenden Strauch, aus dessen Samenkernen es durch Ausschmelzen mit Wasser als eine dem Bienenwachs sehr ähnliche, ebenfalls bleichbare Masse gewonnen wird.

Japanisches Wachs oder Baumwachs wird von *Rhus succedanea* abgeleitet und ist krystallinisch, glänzend weiss, bei 82° schmelzbar und wenig in kochendem Weingeist und Aether, leicht in Steinöl löslich; es giebt bei der trocknen Destillation ein weisses Destillat, wird leicht, aber ohne Bildung von Glycerin, verseift, ist nach der Formel $C_{36} H_{36} O_2$ zusammengesetzt, giebt mit Salpetersäure ähnliche Erscheinungen wie Bienenwachs und wird durch Schmelzen mit Kalihydrat in eine weisse und krystallisirbare Säure ($C_{36} H_{35} O_3$) verwandelt. Von demselben Baum wird auch ein fettartiger, ebenfalls als japanisches Wachs vorkommender Körper abgeleitet, der gelblichweiss, weicher und fettiger als weisses Wachs, etwas brüchig, durchscheinend, von 0,97 spec. Gewicht, etwas ranzigem Geruch und Geschmack, bei 50° schmelzbar und leicht in Weingeist und Aether löslich ist, bei der Destillation mit Salpetersäure in Bernsteinsäure verwandelt wird, bei der trocknen Destillation Acroleïn und Palmitinsäure giebt, sich leicht verseifen lässt und überhaupt palmitinsaures Lipyloxyd ($C_3 H_2 O$, $C_{32} H_{31} O_3$, HO) ist, also zu den Fetten gehört.

Myrtenwachs ($C_7 H_7 O$) aus den Früchten von *Myrica cerifera*, ist nach dem Bleichen weiss, hart, pulverisirbar und bei 43° schmelzbar; Ocubawachs ($C_{27} H_{25} O_4$), von *Myristica Ocoba*, ist gelblichweiss, bei 37° schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich; ebenso das isomere Bicuibawachs von *Myristica Bicuhiba;* Palmwachs ($C_{66} H_{63} O_3$), aus der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, verhält sich nach der Entfernung eines krystallisirbaren Harzes wie Bienenwachs und ist unter 100° schmelzbar und in kochendem Weingeist und Aether löslich; Zuckerrohrwachs oder Cerosin ($C_{48} H_{48} O_2$) ist im gereinigten Zustand krystallinisch-blättrig, perlmutterglänzend, zerreiblich, bei 82° schmelzbar, von 0,96 spec. Gewicht und nicht in kaltem Weingeist und heissem Aether, vollständig in kochendem Weingeist löslich und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Cerosinsäure ($C_{48} H_{48} O_3$) als eine weisse krystallinische Substanz; Kuhbaumwachs ($C_{35} H_{33} O_3$), in den Früchten von *Galactodendron usitatissimum*, ist schneeweiss, bei 65° schmelzbar und wenig in kaltem, leicht in heissem Aether löslich; Korkwachs oder Cerin ($C_{42} H_{30} O_6$), aus *Quercus Suber*, ist gelblich, nadelförmig krystallinisch und bei 100° nur weich und wird durch Salpetersäure in Cerinsäure ($C_{42} H_{33} O_{12}$, HO) verwandelt; Angelikawachs, in der Wurzel von *Angelica Archangelica* (als *Radix Angelicae* officinell), ist warzenförmig krystallisirbar, etwas weicher als Bienenwachs, ohne Geruch und Geschmack, leicht schmelzbar und in Weingeist und Aether löslich; Pappelwachs, aus den Knospen von *Populus*-Arten (als *Gemmae s. Oculi Populi* gebräuchlich), ist weiss,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0737-5

perlmutterglänzend, über 100° schmelzbar und in Aether und heissem Weingeist löslich; Wachholderwachs, aus den Beeren von *Juniperus communis* (als *Baccae Juniperi* officinell), ist grau, spröde, bei 100° schmelzbar und reichlich in heissem Weingeist und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich.

5. Aetherische Oele.

a. Reine Kohlenwasserstoffe.

Terpentinöl. *Oleum Terebinthinae* . $C_{20} H_{16}$.

Dieses Oel wird im Grossen aus dem Terpentin gewonnen, welcher mit Wasser der Destillation unterworfen wird. Die Preuss. Pharmakopöe verordnet, dass das aus dem südlichen Frankreich zu uns kommende vorgezogen werde; während die Oestreich. Pharmakopöe unter dem *Oleum Terebinthinae communis* ein deutsches Product, vielleicht das sog. Kienöl versteht, und es als ein sehr dünnes klares Oel von unangenehmem balsamischem Geruch und stechend scharfem Geschmack beschreibt, dagegen als *Oleum Terebinthinae rectificatum* dasjenige Handelsöl anführt, welches farblos, hell, vollständig flüchtig und durchaus in höchst rectificirtem Weingeist und Aether löslich ist.

Die Preuss. Pharmakopöe hingegen verordnet für *Oleum Terebinthinae rectificatum*, die Handelswaare mit der dreifachen Menge Wassers aus einer Glasretorte so weit abzudestilliren, bis $^2/_3$ des Oeles übergegangen ist oder dieses noch farblos destillirt. Man kann die Destillation auch in einer mehr niedrigen als hohen, mit weiter Halsöffnung und tubulirtem Helm versehenen Kupferblase vornehmen und das mit übergehende Wasser immer wieder zurückgiessen, bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ des Oeles übergegangen ist, das nach der Scheidung vom Wasser in trocknen, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Das reine Terpentinöl ist farblos, wasserklar, sehr dünnflüssig und von 0,86 spec. Gewicht, eigenthümlichem Geruch und stechend scharfem Geschmack, siedet bei 157°, setzt bei — 27° einen krystallinischen Körper ab, reagirt durch Spuren von Essigsäure und Ameisensäure etwas sauer und löst sich wenig in schwachem, mehr in starkem, leicht in wasserfreiem Weingeist. An der Luft wird es dicklich und verharzt nach und nach, kann mit Wasser drei Hydrate ($C_{20} H_{16}$ + 1, 2 und 6 HO), von denen die beiden wasserreicheren fest und krystallisirbar sind, bilden, verbindet sich mit Salzsäure zu einem krystallisirbaren (künstlicher Camphor) und einem diesem isomeren flüssigen Körper, wird je nach der Masse und der Dauer der Einwirkung durch Salpetersäure in Terpentinsäure ($C_{14} H_{10} O_7$, HO), Terebinsäure ($C_{14} H_9 O_7$, HO), Terephthalsäure ($C_{16} H_4 O_6$, 2 HO), Terebenzsäure ($C_{14} H_6 O_3$, HO) und Terechrysinsäure ($C_6 H_3 O_4$, HO), die sämmtlich fest und mit Ausnahme der letzteren krystallisirbar sind, verwandelt und geht bei der Vermischung mit

dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in ein isomeres Oel über, welches einen angenehmen Geruch nach Thymian hat; auch die aus den salzsauren Verbindungen abgeschiedenen Oele zeigen bei gleicher Zusammensetzung mit dem Terpentinöl abweichende Eigenschaften.

Citronenöl. *Oleum Citri* . $C_{20} H_{16}$.

Dieses Oel wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus medica* (als *Cortex Citri* officinell) in südlichen Ländern gewonnen. Das Oel ist nemlich in Drüsen eingeschlossen, welche sich beim Pressen öffnen; indem nun die Früchte auf mit feinen Stacheln besetzten Brettchen gerollt werden, findet die Oeffnung der Drüsen und das Ausfliessen des Oeles statt. Die Handelswaare ist gewöhnlich trübe und wird es auch meist nach dem Filtriren wieder; durch Destillation mit Wasser kann man es rein darstellen, was jedoch weder von der Oestreich. noch von der Preuss. Pharmakopöe gefordert wird. Das reine Oel ist wasserklar und dünnflüssig, von 0,846 spec. Gewicht (die ersten Theile des Destillates, spätere über 0,85), starkem angenehmem Citronengeruch und scharfem, gewürzhaftem Geschmack, siedet bei 167°, ist bei — 20° noch flüssig, setzt aber bei noch niedriger Temperatur ein weisses Stearopten ab; durch den Einfluss der atmosphärischen Luft wird es theilweise oxydirt, das Oxyd bleibt aber im Oel gelöst und kann durch Wasser als ein krystallisirbarer, bei 40° schmelzender, in höherer Temperatur flüchtiger, wie Citronen riechender Körper ($C_2 H_2 O$) ausgezogen werden; mit Salzsäure geht es eine feste und eine flüssige Verbindung ein, aus denen modificirte Oele von gleicher Zusammensetzung abgeschieden werden.

Pomeranzenschalenöl. *Oleum Aurantiorum corticum* . $C_{10} H_8$.

Wird in den südlichen Ländern wie das Citronenöl aus den Fruchtschalen von *Citrus Aurantium* (als *Cortex*, auch *Poma immatura Aurantiorum* officinell), aber auch durch Destillation mit Wasser gewonnen; (ist von der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt). Es ist farblos oder schwach gelblich, ziemlich dünnflüssig, von 0,84 bis 0,89 spec. Gewicht, angenehmem pomeranzenartigem Geruch und angenehm bitterlichem Geschmack, siedet bei 180° und ist ziemlich in wässerigem Weingeist löslich; es setzt mit der Zeit einen festen Körper ab und giebt mit Salzsäure eine feste und eine flüssige Verbindung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0739-0

Pomeranzenblüthenöl. *Oleum Aurantiorum florum.*

Wird auch Neroliöl oder *Oleum Neroli* genannt und in Südeuropa aus den Blüthen von *Citrus Aurantium* (als *Flores Aurantii s. Naphae*, gewöhnlich eingesalzen, *insalitae*, officinell) durch Destillation mit Wasser erhalten und ist im frischen Zustand farblos, im Alter gelblich, von höchst angenehmem und lieblichem Geruch und schwach bitterem pomeranzenartigem Geschmack; es besteht aus einem sehr in Wasser löslichen, am angenehmsten riechenden und einen fast unlöslichen Theil, der hauptsächlich als Handelswaare vorkommt und beim Vermischen mit wenig Weingeist von 90 % einen festen Kohlenwasserstoff absetzt. Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung einer ächten Handelswaare.

Wachholderbeerenöl. *Oleum Juniperi baccarum* . $C_5 H_4$.

Dieses Oel soll nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe in den pharmaceutischen Laboratorien aus den reifen Beeren von *Juniperus communis* (als *Baccae Juniperi* officinell) dargestellt werden.

Die Gewinnung dieses Oeles, die für die der meisten übrigen ätherischen Oele massgebend ist, wird nach der Preuss. Pharmakopöe auf folgende Weise ausgeführt. Die zerquetschten Wachholderbeeren werden mit der achtfachen Menge oder mehr gemeinen Wassers zu einem Brei angerührt, was in einem Destillationsgefäss geschieht, welches so eingerichtet ist, dass sein breiiger Inhalt von Wasserdämpfen durchdrungen wird, die sich in einem anderen Gefäss entwickeln. Die Destillation wird durch diese Dämpfe bewerkstelligt und das erhaltene Oel von dem Wasser getrennt und filtrirt. Diese Operation wird mit Anwendung einer neuen Quantität zerstossener Wachholderbeeren, des zuerst erhaltenen wässerigen Destillates und einer hinreichenden Quantität frischen Wassers so oft wiederholt, bis die beliebige Menge Oeles erhalten worden ist.

Dass man sich zur Destillation des Wachholderöles wie der meisten übrigen ätherischen Oele des Beindorff'schen Apparates, der jetzt fast überall in den pharmaceutischen Laboratorien im Gebrauch ist, bedienen kann, bedarf keiner weiteren Erörterung, nur dass man dabei in nicht zu grossem Massstab arbeiten kann und zur Erzielung grösserer Quantitäten Oeles die Arbeit sehr oft wiederholen muss. Aus eigener Erfahrung und insbesonders beim Wachholderöl fand ich, dass das eigentliche Destillirgefäss von Holz sein kann, natürlich aber dicht sein muss; es ist nach dem Boden hin weit, hier mit einem zweiten durchlöcherten Boden versehen, unter welchem von aussen her das Dampfrohr (aus einer gewöhnlichen Destillirblase) einmündet; nach oben hin ist das Destillirgefäss so weit verjüngt, dass ein gewöhnlicher Destillirhelm dicht aufgesetzt werden kann, der mit dem Kühlapparat in Verbindung steht. Nach beendigter Destillation lässt sich aus einem zwischen den beiden Böden angebrachtem Hahn der wässerige Auszug des Vegetabils ablassen (und bei Wachholderbeeren auf *Succus Juniperi* verarbeiten) und dann nach Abnahme des Helms das Gefäss leicht entleeren und nöthigen Falles frisch füllen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0740-1

Sehr häufig geschieht die Gewinnung der ätherischen Oele auch unmittelbar aus der Destillirblase, was sogar von der Oestreich. Pharmakopöe, aber mit Anwendung eines Helms von Zinn, vorgeschrieben ist, und in manchen Fällen ist dann sogar eine höhere Ausbeute zu ermöglichen; man hat hier aber insbesonders die Feuerung gut zu leiten, damit eines Theils kein Uebersteigen, anderen Theils kein Anbrennen stattfindet, wodurch das Oel verunreinigt würde. Bei der Destillation aus Blasen ist es daher sehr zweckmässig, mehr Wasser in Anwendung zu bringen und den Boden der Blase mit Stroh und Steinen zu bedecken, so dass kein Theil des abzudestillirenden Vegetabils unmittelbar an der Bodenwand anliegt.

Die ätherischen Oele, obgleich sämmtlich für sich von einem höheren Siedpunkt als das Wasser, verdunsten doch sehr leicht mit dem Wasserdampf und werden mit der Verdichtung desselben in dem Kühlapparat ebenfalls wieder flüssig und scheiden sich wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser von diesem leicht ab, wobei die Mehrzahl derselben wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes in die Höhe steigt, nur wenige aber, wie Nelkenöl oder Sassafrasöl, zu Boden sinken. Die Ansammlung der leichteren Oele geschieht in der sogenannten Florentiner Flasche, einer am Boden weiten und hier mit einem bis etwas unter der Oeffnung aufsteigenden und von da an gebogenen und um $\frac{1}{2}$ Zoll abwärts fallenden Glasrohr versehenen Flasche, welche vor dem Beginn der Destillation so weit mit Wasser gefüllt wird, dass dadurch die untere Oeffnung nach dem aufwärts steigenden Rohr verschlossen ist. Bei Ermangelung einer solchen Flasche bedient man sich einer hinreichend grossen tubulirten Vorlage, in deren Tubulatur mittels eines dichtpassenden durchbohrten Korkes eine passend gebogene Glasröhre so eingesetzt ist, dass sie bis nahe zur Oeffnung der Vorlage steigend und von da an etwas fallend ist; diese Vorrichtung wird ebenfalls so weit mit Wasser angefüllt, dass die Tubulatur davon verschlossen ist, und sie ist besonders für die Fälle geeignet, wo das ätherische Oel schwerer als Wasser ist und sich dann im unteren Theil der Vorlage ansammeln kann. So wie nun die Destillation des Wassers und Oeles beginnt, scheiden sich diese auch sogleich und letzteres bildet die obere Schicht, in welcher sich das nachfolgende Destillat sogleich wieder scheidet. Die Destillationsflüssigkeiten steigen getrennt so weit, bis ihre Oberfläche etwas über der Biegung des äusseren Rohres befindlich ist, wo dann aus diesem das wässerige Destillat in dem Maass abläuft, als nach der Flasche Destillat zufliesst, wobei die Oelschicht immer mehr und mehr zunimmt, bis das ätherische Oel übergegangen ist. Das wässerige Destillat enthält aber stets so viel ätherisches Oel gelöst und suspendirt, dass es nicht selten, wie z. B. beim Destilliren von Fenchelöl ganz trübe erscheint; es ist dieses ein Verlust an Oel, den man — wenn das Wasser nicht selbst als ein destillirtes Wasser im Gebrauch ist — dadurch zu verringern sucht, dass man das wässerige Destillat zu einer weiteren Gewinnung von ätherischem Oel aus dem Vegetabil benutzt, also als ein mit ätherischem Oel bereits geschwängertes Wasser bei der nachfolgenden Destillation keine neue Quantitäten aufnimmt, d. h. es wird bei der zweiten Destillation derselben Quantität Vegetabils um so viel ätherisches Oel mehr gewonnen, als bei der ersten Destillation von dem übergegangenen Wasser gelöst war.

Die Scheidung des Oeles vom Wasser in der Florentiner Flasche oder der nach obiger Angabe eingerichteten Vorlage geschieht auf zweierlei Weise; ist die Quantität des Oeles bedeutend, so neigt man die Florentiner Flasche oder Vorlage nach der Rohrseite so, dass lo lange, als noch Wasser in der Flasche oder Vorlage enthalten, dieses stets über der Mündung zu dem Ausflussrohr steht, was gar keine Schwierigkeit macht; sobald alles Wasser aus der Flasche oder Vorlage abgeflossen, muss das Oel nach dem Rohr treten, wobei man sogleich so weit neigen muss, dass das Oel nicht über das Was-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0741-7

ser in der Röhre steigen kann; ist nun alles Wasser auch aus der Röhre abgeflossen, was man durch schwaches Vorlegen eines Fingers an die äussere Mündung der Röhre regelt, so schliesst man mit dem Finger und lässt dann das Oel auf ein vollkommen trocknes Papierfilter und von hier nach dem gereinigten und getrockneten Standgefäss laufen. Bei geringen Quantitäten Oelen bewerkstelligt man Trennung und Filtration durch eine Operation; es wird nemlich die aufrecht stehende Flasche oder Vorlage nach Verschluss der äusseren Abflussröhre (durch feuchte Blase und Umschnürung) vollständig mit Wasser angefüllt und das Hinaufsteigen der an der inneren Glaswand im Wasser sitzenden Oeltropfen durch eine schütternde Drehung auf der Tischplatte oder durch Eintauchen mit einem feinen Draht und Heraufziehen vollbracht. Dann bindet man das Standgefäss, vollkommen gereinigt und getrocknet, an der Mündung der Flasche oder Vorlage so an, dass der höchste Stand seiner Füllung im Niveau der Wasseroberfläche in der Flasche oder Vorlage ist; nun bringt man einen Baumwollenfaden, am besten einen von einem gewöhnlichen Lampendocht, in das Oel und lässt das längere Ende in die Standflasche hängen. Dieser Faden wirkt als Heber und Filter für das Oel, so dass dieses nach der Standflasche übergezogen und auf dem Wege filtrirt wird; ist alles Oel übergehoben, so nimmt man den Faden an dem kurzen Ende mit einer Pincette oder Scheere, bringt auch dieses in dem Hals der Standflasche und zieht ihn an dem vorgelegten Finger heraus, wodurch der Rest von Oel ausgedrückt wird. — Es wird wohl auch das ätherische Oel mittels eines Scheidetrichters von dem Wasser getrennt, wobei aber wegen des Umgiessens und Hängenbleibens immer Verlust stattfindet; ich bediene mich oft auch statt der Florentiner Flasche oder der ihr analogen Vorlageneinrichtung einer Art Scheidetrichter aus einer am Boden abgesprengten oder, noch lieber, im Boden selbst nur durchlöcherten Weinflasche, wie sie sich häufig im Glasbruch darbietet oder auch durch Kunst erzielt werden kann, und stelle diese in ein ihr gleich tiefes und mit einem Abguss versehenes Becherglas oder Blechgefäss mit dem Hals nach unten, setze durch die Bodenöffnung einen an einen Draht befestigten, den Flaschenhals gutschliessenden Kork nur lose ein und gebe so viel Wasser, dass der Hals etwa ein Zoll tief hineinragt. Das wässerig- und ätherisch-ölige Destillat läuft durch die Bodenöffnung in die Flasche, scheidet sich hier, und lässt das Oel in der Flasche, während das Wasser in das äussere Gefäss dringt und sich hier (natürlich auch im Trichter unter dem Oel) ansammelt, bis es abfliessen kann. Ist die Destillation beendigt, so drücke ich mittels des Drahtes den Kork dicht in die Oeffnung der Flasche und nehme sie heraus, wo nun durch vorsichtiges Lüften des Korkes das Wasser vollständig abfliessen und das Oel für sich abgelassen werden kann. Hat man eine Flasche mit voll ausgesprengtem Boden, so setzt man zur Abhaltung der Luft einen kurzröhrigen flachen Trichter, eine durchbohrte Schale u. dergl. auf.

Das Wachholderöl ist farblos oder grüngelb, dünnflüssig, von durchdringendem aromatischem Geruch und balsamisch-bitterlichem Geschmack und in Weingeist von 0,85 spec. Gewicht wenig löslich und reagirt im Alter durch Bildung von Ameisensäure sauer. Das aus den grünen Beeren gewonnene Oel lässt sich durch vorsichtige Rectification in ein farbloses, bei 155° siedendes, mit Iod verpuffendes, in Salzwasser ein Hydrat abscheidendes Oel von 0,839 spec. Gewicht und in ein gelbliches, bei 207° siedendes, nicht mit Iod verpuffendes Oel von 0,876 spec. Gewicht scheiden. Aus letzterem Oel besteht das aus reifen Beeren ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0742-2

wonnene Oel, welches in Berührung mit verdünnter Salpetersäure ein schön krystallisirtes Hydrat ($C_5 H_4$, HO) absetzt und mit Salzsäuregas nur eine flüssige Verbindung giebt.

Sadebaumöl, Sevenbaumöl. *Oleum Sabinae* . $C_{10} H_8$.

Dieses nur in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführte Oel soll nach derselben wie das Wachholderbeerenöl aus den jungen Zweigen und Blättern von *Juniperus Sabina* (als *Herba Sabinae* officinell) dargestellt werden. Es ist frisch wasserhell, im Alter gelb, wird unter Einwirkung des Lichtes roth und dickflüssiger, ist von 0,905 spec. Gewicht, hat einen durchdringenden, widerlichen, dem Sadebaum ähnlichen Geruch und einen unangenehmen, bitteren und scharfen Geschmack, löst sich ziemlich leicht in Weingeist, verpufft schnell mit Iod und löst unter den ätherischen Oelen die grösste Menge Iod auf.

Apfelsinenöl, aus den Fruchtschalen von *Citrus sinensis*, ist gelblich, dünnflüssig, leichter als Wasser, von angenehmem Apfelsinengeruch und wie das Citronenöl zusammengesetzt.

Copaivbalsamöl, aus dem Copaivbalsam (s. bei den Harzen), ist im reinsten Zustand wasserklar, von dem eigenthümlichen Geruch des Copaivbalsams und 0,878 spec. Gewicht, siedet bei 245°, löst sich wenig in wässerigem, mehr in starkem, leicht in wasserfreiem Weingeist, sehr leicht in weingeistfreiem Aether, und giebt mit salzsaurem Gas eine feste, krystallisirbare, wie die Citronenölverbindung zusammengesetzte Verbindung.

Virginisch-Cedernholzöl ($C_{32} H_{26}$), aus dem Holz von *Juniperus virginiana*, kommt mit einem festen Oel ($C_{32} H_{26}$, 2 HO), vor, das durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure in jenes oder sog. Cedren zurückgeführt wird; es ist von 0,98 spec. Gewicht, hat einen angenehmen aramotischen Geruch, hintennach einen scharfen und pfefferartigen Geschmack und siedet bei 248°.

Cubebenöl ($C_{20} H_{16}$), aus den Früchten von *Piper Cubeba* (als *Cubebae* officinell), ist farblos oder ambragelb, von 0,929 spec. Gewicht, aromatischem Geruch und gewürzhaftem, camphorartigem, aber nicht bitterem Geschmack, siedet bei 250 bis 260°, setzt mit der Zeit einen krystallisirbaren Körper ($C_{20} H_{16} O$) ab und giebt mit Salzsäure eine feste Verbindung.

Elemiöl ($C_{20} H_{16}$), aus dem Elemiharz, ist wasserhell, von angenehmem, dem Elemi ähnlichem Geruch, scharfem Geschmack und 0,852 spec. Gewicht, siedet bei 166°, ist sehr leicht in wasserfreiem Weingeist und Aether löslich, erhitzt sich heftig mit Iod und giebt mit Salzsäure keine feste Verbindung.

Lorbeerterpentinöl ($C_{20} H_{16}$), von einer *Pinus*- oder *Ocotea*-Art aus Demerara stammend, ist durchsichtig, gelblich, von 0,864 spec. Gewicht und angenehmerem Geruch als Terpentinöl, siedet von 150° an steigend bis 163° und setzt mit verdünnter Salpetersäure in Berührung einen krystallisirbaren Körper ($C_{20} H_{16}$, 4 HO) ab, der mit wasserfreier Phosphorsäure wieder Oel giebt.

Berg-Petersilienöl ($C_{20} H_{16}$), aus dem Kraut von *Athamanta Oreoselinum* (als *Herba Oreoselini* officinell), ist von 0,843 spec. Gewicht und starkem aromatischem, etwas wachholderähnlichem Geruch, siedet bei 163° und giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung.

Fichtennadelöl ($C_{20} H_{16}$), aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* bei

der Bereitung der sogenannten Waldwolle abfallend, ist im gereinigten Zustand farblos, dünnflüssig und von 0,868 spec. Gewicht, stark lichtbrechender Kraft und angenehm gewürzhaftem Geruch.

Pfefferöl ($C_5 H_4$), aus den Früchten von *Piper aromaticum* (als *Piper album* und *nigrum* gebräuchlich), ist farblos oder ambrafarbig, von 0,993 spec. Gewicht, angenehmem pfefferartigem Geruch und mildem, nicht scharfem Geschmack, nach der Rectification von 0,864 spec. Gewicht und bei 167° siedend; giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung.

Tannenzapfenöl oder Krummholzöl ($C_{20} H_{16}$), aus den jungen Zweigen und anderen harzigen Theilen verschiedener Coniferen, ist dem Terpentin- und Fichtennadelöl sehr ähnlich.

Rothes Tannzapfenöl, aus dem hellen Theer der Schwelereien, und Wachholderholzöl oder Kaddigöl, aus dem Holz von *Juniperus communis* (als *Lignum Juniperi* officinell) und anderer *Juniperus*-Arten erhalten, sind Gemenge von dem Terpentinöl isomeren präexistirenden Oelen mit Brandölen.

b. Kohlenwasserstoffoxyde,
(zum Theil reine Kohlenwasserstoffe enthaltend).

Wermuthöl. *Oleum Absinthii* . $C_{20} H_{16} O_2$.

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl aus dem trocknen Kraut von *Artemisia Absinthium* (als *Herba Absinthii* officinell) erhalten; es ist braungrün, dünnflüssig, von 0,8947 spec. Gewicht, kräftigem, etwas widrigem Wermuthgeruch und unangenehm bitterlichem Geschmack, nach der Rectification über Kalk farblos, von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 205° und giebt bei der Rectification über wasserfreie Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff.

Anisöl. *Oleum Anisi.*

Wird nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl aus den Samen von *Pimpinella Anisum* (als *Semen Anisi vulgaris* officinell) erhalten. Es ist farblos oder gelblich, von 0,979 spec. Gewicht und eigenthümlichem, süsslich gewürzhaftem Geruch und Geschmack; wird schon bei + 10° theilweise durch Abscheidung von Stearopten ($C_{20} H_{12} O_2$) fest. Dasselbe Stearopten findet sich im Sternanisöl und Fenchelöl, ist blättrig, perlmutterglänzend, schwerer als Wasser und bei 18° schmelzbar; es siedet bei 222°, giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung, nimmt durch Substitution des Wasserstoffes Chlor und Brom auf, giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure einen flüchtigen harzartigen Körper (Anisoin = $C_{20} H_{12} O_2$) und bei der über Zinnchlorid einen krystallisirbaren und einen flüssigen Stoff, die beide mit dem Stearopten und Anisoïn isomer sind, und wird durch Salpetersäure je nach deren Concentration in harzartiges Nitroanisid ($C_{20} H_{10} [NO_4]_2 O_2$), gelbe krystallisirbare Nitroanissäure ($C_{16} H_8 NO_9$) und farblose krystallisirbare Anis-

säure ($C_{16} H_7 O_5$, HO), bei sehr schwacher Salpetersäure in Anisigsäure ($C_{16} H_7 O_3$, HO) verwandelt. Das flüssig bleibende Anisöl ist nicht untersucht.

Bergamottöl. *Oleum Bergamottae.*

Wird aus der Fruchtschale von *Citrus Limetta* in Südeuropa wie das Citronenöl durch Zerreissen und Auspressen gewonnen und ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Handelswaare aufgeführt. Es ist blassgelb, dünnflüssig, von 0,888 spec. Gewicht und höchst angenehmem Geruch, reagirt etwas sauer und erstarrt unter 0°. Es besteht aus einem sauerstofffreien, noch nicht näher untersuchten, einem sauerstoffhaltigen ($C_{15} H_{13} O$), den Geruch des rohen Oeles besitzenden, bei 183° siedenden Oel von 0,856 spec. Gewicht und einem Stearopten ($C_3 HO$), der krystallisirbar, farb-, geruch- und geschmacklos und in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist.

Cajeputöl. *Oleum Cajeputi.*

Wird aus den Blättern und jungen Zweigen oder auch aus den Früchten von *Melaleuca Cajeputi* gewonnen und die Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe haben die Handelswaare (die Oestr. Pharm. zwar als *Ol. Cajeputi depuratum*), die erstere aber auch ein *Oleum Cajeputi rectificatum* aufgeführt, indem man ein Theil Cajeputöl mit acht Theilen Wassers aus einer Glasretorte so lange destilliren soll, als farbloses Oel übergeht. Die Handelswaare ist blassgrün oder grünlichgelb, sehr dünnflüssig, von 0,92 spec. Gewicht, in Masse von unangenehmem, bei Vertheilung von Camphor-, Rosmarin-, Pfefferminz- und, besonders beim Verdunsten selbst von Rosen-ähnlichem Geruch und feurig gewürzhaftem, zugleich etwas bitterlichem und kühlendem Geschmack, reagirt sauer und enthält meist etwas Kupfer. Es besteht der Hauptsache nach aus einem am leichtesten siedenden farblosen Oel von 0,897 spec. Gewicht und in geringerer Menge aus einem bei 173° siedenden Oel ($C_{10} H_9 O$ oder $C_{10} H_8$, HO) von 0,92 spec. Gewicht.

Kalmusöl. *Oleum Calami.*

Ist in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt und soll nach derselben wie das Wachholderbeerenöl aus der Wurzel von *Acorus Calamus* (als *Radix Calami* officinell) bereitet werden.

Es ist gelblich bis hellbräunlichgelb, von 0,962 spec. Gewicht, starkem Kalmusgeruch und durchdringendem, gewürzhaftem,

bitterlich-camphorartigem Geschmack und leicht verharzbar; bei fractionirter Rectification mit Wasser giebt es zuerst anscheinend ein Kohlenwasserstofföl ($C_5 H_4$?), dann ein sauerstoffhaltiges, bei 195° siedendes, nach Kalmus riechendes Oel; mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist es ein braunes, harzhaltiges, bei 260° siedendes Oel.

Kümmelöl. *Oleum Carvi.*

Wird nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl aus dem zerquetschten Samen von *Carum Carvi* (als *Semen Carvi* officinell), im Grossen auch aus der Kümmelspreu dargestellt.

Es ist blassgelb, im Alter dunkelgelb oder bräunlich, sehr dünnflüssig, von 0,938 spec. Gewicht und durchdringendem kümmelartigem Geruch und gleichem, aber auch brennendem Geschmack, siedet bei 205° und besteht aus zwei, nicht durch Destillation mit Wasser, sondern durch die mit Kali oder Phosphorsäure zu trennenden Oelen; das übergehende Oel, Carvin = $C_{10} H_8$, ist farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser und von angenehmem anisähnlichem Geruch und Geschmack, siedet bei 173°, verharzt sich leicht und bildet mit Salzsäure eine feste Verbindung; das zurückbleibende Oel, Carvocrol = $C_{40} H_{28} O_3$, ist vielleicht ein Zersetzungsproduct und farblos, schwerflüssig, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch und stark beissendem, anhaltendem Geschmack und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und siedet bei 232°.

Nelkenöl. *Oleum Caryophyllorum.*

Dieses Oel wird in Ostindien aus den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromatica* (als *Caryophylli* officinell) gewonnen und von der Oestreich. Pharmakopöe die Verwendung der Handelswaare gestattet, während die Preuss. Pharmakopöe die Darstellung desselben nach Art des Wachholderbeerenöles vorschreibt.

Man hat bei der Destillation zu berücksichtigen, dass das Nelkenöl schwerer als Wasser ist und kann also hier zur Scheidung des ätherischöligwässerigen Destillates die S. 729 beschriebene Vorlage anwenden, wo dann das Wasser über dem Oel abläuft. Die Erfahrung hat gelehrt, dass sowohl bei der unmittelbaren Destillation, als auch bei der durch Dampf ein Zusatz von Kochsalz die Ausbeute an Oel erhöht und dass das durch Dampfdestillation dargestellte Oel in der Qualität besser ausfällt, wenn auch die Ausbeute etwas geringer ist.

Das Nelkenöl ist farblos oder gelblich, im Alter hellbräunlichgelb, dickflüssig, von 1,066 spec. Gewicht, starkem nelkenartigem Geruch und feurig gewürzhaftem, bitterem Geschmack, bei — 20° noch flüssig und schwierig destillirbar, reagirt sauer

und wird von Chlor grün und braun, von Schwefelsäure roth gefärbt und von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Es besteht aus einem indifferenten Oel ($C_{20} H_{16}$), das farblos ist, bei 142° siedet und mit Salzsäure verbindbar ist, und aus einem sauren Oel, der Nelkensäure oder Eugensäure ($C_{20} H_{12} O_4$), die sich durch Kali binden lässt und nach der Abscheidung aus dem Kalisalz ein farbloses, bei 243° siedendes, sauer reagirendes Oel von 1,079 spec. Gewicht darstellt. Aus altem Nelkenöl setzt sich mitunter sogenanntes Caryophyllin ($C_{10} H_8 O$) ab, das auch aus Nelken selbst durch Weingeist ausziehbar, krystallisirbar, schwer schmelzbar, nur zum Theil sublimirbar und leicht in Weingeist und Aether löslich ist. Aus dem Nelkenwasser scheidet sich ein anderer krystallisirbarer Körper, das Eugenin ($C_{12} H_{10} O_4$) ab, welches schwach nach Nelken riecht, aber nicht danach schmeckt.

Chamillenöl. *Oleum Chamomillae.*

Dieses Oel wird nach der Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl, nach der Oestreich. Pharmakopöe in analoger Weise, aber mit Anwendung von der zehnfachen Menge Wassers nach einer 12stündigen Maceration aus den Blüthen von *Matricaria Chamomilla* (als *Flores Chamomillae vulgaris* officinell) erhalten und muss die Destillation zu wiederholten Malen mit dem destillirten Wasser über neue Quantitäten von Blüthen wiederholt werden, ehe man eine erhebliche Menge Oeles erhält.

Es ist dunkelblau, fast undurchsichtig, etwas dicklich und zähe, in der Kälte fast butterartig, und von 0,924 spec. Gewicht, dem eigenthümlichen Chamillengeruch und gleichartigem, bitterlich gewürzhaftem Geschmack, reagirt nicht sauer und wird durch den Einfluss von Licht und Luft zähe und braun.

Als *Oleum Chamomillae citratum* hat die Preuss. Pharmakopöe ein Gemische von Chamillenöl und Citronenöl aufgenommen, das immer dann dispensirt werden soll, wenn *Oleum Chamomillae* ohne den Zusatz *purum* verordnet ist, und auf die Weise bereitet wird, dass zwanzig Pfund frisch gesammelter und mässig getrockneter Chamillenblumen, nachdem sie mit Wasser zu einem dünnen Brei eingeteigt worden, mit einer halben Unze Citronenöles vermischt nach der für die Darstellung des Wachholderbeerenöles angegebenen Weise der Destillation unterworfen werden. Das erhaltene Oel ist von gesättigt blauer Farbe, darf nicht grün erscheinen und muss wie das reine Chamillenöl in kleinen, sehr sorgfältig verschlossenen, gegen den Einfluss des Lichtes geschützten Gläsern aufbewahrt werden.

Zimmtkassienöl. *Oleum Cinnamomi.*

Wird in Ostindien aus der Rinde von *Cassia cinnamomea* oder *Persea Cassia* (als *Cortex Cassiae cinnamomeae* officinell) gewonnen und soll dieses Oel nach der Oestreich. und Preuss.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0747-1

Pharmakopöe das officinelle sein. Es ist frisch mehr weisslich, später gelblich, von 1,060 bis 1,095 spec. Gewicht, zimmtartigem Geruch und brennendem, scharfem, nicht lange anhaltendem Geschmack, röthet Lackmus und scheidet bei — 27° Krystalle ab, die sich bei erhöhter Temperatur wieder lösen. Das zeylonische Zimmtöl, aus der Rinde von *Persea Cinnamomum* (als *Cinnamomum acutum* gebräuchlich), hat einen viel höheren Preis, ohne dass in der Beschaffenheit ein wesentlicher Unterschied stattfindet, indem es nur einen feineren Geruch und einen mehr brennenden, länger anhaltenden Geschmack besitzt. Beide Zimmtöle sind Gemenge von Harzen, Zimmtsäure und einem Oel ($C_{18} H_8 O_2$), das farblos, von Zimmtgeruch und neutral ist und durch oxydirend wirkende Mittel in Zimmtsäure verwandelt wird.

Fenchelöl. *Oleum Foeniculi.*

Wird nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl aus dem zerquetschten Samen von *Anethum Foeniculum* (als *Semen Foeniculi* officinell), im Grossen auch aus der Fenchelspreu dargestellt.

Es ist farblos oder gelblich und von 0,979 spec. Gewicht und angenehm süsslichem, milde gewürzhaftem, fenchelartigem Geruch und Geschmack, wird schon bei 10° fest und besteht aus einem mit dem Anisstearopten identischen krystallisirbaren Körper und einem sauerstofffreien, mit dem Terpentinöl isomeren und einem sauerstoffhaltigen, mit dem Anisstearopten isomeren Oel.

Galbanöl. *Oleum Galbani.*

Dieses Oel ist in der Preuss. Pharmakopöe aufgeführt und soll dadurch gewonnen werden, dass man einen Theil in Stücke zerschnittenen Galbanums mit acht Theilen Wassers in einer Retorte so lange der Destillation unterwirft, als noch das Oel frei von brenzlichen Stoffen übergeht.

Es ist wasserhell oder gelblich und von 0,916 spec. Gewicht, starkem Galbanum-artigem, etwas camphorartigem Geruch und bitterlich aromatischem, brennendem, hintennach kühlendem Geschmack und wird von Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt und von Schwefelsäure unter Aufkochen schön violett gefällt. Bei der trocknen Destillation des Galbanums wird ein brenzlichätherisches Oel erhalten, das in einem gewissen Zeitpunkt blau auftritt.

Lavendelöl. *Oleum Lavandulae.*

Wird im südlichen Frankreich aus der blühenden *Lavandula vera* (davon *Flores Lavandulae* officinell) durch Destillation mit Wasser gewonnen und der Verbrauch der Handelswaare von der

Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestattet. Es ist blassgelblich, dünnflüssig, von 0,948, im rectificirten Zustand von 0,87 spec. Gewicht, starkem Lavendelgeruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack und leicht in starkem Weingeist löslich, reagirt sauer, siedet im rectificirten Zustand bei 186°, verpufft schwach mit Iod und setzt an der Luft ein dem Camphor isomeres Stearopten ($C_{20} H_{16} O_2$) ab. Das sogenannte Spicköl, von *Lavandula vera var. angustifolia* (davon *Flores Spicae* gebräuchlich), ist dem Lavendelöl ganz gleich, hat aber einen mehr terpentinartigen Geruch und enthält sehr viel Stearopten.

Macisöl. *Oleum Macidis.*

Wird in Ostindien aus der Samenhülle von *Myristica moschata* (als *Macis* gebräuchlich) gewonnen und von der Oestr. und Preuss. Pharmakopöe die Verwendung der Handelswaare gestattet. Es ist wasserhell oder gelbröthlich, nicht sehr dünnflüssig, von 0,931 bis 0,947 spec. Gewicht, angenehmem, macisartigem Geruch und gewürzhaftem, nicht sehr scharfem Geschmack und leicht in Weingeist löslich, reagirt sauer, verpufft heftig mit Iod und setzt mit der Zeit Stearopten ab.

Majoranöl. *Oleum Majoranae.*

Wird in südlichen Ländern aus dem Kraut von *Origanum Majorana* (als *Herba Majoranae* officinell) gewonnen und der Gebrauch der Handelswaare von der Oestreich. Pharmakopöe gestattet. Es ist farblos, weingelb oder grünlich und von starkem Majorangeruch und scharfem, schwach minzenartigem Geschmack, verpufft mit Iod und setzt mit der Zeit Stearopten ($C_{14} H_{15} O_5$) ab, das sich mit Salzsäure verbindet.

Krauseminzöl. *Oleum Menthae crispae.*

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl, nach der Oestreich. wie das Chamillenöl aus den Blättern von *Mentha crispa* (als *Folia Menthae crispae* officinell) dargestellt und ist blass- oder grüngelb, im Alter dunkel- oder rothgelb, von 0,975 spec. Gewicht, durchdringendem Krauseminzgeruch und bitterlich aromatischem, brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, gesteht bei sehr niedriger Temperatur im Moment der Berührung oder Erschütterung und reagirt heftig mit Iod.

Pfefferminzöl. *Oleum Menthae piperitae.*

Wird nach der Oestr. und Preuss. Pharmakopöe wie das Krauseminzöl aus den Blättern von *Mentha piperita* (als *Folia*

Menthae piperitae officinell) bereitet. Ist fast wasserhell, im Alter gelblich oder bräunlich, mehr oder weniger dünnflüssig, von 0,902 bis 0,91 spec. Gewicht, höchst durchdringendem Pfefferminzgeruch und stark brennendem, camphorartigem, mit allgemeiner Kühlung im Mund verbundenen Geschmack und neutral und setzt mit der Zeit unter Rücklassung eines sauerstoffhaltigen, bei 190° siedenden Oeles von 0,899 spec. Gewicht ein Stearopten ($C_{20} H_{20} O_2$) ab, das krystallisirbar, vom Geruch und Geschmack des Oeles und bei 34° schmelzbar ist, bei 213° siedet und über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt Menthen ($C_{20} H_{18}$) giebt, welches farblos, von 0,851 spec. Gewicht, angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack und in Weingeist und Aether löslich ist.

Rosenöl. *Oleum Rosarum.*

Wird besonders in Persien aus den Blumenblättern von *Rosa centifolia* (als *Flores Rosarum incarnatarum* von einheimischen Rosen officinell) gewonnen und ist nach der Oestr. und Preuss. Pharmakopöe der Gebrauch der Handelswaare gestattet (die einheimischen Rosen geben nur wenig und unangenehm betäubend riechendes Oel). Es ist schwach gelblich, dickflüssig, schon einige Grade unter dem Gefrierpunkt vollständig fest, in Masse von durchdringendem, betäubendem, in Vertheilung von höchst lieblichem, rosenartigem Geruch und mildem, gewürzhaftem Geschmack; es besteht aus einem sauerstoffhaltigen, riechenden Oel und dem in wässerigem Weingeist unlöslichen Stearopten (CH), das breite, durchsichtige, farblose, wachsharte, bei 35° schmelzbare Blätter darstellt, bei 280 bis 300° siedet und wenig in wasserfreiem Weingeist, leicht in Aether und Oelen löslich ist.

Rosmarinöl. *Oleum Rosmarini.*

Wird im südlichen Europa aus den Blättern und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* (als *Herba* und *Flores Rosmarini s. Anthos* officinell) gewonnen und ist von der Oestr. und Preuss. Pharmakopöe die Verwendung der Handelswaare gestattet. Es ist wasserhell, dünnflüssig, im rectificirten Zustand von 0,885 spec. Gewicht, durchdringendem, etwas betäubendem Rosmaringeruch und gewürzhaft brennendem, camphorartigem Geschmack und setzt beim freiwilligen Verdunsten oder bei Berührung mit Kali ein Stearopten ab, das isomer und identisch mit dem Camphor ist. Das Rosmarinöl ($C_{45} H_{38} O_2$ oder $9 C_5 H_4 + 2 HO$) giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure Rosmaren ($C_{20} H_{16}$), das lauchartig aromatisch riecht, von 0,867 spec. Gew. ist und bei 173° siedet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0750-7

Rautenöl. *Oleum Rutae.*

Wird aus dem Kraut von *Ruta graveolens* (als *Herba Rutae* officinell) im Grossen gewonnen und kann nach der Oestreich. Pharmakopöe die Handelswaare verwendet werden. Es ist grünlich oder gelblich, nicht sehr dünnflüssig, von 0,837 spec. Gewicht, unangenehmem, rautenartigem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack und löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure; Zusammensetzung $= C_{28} H_{28} O_3$, besteht jedoch der Hauptsache nach aus dem Caprinsäurealdehyd ($C_{20} H_{19} O$, HO), nach späteren Untersuchungen aber aus Euodylaldehyd ($C_{22} H_{21} O$, HO) und Laurylaldehyd ($C_{24} H_{23} O$, HO).

Salbeiöl. *Oleum Salviae.*

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe wie das Wachholderbeerenöl aus den Blättern von *Salvia hortensis* (als *Folia Salviae* officinell) dargestellt. Es ist gelb oder grünlichgelb, im Alter braun, von 0,865 spec. Gewicht, durchdringendem, salbeiartigem Geruch und aromatischem, etwas scharfem Geschmack, wird durch Behandlung mit Salpetersäure in gewöhnlichen Camphor verwandelt und besteht aus vier verschiedenen Oelen, nämlich $C_{12} H_{10} O$ bei 130° siedend, und von camphorartigem Geruch, $C_{18} H_{15} O_2$ bei 165° siedend, $C_{30} H_{25} O$ und $C_{60} H_{50} O_3$, die also nur Oxyde von dem Kohlenwasserstoff $C_6 H_5$ sind.

Rainfarrnöl. *Oleum Tanaceti.*

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe aus den Blättern und Blüthen von *Tanacetum vulgare* (als *Herba* und *Folia Tanaceti* officinell) wie das Wachholderbeerenöl gewonnen. Es ist grün oder goldgelb, nicht sehr dünnflüssig, von 0,931 spec. Gewicht, durchdringendem, wurmsamenähnlichem Geruch und bitter scharfem, brennendem Geschmack und giebt bei der Behandlung mit Chromsäure gewöhnlichen Camphor.

Thymianöl. *Oleum Thymi.*

Wird in Frankreich aus dem Kraut von *Thymus vulgaris* (als *Herba Thymi* officinell) gewonnen und ist von der Preuss. Pharmakopöe der Gebrauch der Handelswaare gestattet. Es ist farblos, gelblich oder röthlich, dünnflüssig, von 0,906 spec. Gewicht, starkem, durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch und camphorartigem, kühlendem, zugleich etwas beissendem Geschmack, und ein Gemische mehrerer Oele, von denen das bei

170 bis 180° überdestillirende = $C_{34} H_{26} O$ ist und mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung giebt, das bei 230° destillirende aber $C_{20} H_{15} O_2$ ist und von dickflüssigerer, stärker riechender und saurer Beschaffenheit ist. Das Thymianöl setzt mit der Zeit krystallisirtes Stearopten ab und giebt bei der Rectification über wasserfreie Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff und ein farbloses, sehr bewegliches, naphthaähnlich riechendes Oel, sogen. Thymiol ($C_{20} H_{14} O$), das bei 175° siedet.

Baldrianöl. *Oleum Valerianae.*

Wird nach der Oestreich. Pharmakopöe wie das Chamillenöl, nach der Preuss. wie das Wachholderbeerenöl aus der Wurzel von *Valeriana officinalis* (als *Radix Valerianae minoris* officinell) dargestellt. Es ist grasgrün oder braun, dünnflüssig, von 0,944 spec. Gewicht, durchdringend starkem Baldriangeruch, camphorartigem, gewürzhaftem, nicht brennendem Geschmack und saurer Reaction und setzt bei — 20° nadelförmige Krystalle ab. Es enthält Baldriansäure, von der es durch Rectification über Magnesia geschieden, ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Oel giebt, das aus Borneen (vergl. beim Camphor) und Valerol ($C_{12} H_{10} O_2$) besteht; letzteres ist im isolirten Zustand krystallisirt und von schwachem heuartigem Geruch und geht an der atmosphärischen Luft, in Berührung mit Platinmohr oder beim Schmelzen mit Kalihydrat in Baldriansäure über.

Aetherisches Bittermandelöl. *Oleum Amygdalarum amararum.*

Mit diesem bereits als Benzoylwasserstoff S. 551 beschriebenen Oel ist das Kirschlorberöl aus den Blättern von *Prunus Lauro-Cerasus* (als *Folia Lauro-Cerasi* officinell), das Pfirsichöl, aus den Blättern und Samen von *Persea vulgaris* (früherhin als *Folia* und *Semen*, auch *Flores Persicorum* gebräuchlich), Traubenkirschöl, aus den Blättern und der Rinde von *Cerasus Padus* (davon *Cortex Pruni Padi* officinell), Ebereschenöl, aus der Wurzel von *Sorbus Aucuparia* (davon früher *Baccae Sorbi Aucupariae* gebräuchlich) und Faulbaumöl aus der Rinde von *Rhamnus Frangula* (als *Cortex*, früher auch *Baccae Frangulae* gebräuchlich) identisch oder sehr nahe verwandt.

Senföl. *Oleum Sinapis.*

Wird nach der Preuss. Pharmakopöe dadurch bereitet, dass man zehn Pfund (schwarzen) Senfsamens (als *Semen Sinapis* officinell) im zerstossenen Zustand mit vierzig Pfund Regen- oder Flusswassers innigst mischt und in einem Destillirgefäss durch eingeleitete Wasserdämpfe so lange der Destillation unterwirft, als noch ätherisches Oel übergeht. Die Destillation soll schnell vollführt und das am Boden (der Vorlage) erhaltene Oel sogleich durch Filtration vom Wasser getrennt und sorgfältig aufbewahrt und das erhaltene wässerige Destillat zur Destillation neuer Mengen von Senfsamen verwendet werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0752-8

Es ist für die Operation nichts hinzufügen, und nur zu bemerken, dass man den Senfsamen füglich zuvor durch kaltes Pressen von dem fetten Oel befreien kann und die Destillation mehrere Male mit demselben Wasser wiederholen muss, wenn man bei der an und für sich geringen Ausbeute nicht auch zu grossen Verlust durch den in Wasser löslichen Theil des Oeles erleiden will. Das Senföl ist in den Samen nicht fertig gebildet, sondern entsteht in Folge eines Gährungsactes durch das Myrosin, eine eiweissartige Materie, auf einen noch unbekannten Körper, gleich dem Bittermandelöl durch Emulsin aus dem Amygdalin.

Anmerk. Die Entstehung des Senföles durch Myrosin wird von einer nur im schwarzen Senf enthaltenen Säure abgeleitet, die Myronsäure genannt wird, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel besteht, mit Kali verbunden vorkommt und isolirt durch das Myrosin, aber durch keinen anderen Gährungserreger, sogleich in Senföl umgesetzt wird. Im weissen Senf ist die Myronsäure nicht enthalten, aber eine andere schwefelhaltige Substanz, die durch Myrosin in Sinapin und Rhodanwasserstoff (?) zerlegt wird.

Das Senföl ist gelblich und von 1,0387 spec. Gewicht, im rectificirten Zustand farblos und von 1,0095 spec. Gewicht, hat einen ausserordentlich starken und stechenden Geruch und höchst beissenden Geschmack, im verdünnten Zustand den Geruch und Geschmack des Senfs, reizt als Dampf die Augen stark und bewirkt auf der Haut sehr schnell Röthung und Blasen, siedet bei 148° und löst sich in 50 Theilen Wassers, leicht in Weingeist und Aether; seine empirische Zusammensetzung ist $C_8 H_5 NS_2$, seine rationelle und nachweisbare $C_6 H_5$, $C_2 NS_2$, d. h. Allylrhodanür oder Allyl-Schwefelcyanür. Mit Ammoniak giebt es Thiosinamin ($C_8 H_8 N_2 S_2$ oder $C_8 H_5 NS_2$, $H_3 N$), das krystallisirbar ist und sich wenigstens dadurch als organische Base zeigt, dass es mit Platinchlorid ein krystallisirbares Doppelsalz bildet; durch Digestion des Senföles mit Bleioxydhydrat oder Barythydrat entsteht neben Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff eine wirkliche organische Base, das Sinapolin ($C_{14} H_{12} N_2 O_2$), welches krystallisirbar und zum Theil unzersetzt flüchtig ist und krystallisirbare Salze bildet. Durch Digestion mit Kalihydrat wird das Senföl in Kohlensäure, Ammoniak, einen ölartigen Körper ($C_{28} H_{25} N_3 S_4 O_4$) und Allylrhodanür-Schwefelwasserstoffschwefelkalium ($C_6 H_5$, $Cy S_2 + KS, SH$) verwandelt. Das Senföl löst in der Wärme Schwefel auf, der beim Erkalten zum Theil auskrystallisirt.

Das Senföl ist der wirksame Theil im Senfteig, *Sinapismus*, der nach der Preuss. Pharmakopöe auf Verordnung stets frisch dadurch bereitet wird, dass man gestossenen Senfsamen mit so viel kochend heissem Wasser anrührt, um einen weichen Aufschlag zu geben.

Das Meerrettigöl, aus der Wurzel von *Armoracia rusticana* (als *Radix recens Armoraciae* gebräuchlich), das Iberiskressenöl, aus den Samen von *Lepidium Iberis* (davon früher *Herba Iberidis* gebräuchlich), das Täschelöl, aus den Samen von *Capsella Bursa pastoris* (davon früher

Herba Bursae pastoris gebräuchlich), Hederichöl, aus den Samen von *Raphanus Raphanistrum* (früher als *Semen Rapistri* gebräuchlich), und Wild-Senföl, aus den Samen von *Sisymbrium officinale* (früher als *Semen*, auch *Herba Erysimi* gebräuchlich), sind mit dem Senföl identisch und gleich zusammengesetzt. Das Lauchelöl, von *Alliaria officinalis* (davon früher *Herba* und *Semen Alliariae* gebräuchlich) und das Ackertäschelöl, von *Thlaspi arvense* (wovon sonst *Semen Thlaspeos* gebräuchlich), sind Gemische von Senföl, d. h. Allylrhodanür und Allylsulphür. Dieses letztere ($C_6 H_5 S$) macht wiederum den Hauptbestandtheil des Knoblauchöles, aus den Knollen von *Allium sativum* (als *Radix s. Bulbus Allii sativi* gebräuchlich), und zwar neben Allylsulphid ($C_6 H_5 S_2$), das durch Kalium in Allylsulphür verwandelt wird, und Allyloxyd ($C_6 H_5 O$) aus. Ob das Löffelkrautöl, aus dem Kraut von *Cochlearia officinalis* (davon *Herba Cochleariae* officinell), welches ebenfalls schwefelhaltig ist, mit den Allyl-Verbindungen in Connex steht, ist noch unbekannt; eben so sind die schwefelhaltigen Oele aus den Samen von *Lepidium ruderale* (davon früher *Herba Lepidii ruderalis* gebräuchlich), *Lepidium latifolium* (davon früher *Herba Lepidii* gebräuchlich) und *Lepidium campestre*, aus dem Kraut von *Lactuca sativa* (früher als *Herba Lactucae sativae* gebräuchlich), aus dem Kraut und den Samen von *Tropaeolum majus* (früher als *Herba* und *Semen Nasturtii indici* gebräuchlich), aus der Wurzel und den Samen von *Raphanus sativus* (früher als *Semen Raphani nigri* gebräuchlich), aus den Samen von *Brassica Napa*, *Cochlearia Coronobus* und *Cheiranthus annuus* noch nicht genau untersucht. — Das Asandöl, durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasser darzustellen, lässt sich als eine Wasserstoffverbindung des Allylsulphürs betrachten, denn seine Zusammensetzung = $C_{12} H_{11} S$ lässt sich auch durch $H, 2 C_6 H_5$ ausdrücken; es giebt bei der Erhitzung mit Natronkalk unter anderen Producten auch Baldriansäure.

Oele von officinellen und wichtigeren Pflanzenstoffen.

Akazienöl, aus den Blumenblättern der einheimischen Akazie durch Aether auszuziehen und aus der in der Ruhe sich bildenden oberen Schicht durch Destillation und Verdampfen des Aethers zu gewinnen, ist dicklich und lässt sich durch Filtriren in ein gelbes flüssiges Oel und eine wachsähnliche Substanz scheiden.

Dillöl, aus den Samen von *Anethum graveolens* (als *Semen Anethi* gebräuchlich), ist blassgelb, von 0,881 spec. Gewicht, eigenthümlichem, durchdringendem, den Samen ähnlichem Geruch und anfangs erwärmend süsslichem, später aber brennend scharfem Geschmack und in 10 Theilen wasserfreien Weingeists löslich.

Sternanisöl, aus den Früchten von *Illicium anisatum* (als *Semen Anisi stellati* officinell), ist blassgelb, im Geruch und Geschmack dem Anisöl ähnlich, aber dünnflüssiger, bei 2° noch flüssig und leicht in Weingeist und Aether löslich und setzt bei niedriger Temperatur Stearopten ab, das mit dem des Anisöles identisch ist.

Angelikaöl, aus der Wurzel von *Archangelica officinalis* (als *Radix Angelicae* officinell), ist farblos, leichter als Wasser, von dem eigenthümlichen Geruch der Wurzel und lange anhaltendem, gewürzhaftem Geschmack, etwas in Wasser löslich und leicht verharzend.

Esdragonöl, aus dem Kraut von *Artemisia Dracunculus* (früher als *Herba Dracunculi* officinell), ist ein Gemische verschiedener Oele, von denen das mit dem mittleren Siedpunkt farblos, dünnflüssig, von 0,945 spec. Gewicht und dem eigenthümlichen Geruch des Krautes ist, bei 206° siedet, bei 0° noch nicht erstarrt und mit dem Anisstearopten isomer ist, auch mit Schwefelsäure, Zinnchlorid und Salpetersäure dieselben Producte giebt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0754-9

Beifussöl, aus dem Kraut von *Artemisia vulgaris* (als *Summitates*, auch *Radix Artemisiae* officinell), ist grünlichgelb, butterartig, von dem eigenthümlichen Beifussgeruch und brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, in Weingeist und Aether löslich.

Basilicumöl, aus dem Kraut von *Ocimum Basilicum* (als *Herba Basilici* officinell), setzt sehr bald krystallisirbares, in heissem Wasser, in Weingeist und Aether lösliches Stearopten ab, das wie das Terpentinölhydrat zusammengesetzt ist.

Birkenöl, aus den Blättern und Knospen von *Betula alba*, ist farblos oder gelblich, dünnflüssig, von stark balsamischem, bei starker Verdünnung rosenähnlichem Geruch und milde süsslichem, hintennach scharf balsamischem Geschmack, wird in der Kälte nicht starr und setzt Stearopten ab.

Buccoöl, aus den Blättern von *Diosma crenata* (als *Folia Bucco* officinell), ist goldgelb, von stark reizendem scharfem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser und in diesem etwas löslich.

Weiss-Zimmtöl, aus der Rinde von *Canella alba* und *lancifolia* (als *Cortex Canellae albae* officinell), ist ein Gemenge mehrerer Oele, von denen ein saures mit der Nelkensäure identisch ist, das schwerste ($C_{12} H_{10} O_2$) einen eigenthümlichen Geruch besitzt, das leichtere die Hauptmasse des rohen Oeles ausmachende, eigenthümlich nach Cajeputöl riechende aber aus einem bei 166° ($C_{10} H_9 O$), einem bei 180° ($C_{21} H_{20} O_3$) und einem bei 245° überdestillirenden, am stärksten nach Cajeputöl riechenden Oel ($C_{12} H_{10} O$) von 0,94 spec. Gewicht besteht.

Cardamomöl, aus den Samen von *Elettaria Cardamomum* (als *Semen Cardamomi* officinell), ist farblos oder etwas grünlich, von 0,945 spec. Gewicht, gewürzhaftem und camphorartigem Geruch und brennendem Geschmack und in Weingeist, concentrirter Essigsäure und Kalilauge löslich; es setzt Stearopten ab, das mit dem Terpentinölhydrat identisch und isomer ist.

Cascarillöl, aus der Rinde von *Croton Eluteria* (als *Cortex Cascarillae* officinell), ist gelb, auch grün oder blau, von 0,938 spec. Gewicht, starkem Geruch und aromatischem Geschmack und giebt bei der Rectification ein Oel von 0,862 spec. Gewicht und 173° Siedpunkt und ein mehr dickliches sauerstoffhaltiges Oel.

Römisch-Chamillenöl, aus den Blüthen von *Anthemis nobilis* (als *Flores Chamomillae romanae* officinell), ist im Geruch und in der Farbe dem gewöhnlichen Chamillenöl ähnlich.

Traubenkrautöl, aus dem Kraut von *Chenopodium ambrosioides* (als *Herba Botryos mexicanae* officinell), ist gelblich, sehr dünnflüssig, leichter als Wasser, von eigenthümlichem Geruch und aromatischem, bitterlichem, brennendem Geschmack und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und wird nicht von Kalilauge, aber von Ammoniak zu einem beständigen Liniment aufgenommen und von Salpetersäure und Schwefelsäure in harzige Körper verwandelt.

Wurmsamenöl, aus den unentwickelten Blüthenknospen von *Artemisia Contra* und anderer Arten (als *Semen Cinae* officinell), ist blassgelb, von 0,93 spec. Gewicht, durchdringend widerlichem Wurmsamengeruch und bitterlich camphorartigem Geschmack; besteht aus mehreren, sauerstoffhaltigen, isomeren Oelen ($C_{12} H_{10} O$) und giebt bei der Rectification über wasserfreie Phosphorsäure das Cinen ($C_{12} H_9$), das farblos, dünnflüssig, von 0,825 spec. Gewicht, eigenthümlichem, dem Wurmsamen ähnlichem Geruch und schwachem, hintennach etwas brennendem Geschmack und in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich ist.

Maiblumenöl, aus den Blüthen von *Convallaria majalis* (als *Flores Convallariae majalis* gebräuchlich), ist krystallinisch, von starkem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0755-5

Koriander**öl**, aus den Samen von *Coriandrum sativum* (als *Semen Coriandri* officinell), ist blassgelblich, von 0,871 spec. Gewicht, stark aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 150°; das rectificirte Oel ($C_{10}H_9O$) giebt bei der Destillation über wasserfreie Phosphorsäure ein gelbliches Oel ($C_{10}H_8$) von widerlichem Geruch.

Wintersrinden**öl**, aus der Rinde von *Drimys Winteri* (als *Cortex Winteranus verus s. Costi acris* officinell), ist gelb, leichter als Wasser, von durchdringendem Geruch und terpentinartigem Geschmack; setzt bald Stearopten ab.

Courbaril**öl**, Anime**öl**, aus dem Animeharz, ist farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack und bleibt bei niedriger Temperatur flüssig.

Saffran**öl**, aus dem Stigma von *Crocus sativus* (als *Crocus* officinell), ist gelb, leichtflüssig, schwerer als Wasser, von Saffrangeruch und scharfem bitterem Geschmack; verwandelt sich mit der Zeit in ein weisses, krystallinisches, auf Wasser schwimmendes Stearopten.

Culilaban**öl**, aus der Rinde von *Laurus Culilaban* (als *Cortex Culilaban* officinell), ist farblos, schwerer als Wasser, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl und giebt mit Salpetersäure eine carmoisinrothe, durch Wasser fällbare Lösung.

Kreuzkümmel**öl**, aus den Samen von *Cuminum Cyminum* (als *Semen Cumini* officinell), ist farblos oder gelblich, sehr dünnflüssig, von 0,975 spec. Gewicht, eigenthümlich starkem unangenehmem Geruch und gewürzhaftem, brennendem Geschmack und besteht aus einem sauerstofffreien Oel ($C_{20}H_{14}$), das Cymin heisst und sich auch bei der Rectification des Camphors über wasserfreie Schwefelsäure bildet, und einem sauerstoffhaltigen, dem Anisstearopten isomeren Oel, das farblos, vom Geruch des Kreuzkümmels und brennendem Geschmack ist, bei 200° siedet und durch die Einwirkung von Licht oder durch Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure verwandelt wird.

Dahlien**öl**, aus den Wurzelknollen von *Dahlia pinnata*, ist leichter als Wasser, von starkem Geruch und süsslichem, hintennach brennendem Geschmack, verharzt sich an der Luft und wird in Berührung mit Wasser krystallinisch.

Brea**öl**, aus dem *Arbol a Brea*-Harz, ist gelblichgrün, leichter als Wasser und von starkem Geruch; Lançon**öl**, aus dem Harz von *Arbre du Lançon*, ist blassgelb, leichter als Wasser und vom Geruch der Lohe; Guiana**öl**, von einem Baum der Gattungen *Ocotea*, *Lithea* oder *Persea*, ist farblos, leichter als Wasser, von terpentinartigem Geruch und warmem, stechendem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether löslich; Fernambuk**öl**, aus dem Holz von *Caesalpinia crista* (als *Lignum Fernambuci* gebräuchlich), ist von pfefferartigem Geruch und Geschmack und reducirt sehr schnell Goldchlorid.

Galgant**öl**, aus der Wurzel von *Alpinia Galanga* (als *Radix Galangae* officinell), ist gelblichweiss, leichter als Wasser, von cajeputähnlichem Geruch und aromatisch camphorartigem Geschmack, nicht sehr flüchtig, sauerstoffhaltig ($C_{22}H_{21}O_3$) und leicht in Weingeist und Aether löslich; wird an der Luft dick und geruchlos.

Gaultheria**öl**, aus *Gaultheria procumbens* als Educt, aus der Rinde von *Betula lenta* durch Einwirkung eines emulsinartigen Körpers auf Gaultherin (s. S. 684) als Product zu gewinnen, ist röthlich oder grün, nach der Rectification farblos, von 1,073 spec. Gewicht, starkem angenehmem Geruch, erwärmendem, aromatischem Geschmack und 200° Siedpunkt. Es ist ein Gemenge von salicylsaurem Methyloxyd und Gaultherylon ($C_{10}H_8$), welches farblos, sehr dünnflüssig und von angenehmem, etwas pfefferartigem Geruch ist, bei 160° siedet und durch Salpetersäure, Chlor und Brom mit starker Reaction verändert wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0756-1

Hedwigiaöl, aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera*, ist gelblich, leichter als Wasser, von terpentinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack und leicht in Weingeist, noch leichter in Aether löslich; wird durch Salzsäure amaranthroth und durch kalte Salpetersäure roth gefärbt, in der Hitze verharzt.

Ysopöl, aus dem Kraut von *Hyssopus officinalis* (als *Herba Hyssopi* officinell), ist blassgelb oder grünlich, im Alter bräunlich und dick, von eigenthümlichem Ysopgeruch und scharfem camphorartigem Geschmack und leicht in Weingeist löslich; besteht aus mehreren Oelen von verschiedenem Siedpunkt und verschiedener Zusammensetzung.

Jasminöl, aus den Blüthen von *Jasminum officinale* (als *Flores Jasmini* gebräuchlich) durch fettes Oel zu extrahiren und den Auszug mit wenig Wasser zu destilliren, setzt schon bei 6° ein sauerstofffreies Stearopten in glänzenden Blättern ab, das keinen Geruch und einen camphorähnlichen Geschmack besitzt. Das Ostindische Jasminöl, das sich durch den Wohlgeruch auszeichnet, wird aus den Blüthen von *Jasminus Sambuc* (früher als *Flores Manorae* gebräuchlich) gewonnen.

Iwarancusaöl, aus der Wurzel von *Andropogon Iwarancusa* (früher als *Radix Iwarancusae* officinell), ist gelb, leichter als Wasser, von rosenähnlichem Geruch und angenehmem scharfem Geschmack und giebt bei der Rectification mit Wasser unter Rücklassung von Harz ein farbloses Oel ($C_{20}H_{17}O$ oder $C_{20}H_{16}, HO$) von weniger angenehmem Geruch, das durch Kalium in ein anderes Oel ($C_{20}H_{16}$) umgeändert wird.

Aetherisches Lorbeeröl, aus den Früchten von *Laurus nobilis* (als *Baccae Lauri* officinell), ist im rohen Zustand schmutzigweiss, schon über 1° fest, von 0,914 spec. Gewicht, starkem Geruch und bitterem Geschmack und zerfällt durch Rectification in ein dünnflüssiges Oel von 0,857 und ein dickflüssiges von 0,885 spec. Gewicht, welche beide isomer ($C_{20}H_{16}O$) sind.

Porschöl, aus dem Kraut von *Ledum palustre* (früher als *Herba Ledi palustris s. Rosmarini sylvestris* officinell), ist gelb, leichter als Wasser, von durchdringendem betäubendem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack und setzt krystallisirbares Stearopten ab, das zwar geruchlos ist, aber bei der Verflüchtigung betäubend wirkende Dämpfe verbreitet.

Rosenholzöl, aus dem Wurzelholz von *Convolvulus scoparius* (als *Lignum Rhodii* gebräuchlich), ist blassgelb, im Alter röthlich, dünnflüssig, von rosenähnlichem Geruch und scharfem, aromatischem, zugleich bitterlichem Geschmack und leicht in Weingeist löslich.

Wolfsfussöl, aus dem Kraut von *Lycopus europaeus* (früher als *Herba Marrubii aquatici* gebräuchlich), ist grün, leichter als Wasser und schon bei 12° butterartig.

Melissenöl, aus dem Kraut von *Melissa officinalis* (als *Folia Melissae* officinell), ist blassgelb, von 0,975 spec. Gewicht, angenehmem citronenähnlichem Geruch und aromatischem, nicht scharfem Geschmack; setzt in der Kälte Stearopten ab.

Poleiöl, aus dem Kraut von *Mentha Pulegium* (als *Herba Pulegii* officinell), ist von 0,927 bis 0,939, im rectificirten Zustand von 0,925 spec. Gewicht und von eigenthümlichem, minzenartigem Geruch und Geschmack, siedet im gereinigten Zustand bei 185° und hat dieselbe Zusammensetzung, wie der gewöhnliche Camphor; im rohen Zustand setzt es Stearopten ab.

Römisch-Minzöl, aus dem Kraut von *Mentha viridis* (früher als *Herba Menthae romanae* gebräuchlich), ist von 0,914, im gereinigten Zustand von 0,876 spec. Gewicht, eigenthümlichem minzenartigem Geruch und Geschmack und siedet im gereinigten Zustand ($C_{35}H_{18}O$) bei 166° constant.

Schafgarbenöl, aus den Blüthen von *Achillea Millefolium* (als *Flores Millefolii* officinell), ist gesättigt blau oder grün, im Alter missfarbig, dickflüssig und von 0,92 spec. Gewicht, schafgarbenähnlichem Geruch und gewürz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0757-6

haftem camphorartigem Geschmack, löst sich leicht in Weingeist und erhitzt sich mit Iod nur schwach.

Monardenöl, aus dem Kraut von *Monarda punctata* (als *Herba Monardae* gebräuchlich), scheidet sich leicht in ein flüssiges Oel ($C_{20} H_{24} O$), das nach Thymian riecht, bei 224° siedet und an der Luft braun wird, und in ein krystallisirbares Stearopten ($C_7 H_7 O$), das bei 48° schmilzt und bei 220° siedet.

Gagelöl, aus den Blättern von *Myrica Gale*, ist dunkelgelb, von 0,876 spec. Gewicht, angenehmem, der Mutterpflanze ähnlichem Geruch und anfangs mildem, dann brennendem, zusammenziehendem Geschmack und wie der Benzoylwasserstoff ($C_{14} H_6 O_2$) zusammengesetzt; lässt bei 12° gegen $^1/_{10}$ Stearopten fallen.

Myrrhenöl, aus der Myrrhe durch Destillation mit Wasser, ist farblos, im Alter gelblich, dünnflüssig, schwerer als Wasser, von Myrrhengeruch und anfangs mildem, dann balsamischem und camphorartigem Geschmack und leicht in Weingeist löslich, aber nicht mit diesem destillirbar, und verharzt sich an der Luft und am Licht. Ein aus der weingeistigen Myrrhentinctur erhaltenes Oel zeigte sich leichter als Wasser und als $C_{44} H_{33} O_4$ zusammengesetzt.

Aetherisches Muskatnussöl, aus den Samen von *Myristica moschata* (als *Semen Nucistae* oder *Nuces moschatae* officinell), ist farblos oder blassgelb, ziemlich dünnflüssig, von 0,92 spec. Gewicht, muskatnuss- oder camphorartigem Geruch und scharfem, stechendem Geschmack und besteht aus einem leichten, flüssig bleibenden Oel und einem festen Körper, Myristicin ($C_{10} H_{18} O_3$), das krystallisirbar, schmelzbar, aber nicht flüchtig ist.

Schwarzkümmelöl, aus den Samen von *Nigella sativa* (als *Semen Nigellae* officinell) ist klar, schillernd, leichter als Wasser und vom Geruch des Fenchelöles und Bittermandelöles, über Kalilauge rectificirt von schwächerem Geruch; am Kali bleibt ein butterartiges, nach Camphor riechendes Oel gebunden.

Tabaköl, soll in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* (als *Folia Nicotianae* officinell) enthalten, nach der Formel $C_{70} H_{48} N_3 O_{11}$ zusammengesetzt sein und bei der Destillation mit Kali Nicotin geben.

Weihrauchöl, durch Destillation des Weihrauchs mit Wasser erhalten, ist farblos, von 0,806 spec. Gewicht und dem Terpentinöl nicht unähnlichem Geruch und wie das Römisch-Minzöl ($C_{25} H_{18} O$) zusammengesetzt.

Kretisch-Dostenöl, aus dem Kraut von *Origanum creticum* und *smyrnaeum* (als *Herba Origani cretici* officinell), ist hell und strohgelb, im Alter rothbraun, dünnflüssig, von 0,946 spec. Gewicht, durchdringendem, gewürzhaftem Geruch, scharfem, brennendem Geschmack und saurer Reaction.

Dostenöl, aus dem Kraut von *Origanum vulgare* (als *Herba Origani vulgaris* officinell), ist strohgelb, dünnflüssig, von 0,89 bis 0,90 spec. Gewicht, dostenartigem Geruch und scharfem, aromatischem Geschmack, setzt Stearopten ab und ist bei 164° constant siedend = $C_{52} H_{41} O$ oder vielleicht = $C_5 H_4$ zusammengesetzt.

Wandflechtenöl, aus *Parmelia parietina*, ist grün, leichter als Wasser und von butterartiger Consistenz und unangenehmem schimmelartigem Geruch und Geschmack.

Petersilienöl, aus den Samen von *Apium Petroselinum* (als *Semen Petroselini*, auch *Radix Petroselini* officinell), ist gelblich oder grünlich, schwerer als Wasser und von eigenthümlichem Petersiliengeruch und etwas brennendem Geschmack und wird durch Schütteln mit Wasser in ein leichtes und ein schweres Oel zerlegt; das leichte Oel ist wie das Terpentinöl ($C_{20} H_{16}$) zusammengesetzt, farblos, flüssig und von starkem Petersiliengeruch, siedet bei 160° und absorbirt viel Salzsäuregas; das schwere Oel ($C_{12} H_8 O_3$) wird bald fest und krystallinisch, schmilzt bei 30° und wird dann erst unter 0° wieder fest.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0758-2
DFG

Wasserfenchelöl, aus den Samen von *Oenanthe Phellandrium* (als *Semen Foeniculi aquatici s. Phellandrii* officinell), ist bräunlichgelb und von starkem aromatischem Geruch und Geschmack, scheint narkotisch zu wirken und enthält Stickstoff oder Ammoniak oder eine flüchtige Pflanzenbase.

Pichurimöl, aus den Samen von *Nectandra Puchury major* und *minor* (als *Fabae Pichurim majores* und *minores* officinell), ist wegen Gehalt von viel Stearopten schon bei mittlerer Temperatur fest, schmutzigweiss, von schwachem Geruch und scharfem bitterem Geschmack, bräunt sich an der Luft; das Stearopten ist krystallisirbar, fast geruchlos, aber von aromatischem Geschmack und nicht in kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich. Werden die Pichurimbohnen mit schwefelsäurehaltigem Wasser destillirt, so geht ein stearoptenfreies, blassgelbes, auf Wasser schwimmendes, dem Lorbeer- und Sassafrasöl ähnlich riechendes, in Weingeist leicht lösliches Oel über.

Nelkenpfefferöl, aus den Fruchtkapseln von *Myrtus Pimenta* (als *Semen* oder *Fructus Pimentae* gebräuchlich), ist gelblich oder farblos, schwerer als Wasser, von dem Nelkenöl ähnlichem Geruch und Geschmack und diesem überhaupt ähnlich, auch ein saures Oel enthaltend.

Pimpinellöl, aus der Wurzel von *Pimpinella Saxifraga* (als *Radix Pimpinellae albae* officinell), ist gelb, dünnflüssig, sehr flüchtig, leichter als Wasser, von unangenehmem, petersilienartigem Geruch und bitterem, kratzendem Geschmack. Das Oel der Wurzel von *Pimpinella magna* (als *Radix Pimpinellae magnae* früher gebräuchlich) ist zähe, hellblau.

Pappelöl, aus den Knospen von *Populus nigra* (als *Gemmae* oder *Oculi Populi* gebräuchlich), ist farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch und nicht in Wasser, schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich.

Sagapenöl, aus dem Sagapen durch Destillation mit Wasser darstellbar, ist blassgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser, von knoblauchartigem Geruch und anfangs mildem, dann erwärmendem bitterlichem Geschmack und leicht in Weingeist und Aether löslich; wird an der Luft dick und erhält dann einen terpentin- und camphorähnlichen Geruch.

Hollunderblüthenöl, aus den Blüthen von *Sambucus nigra* (als *Flores Sambuci* officinell), ist fest, krystallinisch, grünlichweiss, von bitterlich-brennendem, hintennach kühlendem Geschmack und neutral, nach einer anderen Angabe sehr flüchtig, hellgelb, an der Luft braun und dick werdend und von Terpentingeruch.

Sassafrasöl, aus dem Wurzelholz von *Sassafras officinale* (als *Lignum Sassafras* officinell), ist farblos oder gelblich, im Alter dunkelgelb oder röthlichgelb, von 1,09 spec. Gewicht, angenehmem, fenchelartigem Geruch und scharfem, gewürzhaftem Geschmack; das bei 228° destillirende Oel ($C_{18} H_{10} O_4$) giebt mit Ammoniak ein anderes Oel ($C_{20} H_{10} O_4$), das sich mit Brom verbindet. Das rohe Oel setzt mit der Zeit viel Stearopten ab, das krystallisirbar, schon bei der Wärme der Hand schmelzbar und vom Geruch und Geschmack des Oeles ist und in Berührung mit Luft wieder flüssig wird.

Spieröl, aus den Blüthen von *Spiraea Ulmaria* (früher als *Flores*, auch *Radix* und *Herba Ulmariae* gebräuchlich), präexistirt nicht, sondern wird analog dem Gaultheriaöl gebildet, ist ein Gemenge von Salicylwasserstoff oder Spiroylwasserstoff, einem flüssig bleibenden Oel und einem camphorartigen, krystallisirbaren, bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibenden Körper.

Lilacöl, aus den Blüthenblättern von *Syringa vulgaris* durch Aether auszuziehen und den gesättigten Auszug der Ruhe zu überlassen, wobei sich eine leichte Schicht absondert, die rectificirt und das Destillat dem freiwilligen Verdunsten überlassen, das Oel als eine dickliche Masse hinterlässt, die durch Filtriren in eine wachsähnliche Substanz und ein gelbes flüssiges Oel zerfällt, das nach und nach mehr von der festen Substanz abscheidet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0759-1

Theeöl, aus den Blättern von *Thea chinensis* (als *Folia Theae* in vielen Sorten gebräuchlich), in ähnlicher Weise wie das Lilacöl zu gewinnen, ist citronengelb, leichter als Wasser, bald fest und von äusserst starkem und betäubendem Geruch des Thees; soll für sich giftig wirken, besitzt aber in der natürlichen Verbindung mit Gerbstoff die eigenthümlichen Wirkungen des Thees.

Lebensbaumöl, aus den Blättern und jungen Zweigen von *Thuja occidentalis* (als *Herba Arboris vitae* gebräuchlich), ist farblos, im Alter gelblich, leichter als Wasser und von eigenthümlichem, dem Rainfarrn ähnlichem Geruch und camphorartigem Geschmack und besteht aus zwei Oelen; das eine Oel ($C_{10} H_8 O_2$) siedet zwischen 193 und 196°, das andere ($C_8 H_7 O$) zwischen 200 und 206°; das über Aetzkali rectificirte Oel ($C_{10} H_8 O$) giebt bei wiederholter Destillation mit Iod einen Kohlenwasserstoff, Thujon, das farblos und von terpentinölähnlichem Geruch und scharfem Geschmack ist und bei 165 bis 175° siedet.

Lindenblüthenöl, aus dem über den Blüthen von *Tilia intermedia* und anderen Arten (als *Flores Tiliae* officinell) abgezogenen und mit Kochsalz geschwängerten Wasser durch Aether auszuziehen, ist nach dem Verdampfen desselben farblos, dünnflüssig, leicht destillirbar und wenig oxydirbar.

Pfefferkrautöl, aus dem Kraut von *Satureja hortensis* (als *Herba Saturejae* gebräuchlich), ist gelblich und vom Geruch und Geschmack des Krautes.

Quendelöl, aus dem Kraut von *Thymus Serpyllum* (als *Herba Serpylli* officinell), ist gelb oder bräunlichgelb, dünnflüssig, im Alter roth und dickflüssig, von angenehmem, citronenartigem Geruch und bitterem, gewürzhaftem Geschmack und leicht in Weingeist löslich.

Zittweröl, aus der Wurzel von *Curcuma Zedoaria* (als *Radix Zedoariae* officinell), ist trübe, weisslichgelb, dickflüssig und von camphorähnlichem Geruch und Geschmack; besteht aus einem leichten und einem schweren Oel und einer camphorartigen Substanz.

Ingweröl, aus der Wurzel von *Zingiber officinale* (als *Radix Zingiberis* officinell), ist blassgelb, von feinem Ingwergeruch und anfangs mildem, dann beissendem und bitterlichem Geschmack und 0,893 spec. Gewicht und siedet bei 246°; das rectificirte Oel ($C_{80} H_{69} O_5 = 4 C_{20} H_{16} + 5 HO$) mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, giebt ein gelbliches Oel ($C_{20} H_{16}$), das sich mit Salzsäuregas verbindet.

Hopfenöl, aus den weiblichen Blüthen von *Humulus Lupulus* (als *Strobili s. Coni Lupuli* gebräuchlich), ist hellbräunlichgelb, von 0,968 spec. Gewicht, starkem, aber nicht betäubendem Geruch und brennendem, schwach bitterem Geschmack, röthet an der Luft nach und nach Lackmus, wirkt nicht narkotisch und löst sich etwas in Wasser. Das rohe Oel für sich bei 210° rectificirt, giebt ein sauerstoffhaltiges Oel ($C_{20} H_{18} O_2$), bei der Destillation über Kali entsteht aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas ein Kohlenwasserstoff ($C_5 H_4$), Pelargonsäure und Caprylsäure.

Storaxöl, aus dem flüssigen Storax durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natron gewonnen, ist mit dem Oel aus dem Tolubalsam und dem Zersetzungsproduct der Zimmtsäure durch Kali identisch.

Camphoröl, soll aus den camphorgebenden Bäumen von selbst ausfliessen und sich nach einiger Zeit durch die Einwirkung der Luft in gewöhnlichen Camphor verwandeln; es ist nach der Rectification, wobei sich ein Theil in Camphor umsetzt, wasserhell, sehr dünnflüssig und von 0,97 spec. Gewicht, stark lichtbrennender Kraft und camphor- und cajeputölähnlichem Geruch und verbindet sich mit Salzsäure.

Das Oel von *Osmitopsis asteriscoides* ist dem Cajeputöl sehr ähnlich und mit dem Borneocamphor ($C_{10} H_9 O$) isomer.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0760-2
DFG

c. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor. *Camphora.*

Der Camphor findet sich, zum Theil wohl als Oxydationsproduct, in den ätherischen Oelen verschiedener Pflanzen, namentlich in denen von den Labiaten, als sogen. Stearopten, in besonders grosser Menge aber in allen Theilen von *Camphora officinarum* oder *Laurus Camphora*, bildet sich aber auch bei der Einwirkung von Chromsäure oder Salpetersäure auf einige ätherische Oele. Der Camphor, welcher aus Japan hauptsächlich kommt, unterscheidet sich in der Zusammensetzung und in einigen Eigenschaften von demjenigen, der von Borneo kommt und von *Dryobalanops Camphora* stammt, sich aus dem oben beschriebenen Camphoröl abscheidet und bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Baldrianöl erzeugt wird, wesshalb beide Arten nachstehend beschrieben werden. Die Gewinnung der Camphor-Arten ist ziemlich gleich und wird in Japan, China und Cochinchina, so wie auf einigen Inseln des indischen Archipels auf die Weise ausgeführt, dass man die mit Camphor durchdrungenen Wurzeln, Stämme, Aeste und Blätter im zerkleinerten Zustand einer rohen Destillation unterwirft und die Dämpfe in dem Helm an Stroh oder Binsen verdichten lässt. In *Dryobalanops Camphora* findet er sich bereits in ganzen Stücken, die nur herausgenommen und verpackt werden. Die Reinigung der einen oder anderen Art findet in Europa durch eine Sublimation statt.

Der Japanische oder Laurineencamphor ($C_{10} H_8 O$) ist diejenige Art, welche in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist (doch kommt wohl in den Apotheken eben so oft die folgende Art vor). Er kommt in kreisrunden, nach oben gewölbten, unten gehöhlten Kuchen im Handel vor, ist weiss, durchscheinend, fest, zähe, nur nach dem Befeuchten mit Weingeist pulverisirbar, von 0,985 bis 0,996 spec. Gewicht, unter 0° schwerer als Wasser, von eigenthümlich starkem Geruch und erwärmend bitterlichem Geschmack, bei 175° schmelzbar, bei 204° kochend, dabei ohne Zersetzung und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und nicht in Wasser, leicht in wässerigem Weingeist, Aether, Oelen, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und, ohne Zersetzung, in concentrirten Mineralsäuren, aber nicht in Alkalien löslich und verbindet sich mit Schwefel, Phosphor und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ($C_{10} H_8 O$, 2 Cl H), Fluorwasserstoffsäure und Schwefligsäure. Der Camphor wird durch Salpetersäure in Camphorsäure ($C_{10} H_7 O_3$, HO), durch Leiten des Dampfes über erhitztes Kalkkali in Campholsäure ($C_{20} H_{17} O_3$, HO), durch Leiten über erhitzten Aetzkalk unter ande-

ren Producten auch in Camphron ($C_{30} H_{22} O$), durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure in Camphogen ($C_{10} H_7$) und durch Destillation über Iod (nach mehrtägigem Stehen) in Colophen, Camphokreosot und Camphin verwandelt und entlässt bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Wasserstoff unter Substitution durch Chlor oder Brom in verschiedenen Verhältnissen.

Der Borneo-, Sumatra- oder Dipterocarpeencamphor, auch Borneol ($C_{10} H_9 O$) genannt, kommt in gleichen Kuchen im Handel vor, krystallisirt in kleinen, weissen, durchsichtigen Prismen mit rhombischer Basis (der Laurineencamphor hingegen in Oktaëdern), schmeckt wie der vorige, aber zugleich pfefferartig, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie der Laurineencamphor, wird in diesen durch Salpetersäure verwandelt und giebt bei der Destillation über wasserfreie Phosphorsäure Borneen ($C_{10} H_8$), das auch durch Destillation von Baldrianöl über Kali gebildet wird und eine farblose, angenehm terpentinartig riechende Flüssigkeit ist, die mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung bildet und durch Digestion mit weingeistiger Kalilösung in Dipterocarpeencamphor, durch rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in Laurineencamphor verwandelt wird.

Der Bernsteincamphor ($C_{20} H_{18} O_2$) ist mit dem Borneocamphor isomer, unterscheidet sich aber von diesem durch sein geringeres Rotationsvermögen. Er wird durch Destillation des Bernsteins mit $^1/_4$ Aetzkalis und einer grossen Menge Wassers erhalten.

Asaron oder Haselwurzelcamphor ($C_{20} H_{12} O_5$), in der Wurzel von *Asarum europaeum* (als *Radix Asari* officinell), ist krystallinisch, von 0,95 spec. Gewicht, aromatischem, camphorartigem Geruch und Geschmack und bei 40° schmelzbar, siedet bei 300°, ist jedoch nur in Verbindung mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist; wird durch längere Berührung mit wasserfreiem Weingeist oder beim längeren Erhitzen auf 120° in einen isomeren, nicht krystallisirbaren Körper verwandelt.

Helenon oder Alantcamphor ($C_{21} H_{14} O_3$), in der Wurzel von *Inula Helenium* (als *Radix Enulae s. Helenii* officinell), ist krystallisirbar, leichter als Wasser, bei 72° schmelzbar, vom Geruch und Geschmack der Alantwurzel, siedet bei 275°, ist jedoch schon bei niedrigerer Temperatur in aromatisch riechenden Dämpfen flüchtig und nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Oelen und Kalilauge löslich und wird bei der Destillation über wasserfreier Phosphorsäure in Helenen ($C_{15} H_{13}$) verwandelt, das tropfbarflüssig, farblos, leichter als Wasser, von schwachem Geruch und scharfem Geschmack ist.

Iron oder Iriscamphor ($C_4 H_4 O$), in der Wurzel von *Iris florentina* (als *Radix Ireos florentinae* officinell), ist perlmutterglänzend, blättrig krystallinisch, nicht in Wasser löslich.

Cumaron oder Tonkocamphor ($C_{18} H_6 O_4$ oder $C_{18} H_7 O_4$), findet sich in den Samen von *Dipteryx odorata* (als *Fabae de Tonco* gebräuchlich), im Kraut von *Asperula odorata* (früher als *Herba Asperulae*, jetzt zum Mai-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0762-3

trank [Waldmeister] gebräuchlich), *Melilotus officinalis* (als *Herba Meliloti* officinell), *Angraecum fragrans* (Fahamblätter) und *Anthoxanthum odoratum;* ist krystallisirbar, hart, zwischen den Zähnen knirschend, schwerer als Wasser, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, bei 50° schmelzbar, bei 270° unzersetzt flüchtig, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether löslich, auch unzersetzt in Salzsäure und Salpetersäure, und wird von Schwefelsäure verkohlt, von concentrirter Salpetersäure in Nitrocumarin ($C_{18} H_5 [NO_4] O_4$) und Kohlenstickstoffsäure und durch Schmelzen mit Kalihydrat in Cumarinsäure ($C_{18} H_7 O_5, HO$) verwandelt.

Betulon oder Birkencamphor ($C_{40} H_{33} O_4$), vielleicht auch $C_{10} H_8 O$ = Laurineencamphor), aus der Rinde von *Betula alba*, ist wollig oder körnig krystallinisch, in einem Luftstrom unzersetzt flüchtig und nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether und Oelen löslich. Findet sich in dem empyreumatischen Birkenöl, welches auch Daggel oder schwarzer Degen genannt wird.

Cantharidon oder Spanisch-Fliegencamphor ($C_{10} H_6 O_4$), in *Lytta vesicatoria* und anderen *Lytta*-Arten (als *Cantharides* officinell), ist glimmerartig krystallinisch, bei 210° schmelzbar und in höherer Temperatur unzersetzt flüchtig, verursacht auf die Haut gebracht Blasen und ist der wirkende Theil der spanischen Fliegen; es löst sich für sich gar nicht, in Verbindung mit einer extractiven Materie leicht in Wasser und kaltem Weingeist, für sich leicht in kochendem Weingeist, in Aether und Oelen.

Wenig untersuchte Camphorarten sind: Alixiacamphor, aus der Rinde von *Alixia aromatica* (als *Cortex Alixiae* empfohlen); Aurikelcamphor, aus der Wurzel von *Primula Auricyla;* Primelcamphor, aus der Wurzel von *Primula veris;* Clematiscamphor, aus dem Kraut von *Clematis Flammula;* Geraniumcamphor, aus *Geranium odoratissimum;* Massoycamphor, aus der Rinde von *Cinnamomum Burmanni* (als *Cortex Massoy* empfohlen); Tabakscamphor, aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum* (als *Folia Nicotianae* officinell); Quassiacamphor, aus dem Holz von *Quassia amara* (als *Lignum Quassiae* officinell), und Vanillecamphor, aus den Schoten von *Vanilla aromatica* und *planifolia* (als *Siliqua Vanillae* officinell).

6. Harze.

a. Weichharze oder Balsame.

Terpentin. *Terebenthina.*

Ist ein Gemische von Terpentinöl und Fichtenharz, das durch Anhauen der Stämme von verschiedenen Arten von *Pinus* und *Abies* genommen wird und von verschiedener Qualität vorkommt, desshalb auch besondere Bezeichnungen hat.

Der gemeine Terpentin, *Terebinthina communis*, ist das in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als von *Pinus sylvestris* hauptsächlich stammende Product; er ist sehr dickflüssig, klebrig, zähe, trübe und körnig, schwerer als Wasser, von starkem eigenthümlichem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack, leicht entzündlich und nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether und Oelen löslich.

Der venetianische Terpentin, *Terebinthina veneta s. laricina*, stammt von *Pinus Larix* (*Pharm. austr. u. boruss.*)

und ist honigdick, schwach gelblich, vollkommen durchsichtig und von feinem, terpentinartigem Geruch und unangenehmem, bitterlich scharfem Geschmack; enthält bis 25 % ätherisches Oel.

Der gekochte Terpentin, *Terebinthina cocta* (*Pharm. austr.* u. *boruss.*) ist der durch Destillation mit Wasser vom Terpentinöl befreite gemeine Terpentin und würde den Hartharzen zuzuzählen sein; er ist gelblich, zerrieben weiss und riecht schwach nach Terpentinöl, von dem er stets noch etwas enthält.

Ausser diesen Terpentinsorten werden noch unterschieden: Strassburger Terpentin, von *Abies pectinata*, eine sehr feine Sorte mit bis 33 % Oel; Französischer Terpentin, von *Pinus Pinaster*, dem Venetianischen sehr ähnlich und mit 12 % Oel; Canadischer Terpentin, von *Abies balsamica* und *canadensis*, kommt als Canadischer Balsam in den Handel, hat einen sehr angenehmen Geruch und enthält 19 % Oel; Carpathischer Terpentin oder Balsam, von *Pinus Ambra*, riecht und schmeckt nach Wachholderbeeren; Cyprischer Terpentin, stammt von *Pistacia reticulata*, von feinem Geruch, kommt selten in den Handel; ferner Carolinscher, von *Pinus Taeda;* Bostoner, von *Pinus Strobus*; Amerikanischer, von *Pinus palustris*, und Bordeauxer Terpentin, von *Pinus maritima*; auch werden Terpentinsorten von *Colymbia excelsa*, *Pinus rigida* und *Bursera leptophoeos* gewonnen.

In den eigentlichen Terpentinarten ist das Harz eine Säure, Sylvinsäure ($C_{40} H_{30} O_4$), zu der im gekochten Terpentin eine andere Harzsäure, die jener isomere Pininsäure kommt; jene ist krystallisirbar, diese amorph. Im Bordeauxer Terpentin findet sich aber neben der Sylvinsäure eine andere krystallisirbare und mit dieser isomere Harzsäure, die Pimarsäure, welche durch Schmelzen im luftleeren Raum in eine ebenfalls krystallisirbare und isomere Modification übergeht.

Copaivbalsam. *Balsamum Copaivae. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Stammt von verschiedenen Arten der *Copaifera* und fliesst aus absichtlich gemachten Einschnitten, die später mit Thon oder Wachs verklebt werden, aus. Es ist im frischen Zustand dünnflüssig und farblos, wird aber bald ölig dick und gelb und im Alter immer dicker, klebriger und dunkler. Die gute Handelswaare ist syrupdick, wenig zähe und klebrig, durchsichtig, von 0,95 spec. Gewicht, eigenthümlichem, nicht angenehmem, balsamischem Geruch und bitterlich scharfem, hintennach kratzendem, lang anhaltendem Geschmack, leicht entzündlich und in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Weingeist, Aether und Oelen mischbar und löst sich in Ammoniak, woraus sich allmälig ammoniakfreie Krystalle abscheiden; er besteht aus ätherischem Oel, einer krystallisirbaren, mit dem Laurineencamphor polymeren Harzsäure, Copaivylsäure ($C_{40} H_{32} O_4$) und einem indifferenten nicht krystallisirbaren Harz.

Meccabalsam, stammt von *Amyris gileadensis*, ist frisch dünnflüssig und gelblich, wird mit der Zeit dunkler und dickflüssig, selbst fest, hat einen

feinen, angenehm gewürzhaften Geruch nach Citronen, Rosmarin und Minze und einen bitterlichen, zusammenziehenden Geschmack und besteht aus einem farblosen, angenehm riechenden Oel, einer schwachen, harten, in Weingeist löslichen Harzsäure und einem weichen, indifferenten, in Weingeist unlöslichen Harz.

Perubalsam. *Balsamum peruvianum nigrum. Ph. austr.* u. *boruss.*

Wird durch Auskochen der Zweige, Samengehäuse und Stammrinde von *Myroxylon peruiferum* mit Wasser, vielleicht auch durch eine Art Schwelung erhalten. Er ist dickflüssig, schwarzbraun, in Masse undurchsichtig, in dünnen Lagen röthlichbraun durchscheinend, etwas zähe und von angenehm gewürzhaftem, vanille- und benzoëartigem Geruch und scharfem, aromatisch bitterlichem Geschmack, beschmutzt die Hände etwas, verdickt nicht an der Luft, ist in Masse nicht brennbar, als Ganzes nicht flüchtig und in 5 Theilen höchst rectificirten Weingeists zu einer trüben, in der Wärme klar werdenden und nur einen geringen Bodensatz gebenden Flüssigkeit löslich. Er besteht aus Zimmtsäure, Cinnameïn und zwei Harzen. Das Cinnameïn ($C_{16} H_7 O_2$) ist flüssig, fast geruchlos, schwerer als Wasser, von scharfem Geschmack, nur theilweise flüchtig und nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich und giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd viel Benzoylwasserstoff und bei der Behandlung mit Kalilauge in der Kälte zimmtsaures und myroxylsaures Kali, Zimmtsäureäther und einen ölartigen Körper, das Peruvin ($C_{18} H_{12} O_2$), welches flüchtig, nicht in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist; aus der weingeistigen Lösung des Cinnameïns schiesst bei niedriger Temperatur Metacinnameïn ($C_{18} H_8 O_2$) an, das leicht schmelzbar, neutral und unlöslich in Wasser ist.

Tolubalsam, stammt von *Toluifera Balsamum*, ist gelblichweiss, ölig, ziemlich dünnflüssig, färbt sich allmälig rothgelb, wird dickflüssig und trocknet endlich zu einer pulverisirbaren Masse ein, hat einen höchst angenehmen, citronen- und jasminähnlichen Geruch und bitterlich scharfen, aromatischen Geschmack, löst sich vollständig in Weingeist und besteht aus Zimmtsäure, Cinnameïn, einem flüssigen Kohlenwasserstoff und zwei Harzen. Der Kohlenwasserstoff (Tolen $= C_{10} H_8$) siedet bei 170° und sein Hydrat ($7 C_{10} H_8 + 2 HO$) wird aus dem flüchtigen Tolubalsamöl bei dessen Siedpunkt auf 180° erhalten. Das eine Harz ($C_{36} H_{16} O_8$) ist amorph und giebt bei der trocknen Destillation Toluin oder Benzoen ($C_{14} H_8$) und Benzoësäure; das andere Harz ($C_{18} H_{10} O_5$) ist braun und entsteht bei der Einwirkung von Kalihydrat auf das erste Harz auch neben Zimmtsäure.

Storaxbalsam. *Styrax s. Storax liquidus. Pharm. austr.*

Stammt von *Liquidambar styraciflua* und *Altingianum*, nicht von *Styrax officinalis*, wie die Oestreich. Pharmakopöe angiebt;

von letzterer Pflanze kommt vielmehr ein festes Storaxharz. Der Storaxbalsam ist dickflüssig, wie Terpentin, mäusegrau oder grünlichgrau, auch gelbroth oder rothbraun, undurchsichtig, klebrig, im Alter braun und härter, aber nie fest, von eigenthümlichem, benzoë- und vanilleartigem Geruch und gewürzhaftem, nicht unangenehmem Geschmack und fast vollständig in wasserfreiem Weingeist löslich. Besteht aus Zimmtsäure, Styracin, Styrol und mehreren Harzen. Das Styracin ($C_{36} H_{18} O_4$) ist krystallisirbar und zerfällt durch Kalilauge in Zimmtsäure und Styron ($C_{18} H_{10} O_2$), das krystallisirbar ist und angenehm nach Hyacinthen riecht und durch oxydirend wirkende Substanzen in Zimmtsäure, Benzoësäure und Benzoylwasserstoff verwandelt wird. Das Styrol ($C_{10} H_8$) ist tropfbarflüssig und wasserhell, vom Geruch des Storaxbalsams und in Weingeist und Aether löslich und wird durch den Einfluss der Wärme in einen isomeren festen, geruch- und geschmacklosen Körper verwandelt, der bei 200° wieder in die flüssige Modification übergeht.

Chinabalsam, auch chinesischer Firniss benannt, stammt von *Augia sinensis*, ist gelblichbraun, terpentindick, von aromatischem Geruch und starkem, anhaltend zusammenziehendem Geschmack und in Weingeist, Aether und Terpentinöl löslich; er besteht aus einem ätherischen, angenehm riechenden Oel, Benzoësäure und Harz und wird, da er sich mit allen Farben verbindet und beim Eintrocknen einen schönen feinen Ueberzug giebt, als ein ausgezeichneter Firniss benutzt.

b. Harte Harze.

Fichtenharz. *Resina Pini. Pharm. boruss.*

Ist dasjenige Harz, welches aus *Pinus sylvestris* und *Pinaster*, *Abies excelsa* und *pectinata*, aber auch aus anderen Arten (das aus der ersten und dritten Pflanze führt die Preuss. Pharmakopöe als *Resina Pini burgundica* auf) durch natürliche Risse oder künstliche Einschnitte ausfliesst. Nachdem das während der Sommerszeit ausgeschwitzte mehr flüssige Harz auf Terpentin benutzt worden ist, wird das im Spätherbst und Winter ausfliessende, an und für sich härtere Harz abgekratzt und durch Kochen unter Wasser und Schmelzen gereinigt. Kommt es im rohen Zustand in den Handel, so heisst es eben Fichtenharz, gemeines Harz oder gemeiner Weihrauch, und stellt dann unregelmässige, weissliche oder gelbliche Stücke dar, ist anfangs zähe, später hart, brüchig und dunkler, leicht schmelzbar und von terpentinartigem Geruch und Geschmack und besteht neben Terpentinöl der Hauptsache nach aus zwei sauren Harzen ($C_{40} H_{29} O_5$ und $C_{40} H_{29} O_6$). Wird das gemeine Harz unter Zusatz von Wasser geschmolzen, so erhält man das weisse Harz als

eine fast ganz weisse, spröde Masse, und bei länger fortgesetztem Erhitzen das gelbe Harz; dieses ist hell- bis dunkelgelb, sehr spröde, halbdurchscheinend und von glänzendem Bruch und enthält schon Spuren von Colopholsäure. Diese beiden Harzarten sind in der Preuss. Pharmakopöe als *Resina Pini burgundica* aufgeführt, obgleich das burgundische Harz eigentlich dasjenige Harz ist, das durch Zusammenschmelzen von Galipot, dem in Nordamerika aus *Pinus Strobus* und *palustris* gewonnenen Harz, mit gelbem Harz oder Colophon gewonnen wird und eine durch einen geringen Rückhalt von Wasser und Terpentinöl zähe, auseinander fliessende, aber an der Luft erhärtende Masse darstellt. Galipot mit gemeinem Terpentin zusammengeschmolzen und stärker erhitzt, giebt das braune Pech, *Pix fusca*, das wie das weisse Pech, *Pix alba*, welches aus dem bei einer Schwelung harzhaltiger Holzstücke erhaltenen weissen Theer durch Destillation mit Wasser neben Kienöl, einer schlechteren Sorte von Terpentinöl gewonnen, und häufig statt des weissen und gelben Harzes verwendet wird.

Bei der Schwelung harzhaltiger Hölzer unter höherer Temperatur mischen sich dem abfliessenden Theer schon Zersetzungsproducte, wie Essigsäure, Resineïn, Resinon, Kreosot u. s. w. bei und er erhält dadurch eine dunkelbraune Farbe; dieser sog. schwarze Theer giebt beim Eindampfen das schwarze Pech oder Schiffspech, das eine feste, aber leicht in der Wärme erweichende Masse von schwach brenzlichem Geruch und Geschmack darstellt; der schwarze Theer und das schwarze Pech sind von der Preuss. Pharmakopöe als *Resina empyreumatica liquida* und *solida* aufgeführt und nicht mit dem *Pix liquida* und *navalis* oder *Pix nigra solida* der Oestreich. Pharmakopöe zu verwechseln, die unter ersterer den bei der trocknen Destillation des Buchenholzes erhaltenen Theer und unter letzteren den eingedampften Buchenholztheer begreift; bei diesem Theer und Pech kommt gar kein Terpentinöl und Fichtenharz in Betracht, denn sie bestehen nur aus Verkohlungsproducten, worüber am Schluss dieser Abtheilung nachzusehen ist.

Wird das gewöhnliche Fichtenharz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man neben Terpentinöl und Wasser das Resinein ($C_{20} H_{15} O$), das farblos, dickflüssig, geruch- und geschmacklos ist, bei 250° siedet, wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich und mit stark russender Flamme brennbar ist; wird hingegen das vom Terpentinöl befreite Fichtenharz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man zwei Oele, nämlich Resinon ($C_{10} H_9 O$ oder $C_{16} H_8 HO$), das farblos, dünnflüssig und von ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack ist, bei 78° siedet und leicht in Weingeist und Aether löslich und brennbar ist, und Resineon ($C_{29} H_{23} O$), das weniger dünnflüssig, von brennendem Geschmack und in Weingeist weniger löslich als das Resinon ist und bei 148° siedet. Diese drei Körper sind als Bestandtheile des brau-

nen Theers zu berücksichtigen und kommen in dem aus Harz erzeugten Leuchtöl vor. Das ölige Product, welches in Gasfabriken bei der trocknen Destillation des Harzes von *Pinus maritima* über glühende Coaks erhalten wird, lässt sich durch Rectification in einen flüssigen und einen festen Körper scheiden, von denen der flüssige aus Retinnaphtha ($C_7 H_4$), einem farblosen, das Licht stark brechenden, angenehm riechenden, stechend schmeckenden, bei 108° siedenden Oel, aus Retinyl ($C_6 H_5$), einem farblosen, sehr brennend schmeckenden und bei 150° siedenden Oel, und gewöhnlichem Naphthalin, der feste Körper aber aus Retinol ($C_{16} H_8$), einem farb-, geruch- und geschmacklosen, bei 236° siedenden Oel, und Retisteren oder Metanaphthalin ($C_{16} H_7$ oder $C_5 H_2$), einem blättrig krystallinischen, weissen, perlmutterglänzenden, schwach riechenden, bei 67° schmelzbaren und bei 325° siedenden Stoff besteht.

Wird der gemeine Terpentin mit Wasser der Destillation unterworfen, so hinterbleibt der früher beschriebene gekochte Terpentin; dieser für sich so weit erhitzt, bis das Wasser und der Rückhalt von Terpentinöl entfernt ist, giebt das sogenannte Geigenharz, *Colophonium*, das in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist. Dieses stellt rothbraune, auf dem Strich gelblichweisse, ganz- oder halbdurchsichtige, glänzende, auf dem Bruch muschelige, spröde, leicht zerreibliche, schwach nach Terpentin riechende und schmeckende, bei 69° erweichende und bei 135° schmelzende Stücke von 1,07 bis 1,08 spec. Gewicht und leichter Löslichkeit in Weingeist und Oelen dar; das aus Amerika kommende Geigenharz ist weit heller, kann aber pharmaceutisch wie das europäische verwendet werden. Das Colophon besteht aus drei sauren Harzen, der Sylvinsäure, Pininsäure und Colopholsäure, die isomer sind (s. beim Terpentin); letztere entsteht aus der Pininsäure durch Umschmelzen, ist ebenfalls amorph und unterscheidet sich von den beiden anderen Harzsäuren durch die grössere Affinität zu den Basen.

Benzoë. *Resina Benzoës, Asa dulcis. Ph. austr.* u. *boruss.*

Dieses Harz stammt von *Styrax Benzoin* und kommt in gelblichen oder bräunlichen, mit grösseren und kleineren weissen Harztheilen eingesprengten, sehr spröden, harten, glänzenden, vanilleartig riechenden, leicht schmelzbaren Stücken vor, giebt bei der trocknen Destillation theils präexistirende, theils gebildete Benzoësäure, ölbildendes Gas und Phenyloxyd, durch oxydirende Mittel Benzoësäure und Bittermandelöl und besteht neben 14 bis 18% Benzoësäure aus drei verschiedenen Harzen, nemlich: α Harz ($C_{70} H_{42} O_{14}$), das in Weingeist, Aether, Kümmelöl und Kalilauge, nicht in Steinöl und Ammoniak löslich ist; β Harz ($C_{40} H_{22} O_7$), das zwar in Kalilauge löslich ist, aber durch einen Ueberschuss wieder gefällt wird, und nicht in Aether, ätherischen

Oelen und kohlensaurem Natron löslich ist, und γ Harz ($C_{30} H_{20} O_7$, also dieses $+ \beta$ Harz $= \alpha$ Harz), ist leicht in Weingeist und kohlensaurem Natron, wenig in Aether löslich.

Guajakharz. *Resina s. Gummi Guajaci, Guajacum nativum. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Stammt von *Guajacum officinale* (davon *Lignum Guajaci* officinell) und kommt in formlosen, bräunlichgrünen, durchscheinenden Stücken vor, die pulverig bestäubt und auf dem Bruch glänzend sind, sich leicht zerreiben lassen und ein weissliches Pulver geben, einen bitteren scharfen Geschmack besitzen und beim Erwärmen auf glühenden Kohlen einen balsamischen Geruch verbreiten. Das Pulver wird an der Luft grün und durch Chlor braun und blau, durch Ammoniak aber wieder grün gefärbt; die weingeistige Lösung des Harzes färbt frische Milch und viele Pflanzenstoffe blau. Das Harz besteht aus einer geringen Menge von ätherischem Oel ($C_{14} H_8 O_4$), das sich auch bei der trocknen Destillation des Harzes bildet und farblos und an der Luft unveränderlich ist, bei Gegenwart von Kali aber rosenroth, blau und grün gefärbt wird, und zwei durch ihre Löslichkeit in Ammoniak verschiedenen Harzen, von denen das schwerlösliche sich insbesonders durch die Farbenveränderungen auszeichnet, indem seine weingeistige Lösung durch Mangan-, Blei- und Silbersuperoxyd, Goldoxyd, Uebermangansäure, Chromsäure, rauchende Salpetersäure, unterchlorigsaure Salze, Ozon (d. h. durch mit Chlor, Brom und Iod activ gemachten Sauerstoff) und Platinschwarz blau gefärbt wird und im durchfallenden Licht blutroth erscheint, diese Färbung aber durch die Alkalien in Gelbgrün übergeführt und durch die Mineralsäuren und verschiedenen leicht oxydirbaren Körper wieder beseitigt wird. — Der grösste Theil des Guajakharzes lässt sich krystallinisch darstellen, wenn man das rohe Harz in der geringsten Menge Weingeists gelöst mit einer weingeistigen Kalilösung vermischt, den entstehenden Brei auspresst, aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt und die heisse wässerige Lösung der Krystalle durch Salzsäure zersetzt, den gewaschenen Niederschlag in Weingeist auflöst und die Lösung der freiwilligen Krystallisation überlässt. Das Harz zeigt nicht die oben angegebene blaue Reaction.

Das Guajakharz verbindet sich mit Alkalien und eine dieser Verbindungen, das guajaksaure Kali ist unter dem Namen Guajakseife, *Sapo guajacinus*, von der Preuss. Pharmakopöe in den Arzneischatz aufgenommen und wird auf folgende Weise bereitet: Man soll eine Unze Aetzkalilauge mit zwei Unzen destillirten Wassers verdünnen und zu dem erwärmten Gemische in einer Porzellanschale (zweckmässiger in einem langhalsigen

Kolben) erwärmten Gemische sechs Drachmen oder so viel gepulverten Guajakharzes in kleinen Portionen geben, dass die letzte Zugabe ungelöst bleibt, worauf man die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Consistenz einer Pillenmasse verdunstet und den grünlichbraunen, in Wasser vollkommen löslichen, anfangs geschmacklosen, später im Hals stark kratzenden Rückstand in einem gut verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Auch die ammoniakhaltige Guajaktinctur, *Tinctura Guajaci ammoniata*, der Preuss. Pharmakopöe enthält guajaksaures Ammoniak und wird bereitet, indem man eine Unze Guajakpulvers mit einem Gemische von vier Unzen höchst rectificirten Weingeists und zwei Unzen Ammoniakflüssigkeit vier Tage hindurch in einem verschlossenen Gefäss unter öfterem Umschütteln digerirt und das Filtrat in mit Glasstöpseln versehenen Flaschen aufbewahrt.

Jalapenharz. *Resina Jalapae.*

Dieses Harz oder vielmehr der harzartige Extractivstoff wird in den pharmaceutischen Laboratorien aus der Wurzel von *Ipomoea Purga* (als *Radix Jalapae* officinell) dargestellt.

Die Preuss. Pharmakopöe giebt dazu die zweckmässigste Vorschrift, wodurch das früher gebräuchliche, so lästige Stossen der Jalapenwurzel beseitigt ist. Man soll vier Pfund Jalapenwurzel mit so viel gemeinen Wassers übergiessen, dass sie ein Zoll hoch davon bedeckt wird, 2 bis 3 Tage damit maceriren, dann die wässerige Flüssigkeit abgiessen und dieselben Operationen mit einer neuen Quantität Wassers wiederholen. Die hierdurch erweichten Wurzeln lassen sich nun leicht schneiden (oder auch zerstampfen) und sollen dann ausgepresst werden (zweckmässig ist es, die zerstampfte Wurzel nochmals mit kaltem Wasser zu maceriren, wodurch dann das Harz um so reiner ausfällt). Die ausgezogene und zerkleinerte Wurzel soll nun ausgepresst und zweimal hintereinander jedesmal mit acht Pfund höchst rectificirten Weingeists 24 Stunden hindurch digerirt und ausgepresst, der gemischte und filtrirte Auszug zur Gewinnung des Weingeists der Destillation im Dampfbad unterworfen, das dabei abgesetzte Harz mit siedend heissem Wasser, bis dieses fast farblos abfliesst, abgewaschen und so lange im Dampfbad gelassen werden, dass es in Stängelchen geformt werden kann, die sorgfältig aufzubewahren sind. Nach der Oestreich. Pharmakopöe soll die gröblich zerstossene Jalapenwurzel mit der hinreichenden Menge kochenden Wassers übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, dann ausgepresst und der Pressrückstand so oft mit der hinreichenden Quantität rectificirten Weingeists 24 Stunden lang digerirt werden, bis dieser nichts Harziges weiter löst etc.

Das Jalapenharz der Officinen ist gelbbraun, spröde, von geringer Cohäsion, wenig glänzend, undurchsichtig und von scharfem, kratzendem Geschmack, riecht beim Reiben oder Erwärmen wie die Wurzel und löst sich leicht selbst in ziemlich wässerigem Weingeist, sehr wenig in Aether, nicht in flüchtigen und fetten Oelen, aber in kochenden Lösungen von kohlensaurem Natron und Aetzkali, mit schön carmoisinrother Farbe in Schwefelsäure.

Das Jalapenharz besteht hauptsächlich aus sog. Jalapin oder Rhodeoretin ($C_{72} H_{60} O_{30}$, HO), welches aus der weingeistigen Lösung des Harzes durch Aether gefällt wird und eine farblose, gummiartige, durchsichtige, ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0770-8

ruch- und geschmacklose Masse darstellt, die bei 150° schmilzt, in etwas höherer Temperatur zersetzt wird, nicht in Aether, leicht in Weingeist und Alkalien löslich ist, in der geistigen Lösung sauer reagirt und aus der alkalischen Lösung durch Säuren als ein neuer Körper, als Rhodeoretinsäure ($C_{72} H_{62} O_{38}$, 2 HO) abgeschieden wird, die dem Rhodeoretin ähnlich, aber schon unter 120° schmelzbar, darüber zersetzbar und in Wasser und Weingeist löslich ist und durch Salpetersäure in eine andere Säure verwandelt wird. Bei der Digestion des Rhodeoretins oder der Rhodeoretinsäure mit Emulsin, verdünnter Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure spaltet es sich in Zucker und Rhodeoretinolsäure ($C_{36} H_{33} O_9$, HO), die sich dabei in öligen Tropfen abscheidet, aber bald erstarrt und krystallisirbar ist; diese erweicht über 25° und ist über 40° flüssig, macht Fettflecken, schmeckt kratzend bitterlich, röthet Lackmus, löst sich etwas in Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether und wird, wie die Rhodeoretinsäure, durch Salpetersäure in Ipomsäure ($C_{10} H_8 O_3$) verwandelt, die krystallisirbar und der Brenzölsäure oder sog. Fettsäure sehr ähnlich ist. — Das Harz der Wurzel von *Ipomoea orizabensis* (die als sog. *Stipites Jalapae* oder *Radix Jalapae fusiformis* im Handel kommt) enthält Pararhodeoretin ($C_{42} H_{34} O_{19}$), das geruch- und geschmacklos und in Weingeist und Aether löslich ist.

Elemi. *Resina Elemi. Pharm. austr.* und *boruss.*

Dieses Harz stammt als sog. Ostindisches Elemi von *Balsamodendron zeylanicum*, als Westindisches Elemi, welches das gebräuchlichste ist, von *Icica Icicariba*, nach anderen Angaben von *Amyris Plumieri*, während *Icica Icicariba* vielleicht die Mutterpflanze des Icicaharzes ist. Das westindische Elemi stellt unförmliche, aus kleineren Stücken zusammengebackene Massen dar, ist hellgelblich oder grünlichgelb, im frischen Zustand weich und dann an den Fingern klebend, im Alter fester, doch innen meist noch weich und von 1,083 spec. Gewicht, angenehmem fenchelartigem Geruch und balsamisch bitterlichem Geschmack; durch langes Liegen verliert es an Geruch, wird spröder und brüchiger und lässt sich dann durch einen Schlag trennen; es schmilzt leicht und löst sich vollständig in Weingeist. Das ostindische Elemi ist ganz trocken, lässt sich leicht durch einen Schlag trennen, hat eine dunklere bräunlichgrüne Farbe und einen fenchel- und dillartigen Geruch und weicht fast wenig von dem andern ab. Die Bestandtheile beider Arten sind hauptsächlich ein früher ätherisches Oel, ein in kaltem Weingeist leicht lösliches, sauer reagirendes Harz und ein neutrales krystallisirbares Harz, Elemin ($C_{40} H_{33} O$), welches nur in heissem Weingeist löslich ist und durch wiederholtes Eindampfen unter Aufnahme von Wasserelementen amorph ($C_{80} H_{66} O_2$, HO) wird.

Dieselben Bestandtheile enthalten das Icicaharz und Theerbaumharz (*Arbol a Broa*-Harz), wesshalb das Elemin auch Breïn genannt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0771-3

Mastix. *Resina Mastichis. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Der Mastix stammt von *Pistacia Lentiscus* und kommt in kleinen, fast kugelförmigen, weissgelblichen, zerreiblichen Stücken vor, die oberflächlich pulverig bestäubt sind und einen glänzenden Bruch haben; er ist von 1,05 spec. Gewicht, wird beim Kauen zwischen den Zähnen zähe, weiss und trüb, hat einen bitteren Geschmack und ist unter Verbreitung eines aromatischen Geruches leicht schmelzbar. Er besteht aus zwei Harzen; das eine (C_{40} H_{30} O_4) ist in wässerigem Weingeist löslich und reagirt sauer, das andere (C_{40} H_{31} O_2) hinterbleibt nach dem Ausziehen des Mastixes durch wässerigen Weingeist als eine weisse, weiche, zähe und fadenziehende Masse zurück, die nach dem Schmelzen durchsichtig, gelb und zerreiblich, in wasserfreiem Weingeist, Aether und Terpentinöl löslich ist und zerrieben der Luft ausgesetzt in das erste Harz übergeht.

Sandarach. *Resina Sandarachae. Pharm. austr.*

Dieses Harz stammt von *Callitris quadrivalvis* und kommt in blassgelben, durchscheinenden, spröden, zwischen den Zähnen nicht erweichenden, schwach aromatisch riechenden und balsamisch schmeckenden Stücken von 1,09 spec. Gewicht vor, ist unter Verbreitung eines mastixartigen Geruches leicht schmelzbar und besteht aus drei sauren Harzen; das α Harz (C_{40} H_{31} O_6) macht $^3/_4$ der Masse aus, ist blassgelb, bei 100° weich und in kaltem Weingeist löslich; das β Harz (C_{40} H_{30} O_6) ist blassgelb, schwieriger schmelzbar und in heissem Weingeist löslich; das γ Harz (C_{40} H_{31} O_4) ist weiss oder gelb und sehr schwerlöslich in heissem Weingeist.

Drachenblutharz. *Resina Sanguis Draconis. Pharm. austr.*

Als die Mutterpflanze dieses Harzes führt die Oestreich. Pharmakopöe *Calamus Rotang* an; aber auch andere *Calamus*-Arten liefern das sog. Ostindische Drachenblut, während das Westindische Drachenblut von *Pterocarpus Draco* und das Canarische Drachenblut von *Dracaena Draco* stammt. Es kommt im Handel zwischen Schilf eingewickelt und umschnürt in rothbraunen, ei- oder stengelförmigen Stücken von 1,20 spec. Gewicht vor, ist undurchsichtig, spröde, zerrieben hochroth, geruch- und fast geschmacklos, färbt den Speichel roth, verbreitet auf Kohlen einen balsamischen Geruch und löst sich mit rother Farbe in Weingeist, Aether, Oelen und Alkalien; es besteht

hauptsächlich aus einem schön hochrothen, zwischen den Fingern erweichenden, bei 55° schmelzenden, nach dem Erstarren carminrothen und nach dem Zerreiben zinnoberrothen Harz, welches wohl mit dem früher beschriebenen Draconin identisch ist, und geringen Mengen von fettem Oel, Benzoësäure und Kalksalzen von Oxalsäure und Phosphorsäure. Bei der trocknen Destillation giebt das Drachenblut neben einer sauren wässerigen Flüssigkeit eine leichte ölige Flüssigkeit, die aus Draconyl ($C_{16} H_{10}$) und Dracyl ($C_2 H$ oder $C_{14} H_7$) besteht; ersteres ist farblos, von 0,877 spec. Gewicht, ätherartigem Geruch, 125° Siedpunkt und nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich und giebt mit Chlor oder Untersalpetersäure Substitute ($C_{16} H_6 Cl_4$, $C_{16} H_9 NO_4$ und $C_{16} H_8 N_2 O_8$); das Dracyl hingegen ist fest, weiss, perlmutterglänzend, nicht in Wasser, Weingeist, Aether und Kalilauge, aber in heissen Oelen löslich, wird bei der trocknen Destillation in eine isomere flüssige Modification verwandelt und giebt mit Untersalpetersäure ein Substitut ($C_{14} H_6 NO_4$), das in Wasser, Weingeist, Aether, Alkalien und Säuren unlöslich ist und beim Erhitzen unter Verbreitung bittermandelartig riechender Dämpfe verpufft.

Bernstein. *Succinum. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses vor der jetzigen Erdperiode gewissen vorhanden gewesenen, vielleicht auch jetzt noch existirenden Pflanzenarten entquollene Harz findet sich in Braunkohlenlagern, im Mergel, aufgeschwemmten Land und vorzugsweise an der Preussischen Ostseeküste in verschieden grossen, hellgelben bis dunkelbraunen, durchsichtigen, weisslich durchscheinenden und undurchsichtigen, einer schönen Politur fähigen Stücken von 1,005 bis 1,07 spec. Gewicht, ist geruch- und geschmacklos, entwickelt aber beim Stossen oder Erwärmen einen angenehmen Geruch, wird durch Reiben stark negativ elektrisch (die alte Bezeichnung des Bernsteins „ἤλεκτρον“ liegt dem Wort Elektricität zu Grunde), erweicht bei 115°, schmilzt über 270° unter Aufblähen und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines starken Geruchs und giebt bei der trocknen Destillation anfangs Essigsäure, Bernsteinsäure, Wasser und brenzliches Oel mit Rücklassung von sog. Bernsteincolophon, bei weiterer Erhitzung desselben Bernsteincamphor als ein gelbes Sublimat, der jedoch von dem früher beschriebenen verschieden ist. Als Ganzes ist der Bernstein mit dem Laurineencamphor ($C_{10} H_8 O$) isomer oder polymer und merkwürdiger Weise wird er bei der Behandlung mit Salpetersäure in Laurineencamphor, aber auch in Bernsteinsäure und sog. künst-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0773-5

lichen Moschus, *Moschus artificialis* (vergl. bei Bernsteinöl) verwandelt und giebt bei der Destillation mit Aetzkali einen dem Borneocamphor isomeren Körper. Der Bernstein besteht aber aus etwas ätherischem Oel, Bernsteinsäure, zwei in Weingeist, Aether und Alkalien löslichen, also sauren Harzen und der Hauptsache nach aus Bernsteinbitumen oder Succinin, das in Weingeist, Aether, Oelen und ätzenden Alkalien unlöslich ist, aber durch Schmelzen wie das Bernsteincolophon in ätherischen Oelen fast gänzlich und, mit Rücklassung einer hellgelben, durchsichtigen, elastischen Masse, in Weingeist und Aether löslich wird.

Kopal.

Dieses Harz wird von *Rhus copalinum* und *Elaeocarpus copaliferus*, aber auch von mehreren Arten der Gattung *Hymenaea* gesammelt und kommt theils in kleinen, theils in grossen, blassgelblichen, aussen rauhen und zum Theil nur durchscheinenden, innen aber vollkommen durchsichtigen und glasglänzenden Stücken von 1,042 spec. Gewicht vor und besteht aus 5 verschiedenen Harzen; das α Harz ($C_{40} H_{31} O_5$) ist leicht in Weingeist löslich und wie das in Weingeist unlösliche β Harz (ebenfalls $C_{40} H_{31} O_5$) von mässig saurer Natur; das γ Harz ($C_{40} H_{31} O_3$) löst sich leicht, das δ Harz nicht in Weingeist und Aether und beide sind von schwach saurer Natur und ohne Zersetzung nicht schmelzbar; das ε Harz ($C_{40} H_{31} O_2$) ist in Weingeist, Aether, Terpentinöl und Kalilauge unlöslich. Der Kopal absorbirt als Pulver der Luft ausgesetzt ziemliche Quantitäten Sauerstoffs und giebt bei der trocknen Destillation einen Theer, der ausser sauerstoffhaltigen Oelen auch einen farblosen Kohlenwasserstoff ($C_{20} H_{16}$) und eine eigenthümliche Säure enthält.

Anime oder Courbarillharz.

Dieses Harz stammt von *Hymenaea Courbaril*, ist schmutzig gelblich und von schwachem Geruch und besteht aus dem früher beschriebenen ätherischen Oel und einer Harzsäure ($C_{40} H_{32} O$) die krystallisirbar, in Nadeln flüchtig und leicht in Weingeist löslich ist.

Dammar oder Katzenaugenharz.

Wird von *Agathis loranthifolia* abgeleitet und ist gelblich, durchsichtig, spröde, von 1,08 spec. Gewicht, bei 73° schmelzbar und geruch- und geschmacklos. Es besteht aus Dammaryl und vier (eigentlich nur drei) Harzen; das Dammaryl ($C_{46} H_{38}$) wird aus dem mit Weingeist erschöpften Harz durch Aether ausgezogen und ist nach dem Verdunsten des Aethers harzartig, glänzend, leicht zerreiblich, geschmacklos und zu einer gelben glasigen Masse schmelzbar und geht durch Oxydation an der Luft in Dammaryloxyd ($C_{46} H_{38} O$) und durch längeres Erhitzen auf 110° in einen Körper über, der die Zusammensetzung des natürlichen Harzes hat; das α Harz ($C_{46} H_{30} O_4$) ist in wässerigem Weingeist löslich, nach dem Verdunsten an der Luft unveränderlich und bei 56° schmelzbar und reagirt in der weingeistigen Lösung sauer; das β Harz ist ein Gemenge von diesem und dem folgenden; das γ Harz oder die Dammarylsäure ($C_{46} H_{38} O_3$) ist in heissem Wasser schmelzbar und sinkt darin unter, schmilzt für sich bei 60°, ist in wasserfreiem Weingeist, in Aether, Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich und reagirt stärker sauer als das α Harz; das δ Harz oder Dammarylsuboxyd ($C_{92} H_{76} O$) schmilzt

bei 215°, ist grau, glänzend und nicht in Weingeist, Aether, Kalilauge und Ammoniak, aber in heissem Terpentinöl löslich.

Ladanharz.

Wird von mehreren Arten *Cistus* gesammelt und ist schwarzbraun, weich, von 1,19 spec. Gewicht und angenehmem Geruch und unvollständig in Weingeist löslich; das lösliche Harz ($C_{20} H_{37} O_7$) stellt nach dem Verdunsten eine dunkelbraune durchsichtige Masse dar.

Gummilack oder Schellack.

Dieses Harz stammt von mehreren Arten der Gattungen *Ficus*, *Rhamnus*, *Mimosa* und *Zizyphus*, aus deren jungen Zweigen es in Folge der Stiche durch die Lackschildlaus, *Coccus Laccae*, ausfliesst, und die Thiere mit ihrer Brut einschliesst; die junge Generation durchbohrt dann die äussere Hülle und hinterlässt an den Zweigen die harzige Masse, welche als Ganzes den Namen Stocklack führt, nach der Beseitigung der Aeste und Ausziehung des Farbstoffes durch eine Lösung von kohlensaurem Natron aber Körnerlack heisst; dieser erwärmt, ausgepresst und zwischen Pisangblätter gedrückt, giebt den Schellack oder Tafellack. Dieser stellt bräunlichgelbe oder bräunlichrothe, nach dem Bleichen auch fast farblose, spröde, glänzende, platte, klingende Stücke dar, ist geruch- und geschmacklos und leicht schmelz- und brennbar; das Bleichen geschieht dadurch, dass man seine Lösung in Kalilauge entweder in Chlorkalklösung schüttet und durch Salzsäure zersetzt, oder durch Salzsäure fällt und Chlorgas hindurchleitet. Der Schellack besteht aus fünf verschiedenen Harzen, nemlich aus drei mässig sauren, von denen das eine in Weingeist und Aether, das andere in Aether, nicht in Weingeist löslich ist und sich leicht mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet, und das dritte in Weingeist und Aether, aber nicht in Steinöl löslich ist, aus einem stark sauren krystallisirbaren und aus einem nur in heissem Weingeist löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Harz; ausserdem enthält er noch Farbstoff, Extractivstoff, Fett und einen besonderen Körper, den sogen. Lackstoff; dieser ist bräunlish, durchsichtig, brüchig, erst über 100° unter Aufschwellen schmelzbar und nicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether, in welchen er aufschwillt, wohl aber, jedoch unter Veränderung, in Kalilauge löslich, denn aus dieser wird durch Salzsäure ein in Weingeist löslicher harzartiger Körper abgeschieden.

Maynasharz.

Stammt von *Calophyllum Caloba* und besteht nur aus einem Harz ($C_{14} H_9 O_4$), welches in gelben, durchsichtigen, rechtwinkeligen Prismen krystallisirbar, von 1,12 spec. Gewicht, bei 105° schmelzbar und in Weingeist, Aether, Essigsäure und Alkalien löslich ist und bei der Behandlung mit Salpetersäure viel Buttersäure und Oxalsäure giebt.

Acaroidharz oder Botanybayharz.

Dieses von *Xanthorhoea arborea* abgeleitete Harz stellt gelbe, dem Gummigutt ähnliche, kleine, undurchsichtige, harzglänzende Stücke dar, riecht schwach benzoëartig und schmeckt aromatisch, färbt beim Kauen den Speichel gelb und löst sich vollständig in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen, unvollständig in fetten Oelen; das aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällte Harz ist $C_{10} H_5 O_3$; bei der trocknen Destillation wird Phenyloxydhydrat und ein leichtes Oel erhalten, das ein Gemenge von Benzin und Cinnamëin zu sein scheint.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0775-6

Rhabarberharz.

Der harzige Körper, der aus den Wurzeln verschiedener *Rheum*-Arten, welche die officinelle *Radix Rhei* geben, ausgezogen werden kann, ist ein Gemenge von drei Harzen; Aporetin ($C_{16} H_8 O_7$) ist trocken glänzend schwarz und nur wenig in Wasser, Weingeist und Aether, leicht in Alkalien löslich und wird vor dem Schmelzen zersetzt; Phäoretin ($C_{16} H_8 C_7$, also mit dem Aporetin isomer), ist braungelb, leicht und ohne Zersetzung schmelzbar und wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist, mit gelber Farbe in Schwefelsäure und Essigsäure, mit brauner Farbe in Alkalien löslich; Erythroretin ($C_6 H_8 O_5$) ist dunkelgelb, über 100° schmelzbar, wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist, mit braunrother Farbe in Schwefelsäure und mit prächtig purpurrother Farbe in Alkalien löslich und giebt mit Bleioxyd eine violettrothe Verbindung.

Ceradinharz.

Stammt von *Ceradia furcata*, ist umbrafarben, von weihrauchartigem Geruch und in Weingeist löslich. Es hat die Zusammensetzung $C_{40} H_{28} O_4$, die sich in $C_{40} H_{30} O_{11}$ (?) umändert, wenn es bis zur Entfernung des Geruches erhitzt worden ist.

Lactucon oder Lattichharz.

Wird aus dem officinellen *Lactucarium* (von *Lactuca sativa*) gewonnen und krystallisirt in kleinen, geruch- und geschmacklosen Prismen ($C_{40} H_{22} O_2$), ist über 150° schmelzbar, in einem Strom von Kohlensäuregas fast unzersetzt flüchtig und in Weingeist, Aether und Oelen, nicht in Wasser löslich. Mit ihm kommt das Lactucarin ($C_{40} H_{33} O_4$ oder $C_{40} H_{34} O_5$, also ein Hydrat des Lactucons) vor und ist ihm sehr ähnlich.

Massopharz.

Dieses von einem unbekannten mexikanischen Baume stammende Harz kommt in derben, blasigen, rissigen, matten, auf der Schnittfläche glänzenden, zwischen den Fingern erweichenden Stücken von geringem spec. Gewicht und Geruch nach altem Käse vor; Weingeist löst ein krystallisirbares Harz ($C_{22} H_{18} O$) auf, das bei 155° unter Verbreitung eines angenehmen Geruches schmilzt, beim Erkalten eine weingelbe, glasglänzende, das Licht stark brechende Masse darstellt und bei der trocknen Destillation neben anderen Zersetzungsproducten ein dünnflüssiges Oel ($C_5 H_4$) von weingelber Farbe und ingwerartigem Geruch und eine in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Säure giebt.

Palmwachsharz ($C_{40} H_{30} O_2$), in dem früher beschriebenen Palmöl vorkommend, ist farblos, krystallinisch, über 100° schmelzbar und dann nach dem Erkalten bernsteingelb und nach allen Richtungen zerspringend und in Weingeist, Aether und Oelen löslich.

Carannaharz, von *Bursera acuminata* stammend, ist schmutziggrün, erweicht in der Hand, hat keinen Geruch und keinen merklichen Geschmack und enthält neben einer geringen Menge ätherischen Oeles ein in Weingeist, Aether und Kalilauge leicht lösliches Harz.

Storax. *Storax solidus* oder *Styrax calamita. Pharm. austr.*

Die Oestreich. Pharmakopöe führt dieses Harz als ein aus dem Orient zu uns kommendes, aus Sägespänen mit Storaxbalsam

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0776-2

oder anderen balsamischen Harzen bestehendes, stark nach Storaxbalsam riechendes Kunstproduct an. Es kommt jedoch auch mitunter ein ächter von *Styrax officinalis* stammender Storax in trocknen, braunen, brüchigen, braunen, mit gelblich-weissen Körnern durchsetzten Massen vor.

Takamahak, stammt als sog. Westindisches von *Elaphrium tomentosum* und *excelsum*, und ist dem Maynasharz sehr ähnlich, das auch früher als Ostindisches Takamahak in den Handel kam; das Bourbonsche Takamahak stammt von *Calophyllum Ipophyllum* und ist mehr balsamischer Beschaffenheit.

Acajouharz, aus den Früchten von *Anacardium occidentale* (früher als *Semen Anacardii occidentalis* officinell) durch Auskochen mit Wasser, auch durch Ausziehen mit Weingeist und Fällen mit Wasser gewonnen, ist halbflüssig, schön rothbraun, klebrig und von äusserst scharfem, ätzendem Geschmack, erregt auf der Haut leicht Blasen mit andauernder Wirkung, wesshalb es als Reizmittel vorgeschlagen worden ist, und enthält neben Anacardsäure ein gelbröthliches Oel, Cardol ($C_{42} H_{31} O_4$), das fast geruchlos, von 0,978 spec. Gewicht, nicht flüchtig, an der Luft leicht oxydirbar und in Weingeist und Aether löslich ist.

Alouchiharz, wird von *Wintera aromatica* (davon *Cortex Winteranus verus s. Costi acris* officinell) abgeleitet, ist schmutzigweiss, innen schwärzlich marmorirt, undurchsichtig, zerreiblich und von pfefferähnlichem Geruch und bitterem Geschmack und enthält ein ätherisches Oel (über 6 %) und ein in Weingeist leicht und ein darin schwerlösliches Harz.

Angelikaharz, in der Wurzel von *Archangelica officinalis* (als *Radix Angelicae* officinell), ist krystallisirbar, zum Theil amorph, leicht schmelzbar, ohne Geruch, anfangs von unbedeutendem, später jedoch andauernd brennendem und gewürzhaftem Geschmack und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, schwierig in Kalilauge löslich.

Berengalaharz ($C_{40} H_{30} O_7$) findet sich fossil und ist dunkelbraun, brüchig, von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack und leicht in Weingeist löslich. Auch das Gironharz ($C_{34} H_{27} O_2$) findet sich fossil und ist blassgelb, durchscheinend, schwerer als Wasser, leicht schmelzbar und nicht in Weingeist und Aether löslich, quillt aber in letzterem auf; giebt bei der trocknen Destillation keine Bernsteinsäure.

Pastoharz ($C_5 H_4 O$), stammt von *Condaminea utilis* und ist glasartig, äusserst zähe und desshalb nur feilbar, etwas schwerer als Wasser, bei 100° elastisch wie Caoutchouc, mit leuchtender Flamme brennbar, ohne Geruch und Geschmack, nicht in Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich, schwillt jedoch mit heissem Aether und fettem Oel an, wird durch concentrirte Schwefelsäure gelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen und giebt mit Kalilauge eine beim Abkühlen erstarrende Lösung, aus welcher Säuren das Harzhydrat niederschlagen, das bis 130° erhitzt braun und sehr zähe wird und nun in Weingeist, Aether und Terpentinöl löslich ist.

Hedwigiaharz, stammt von *Hedwigia balsamifera*, ist frisch balsamartig und von gewürzhaftem Geruch und verhärtet an der Luft zu einem braunen Harz, das als Chibou- oder Cachibuharz in den Handel kommt; enthält ätherisches Oel und viel in Weingeist leichtlösliches und wenig in Weingeist schwerlösliches Harz. Diesem Harz ist das Colophanharz, von *Bursera orientalis*, sehr ähnlich.

Lerchenschwammharz, von *Polyporus officinalis* (als *Agaricus albus* oder *Boletus Laricis* officinell), ist rothbraun, auf dem Bruch glänzend, pulverig, gelbbraun, von süsslichem Geruch und in der weingeistigen Lösung

von bitterem Geschmack und saurer Reaction und in Weingeist, Aether, Oelen und Essigsäure und im feuchten Zustand auch in Natronlauge leicht löslich; wird als ein Gemenge mehrerer Harze u. s. w. betrachtet und ist desshalb von besonderem Interesse, dass es als Verfälschungsmittel des Jalapenharzes vorgekommen ist.

Wolfsfussharz, aus *Lycopus europaeus* (davon früher *Herba Marrubii aquatici* gebräuchlich), ist blassgelb, anfangs weichlich, an der Luft hart, fest und brüchig werdend, von bitterem Geschmack, in Wasser weich und klebrig werdend, etwas darin, leicht in Weingeist und Aether löslich; ist wohl ein harzartiger Bitterstoff.

Pappelharz, aus den Knospen von *Populus nigra* (als *Gemmae s. Oculi Populi* gebräuchlich), ist weich, grünlich- oder bräunlichgelb, von starkem Geruch nach Storax, trocknet an der Luft ein und ist ein Bestandtheil der Pappelsalbe.

Opiumharz, aus dem Opium, ist noch nicht rein bekannt, denn der stickstoffhaltige Körper ($C_{32} H_{23} NO_{12}$), den Pelletier als Harz beschreibt, und das von Biltz beschriebene fetthaltende Harz sind nicht als reine Harze zu betrachten. Auch das von Gehlen beschriebene Senegaharz, aus der Wurzel von *Polygala Senega* (als *Radix Senegae* officinell), enthält Bitterstoff.

Ceroxylin oder Palmwachsharz ($C_{20} H_{15} O$), neben dem früher beschriebenen Wachs in der Rinde von *Ceroxylon Andicola* enthalten, ist farblos, krystallisirbar, über 100° schmelzbar und dann zu einer bernsteingelben Masse erstarrend, und in Weingeist, Aether und Oelen löslich.

Ferner sind noch harzartige Körper, die sich aber auch zum Theil als Extractivstoffe betrachten lassen, beschrieben worden von: *Galeopsis villosa*, *Iris florentina* (davon *Radix Ireos florentinae* officinell), *Piper nigrum* (davon *Fructus Piperis albi* und *nigri* gebräuchlich), *Capsicum annuum* (davon *Piper hispanicum s. Fructus Capsici* officinell), *Pimpinella Saxifraga* (davon *Radix Pimpinellae albae* officinell), *Helleborus albus* und *niger* (davon *Radix Hellebori albi* und *nigri* officinell), *Arnica montana* (davon *Flores*, *Herba* und *Radix Arnicae* officinell), *Anthemis Pyrethrum* (davon *Radix Pyrethri romani* gebräuchlich), *Daphne Mezereum* (davon *Cortex Mezerei* officinell) u. s. w.

c. *Schleimharze.*

Ammoniakgummi. *Ammoniacum s. Gummi-Resina Ammoniacum. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses Schleimharz wird von *Dorema armeniacum* abgeleitet und kommt in gelben, röthlichen oder milchweissen Stückchen oder in braunen, zu Kuchen geformten Massen in den Handel, ist undurchsichtig, leicht schmelzbar, von widrigem Geruch und scharfem Geschmack, nur in der Kälte pulverisirbar (und dann durch Sieben von holzigen Beimengungen zu befreien und in diesem Zustand von der Preuss. Pharmakopöe als *Ammoniacum depuratum* aufgeführt) und enthält neben Schleim zwei Harze, von denen das eine nur in Aether löslich ist; das in Weingeist und Aether lösliche Harz ($C_{40} H_{25} O_9$) ist farblos und durchsichtig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0778-3
DFG

Stinkasand. *Asa foetida*, *Gummi-Resina Asae foetidae*. *Pharm. austr.* u. *boruss.*

Schwitzt aus der Wurzel von *Ferula Asae foetidae* und heisst in der Volkssprache Teufelsdreck; es stellt gelbe, rothe und braune, zum Klumpen zusammengebackene Körner dar, erweicht in der Hand, ist nur in der Kälte pulverisir- und siebbar (so in der Preuss. Pharmakopöe als *Asa foetida depurata* aufgeführt), riecht sehr unangenehm, dem Knoblauch ähnlich, und schmeckt bitterlich scharf; enthält ätherisches Oel (s. oben), Gummi, Schleim u. s. w. und zwei durch Aether trennbare Harze. Das aus der weingeistigen Lösung durch Verdampfen erhaltene Harz ($C_{40} H_{26} O_{10}$) färbt sich am Licht rosenroth und wird beim längeren Kochen der weingeistigen Lösung mit Wasser in ein geruchloses Harz ($C_{40} H_{26} O_9$) verwandelt, das sehr empfindlich gegen das Licht ist (es scheint hierbei das in Aether unlösliche Harz unberücksichtigt geblieben zu sein).

Euphorbium. *Euphorbium*, *Gummi-Resina Euphorbii*. *Pharm. austr.* u. *boruss.*

Dieses eigentlich nicht den Gummiharzen unterzureihende Secret von *Euphorbia officinarum* und *canariense* kommt in schmutzig gelben oder bräunlichen, undurchsichtigen, Reste von Dornen einschliessenden Stücken vor, ist leicht zerreiblich, geruch- und anfangs geschmacklos, später von äusserst brennendem Geschmack, erregt in der Mundhöhle heftige Entzündung, zieht auf der Haut Blasen und reizt sehr stark zum Niessen. Es enthält etwas ätherisches Oel und Wachs und drei verschiedene Harze; das α Harz ist von saurer Natur, dunkelbraun, von bitterem scharfem Geschmack, verursacht unerträgliches Brennen im Schlund und löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und Alkalien; das β Harz ist firnissartig, farblos, glänzend, spröde, von bitterem und etwas scharfem Geschmack, leicht in Weingeist, nicht in reinem Aether löslich und wird auch von Alkalien gelöst, aber durch einen Ueberschuss wieder gefällt; das γ Harz oder Euphorbiin ($C_{56} H_{36} O_4$) ist krystallisirbar und in siedendem Weingeist löslich. — Das in kaltem Weingeist leicht lösliche Harz ($C_{40} H_{31} O_6$) hat die Zusammensetzung des γ Sandarachharzes + 2 O.

Mutterharz. *Galbanum*, *Gummi-Resina Galbani*. *Pharm. austr.* u. *boruss.*

Das Galbanharz wird von *Ferula erubescens* abgeleitet und kommt in röthlichgelben, innen weisslichen Körnern oder in grün-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0779-2

lich- und bräunlichgelben, etwas glänzenden, aus jenen zusammengebackenen Klumpen vor, wird bei der Wärme der Hand weich, ist nur in der Kälte pulverisirbar (als solches von der Preuss. Pharmakopöe als *Galbanum depuratum* aufgeführt) und von starkem, etwas widerlichem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack; es enthält neben dem früher beschriebenen ätherischen Oel und Gummi ein Harz ($C_{40} H_{27} O_7$), welches dunkel gelbbraun, geruch- und geschmacklos und wenig in wässerigem Weingeist und Terpentinöl, leicht in starkem Weingeist, Aether und fetten Oelen löslich ist.

Gummigutt. *Gutti, Gummi Guttae. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Die Abstammung dieses Gummiharzes ist noch zweifelhaft, obgleich die Oestreich. Pharmakopöe *Hebradendron cambogioide* und *Xanthochymus ovalifolium* als Mutterpflanzen aufführt; es kommt in grösseren Stücken und Kuchen oder auch in cylindrischen Stücken vor, ist undurchsichtig, gelb, oder gelblichroth, fest, zerbrechlich, von glänzendem Bruch, zerreiblich, ohne Geruch, verursacht jedoch als Staub heftiges Niessen, und anfangs ohne, nachher von scharfem etwas bitterlichem Geschmack und giebt mit Wasser eine gelbe Emulsion; es enthält neben Stärkmehl und Gummi den früher beschriebenen harzigen Farbstoff. Das Harz von *Garcinia Mangostana*, welche wie andere *Garcinia*-Arten, als Mutterpflanze des Gummiguttes angegeben wird, ist sehr leicht in Weingeist und Aether löslich und $= C_{36} H_{22} O_{10}$ zusammengesetzt; es ist nur theilweise in Alkalien löslich und der gelöste Theil hat die obige Zusammensetzung, während der unlösliche ein Hydrat desselben ($C_{36} H_{22} O_{10}$, 10 HO) ist.

Myrrhe. *Myrrha, Gummi-Resina Myrrhae. Ph. austr.* u. *boruss.*

Dieses Gummiharz stammt von *Amyris Kataf* und kommt in hasel- bis wallnussgrossen, rothbraunen und zuweilen weisslich gefleckten, etwas durchscheinenden oder undurchsichtigen, auf dem Bruch fettglänzenden, zum Theil harten und zerreiblichen, zum Theil weichen und zähen Stücken vor und hat einen eigenthümlichen Geruch und einen bitteren gewürzhaften Geschmack; es besteht aus dem früher beschriebenen ätherischen Oel, Gummi, Schleim und zwei Harzen, von denen das in Aether lösliche bitter und scharf schmeckt, das unlösliche aber geschmacklos ist.

Weihrauch. *Olibanum-Thus. Pharm. austr.* u. *boruss.*

Stammt von *Boswellia serrata* und kommt in rundlichen, weisslichgelben, pulverig bestäubten, kaum glänzenden, durch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0780-3

scheinenden, spröden und leicht zerreiblichen Stücken vor, hat einen aromatischen Geruch und Geschmack und verbreitet auf Kohlen geworfen einen angenehm riechenden Dampf. Er enthält ein früher beschriebenes flüchtiges Oel, Gummi und Harz; das reine Harz der undurchsichtigen rundlichen Stücke ist $= C_{40} H_{32} O_6$, dagegen das der langgezogenen, thränenartigen Stücke $= C_{40} H_{32} O_4$, was auf eine Verschiedenheit in der Abstammung hinweist und in der That wird eine Sorte Weihrauchs von *Juniperus lycia* und *thurifera* gewonnen.

Scammonienharz. *Scammonium* (*halepense*). *Ph. austr.* u. *boruss.*

Wird aus der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* gewonnen und kommt in aschgrauen, leichten, undurchsichtigen, rauhen, auf dem Bruch etwas glänzenden, trocknen, leicht zerreiblichen Stücken vor, hat keinen Geruch und einen scharfen hintennach bitteren Geschmack; es besteht aus Pflanzenresten, Gummi und Harz, das blassgelb, undurchsichtig, hart, brüchig, bei 140° schmelzbar und in Weingeist löslich ist. Wird die weingeistige Lösung des Harzes mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich nach mehreren Tagen ein fettartiger Körper ($C_{28} H_{28} O_4$) ab, der durch Behandlung mit Kalilauge in eine Säure ($C_{30} H_{27} O_5$, HO) und einen Alkohol ($C_{26} H_{28} O_2$) gespaltet wird.

Bdellium oder Belchongummi, stammt von *Heudelotia africana* und *Amyris Niouttout* und kommt in gelblichen, röthlichen oder braunrothen, etwas fettglänzenden, zwischen den Fingern erweichenden Stücken vor, hat einen balsamischen, der Myrrhe ähnlichen Geruch und balsamisch bitteren Geschmack, besteht aus ätherischem Oel, Schleim, Gummi und Harz ($C_{40} H_{31} O_5$), das durchsichtig und bei 60° schmelzbar ist und beim Kochen mit Wasser weiss wird. Indisches Bdellium wird von *Amyris Commiphora*, Sicilianisches von *Daucus hispanicus* und *Daucus Gingidium*, und Aegyptisches von *Borassus flabelliformis* abgeleitet.

Epheuharz, von *Hederax Helix* (davon früher auch *Folia*, *Baccae* und *Lignum Hederae* officinell) in den heisseren Ländern ausfliessend, stellt dunkelbraungelbe, zum Theil orangefarbene, in dünnen Lagen durchsichtige und granatrothe Stücke dar, hat einen eigenthümlichem Geruch und einen nicht unangenehm balsamischen, schwach bitterlichen und reizenden Geschmack und enthält neben sehr viel Pflanzenresten Gummi und Harz.

Opopanax, wird von *Selinum Opoponax* abgeleitet, kommt in röthlich- oder bräunlichgelben, undurchsichtigen, harten, auf dem Bruch gestreiften und wachsglänzenden Stücken vor, hat einen starken widrigen, dem Liebstöckel und dem Ammoniakgummi ähnlichen Geruch und einen schwach balsamischen, sehr bitteren Geschmack und besteht aus ätherischem Oel, Gummi, Stärkmehl, Pflanzenresten und Harz ($C_{40} H_{25} O_{14}$), das rothgelb bis dunkelbraun und in Weingeist und Aether löslich ist.

Sagapen, wird von *Ferula persica* abgeleitet, und ist im Ansehen, sowie im Geruch und Geschmack dem Stinkasand sehr ähnlich und enthält ein ätherisches Oel, Gummi, Schleim und zwei Harze, von denen das in Aether lösliche von bitterem Geschmack, das unlösliche aber geschmacklos

ist. Die weingeistige Lösung des Sagapens verdunstet giebt ein bei 100° flüssiges, nach Knoblauch riechendes Harz, das nach zweistündigem Kochen mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Verdampfen = $C_{40} H_{29} O_9$ ist.

7. Caoutchouc-artige Körper.

Gutta Percha. *Pharm. austr.*

Diese Substanz hinterbleibt beim Verdunsten des Milchsaftes von *Isonandra Gutta* und wird durch Pressen in der Wärme unter Zuziehung verschiedener Hülfsmittel von den beigemengten Körpern befreit. Die Gutta Percha ist lederartig, braun, in dicken Lagen undurchsichtig, in dünnen Lagen hornartig durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, sehr steif und wenig elastisch und dehnbar, bei 50° weich, bei 70 bis 80° knetbar, plastisch und klebrig, zeigt ein spec. Gewicht von 0,979, isolirt im getrockneten Zustand vollkommen die Elektricität, ist in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, schwillt in Aether und ätherischen Oelen auf und wird teigig zähe und löst sich in warmem Terpentinöl, Steinkohlentheeröl und Caoutchoucöl, so wie auch in Schwefelkohlenstoff, wird aber beim Verdampfen nur aus letzterem unverändert, aus den übrigen Lösungsmitteln aber als eine zähe Masse erhalten; bei der trocknen Destillation werden ganz ähnliche Producte wie vom Caoutchouc erhalten. Nach Baumhauer besteht die Gutta Percha aus einem Kohlenwasserstoff ($C_{20} H_{16}$) und mehreren Oxyden desselben ($C_{20} H_{16} O$, $C_{20} H_{16} O_2$ u. s. w.).

Caoutchouc oder Federharz . $C_8 H_7$.

Wird vorzüglich aus dem Milchsaft von *Siphonia elastica*, *Urceola elastica*, *Ficus indica* und *Artocarpus incisa* gewonnen, indem man die Bäume anschneidet und den ausfliessenden gelben klebrigen Saft (der ausser Caoutchouc und über die Hälfte des Gewichtes Wasser etwas Eiweiss, eine bittere stickstofffreie Substanz und einen in Weingeist löslichen Extractivstoff enthält und sowohl durch Erhitzen als auch beim Vermischen mit Weingeist gerinnt, worauf sich das Caoutchouc oben ansammelt und durch Schütteln und Kneten mit Wasser gereinigt werden kann) über Formen von Thon oder Bretter laufen lässt oder diese damit bestreicht und die einzelnen Schichten über offenem Feuer im Rauch trocknet. Das Caoutchouc findet sich aber auch in dem Milchsaft verschiedener anderer Pflanzen, wie in dem von *Papaver somniferum* (davon im *Opium* und in den officinellen *Capita Papaveris*, in *Lactuca sativa*, *Cichorium Intybus* (davon *Radix* unb *Herba Cichorii* officinell) etc.

Im reinen Zustand ist das Caoutchouc bei dünnen Lagen weiss und durchscheinend, gewöhnlich aber rauchgrau bis graulich rothbraun, in der Kälte hart und steif, aber nie spröde, bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich elastisch, auf der Schnittfläche fettglänzend und befähigt, luftdicht aneinander zu haften; es hat einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch und keinen Geschmack, ist ein schlechter Leiter für Elektricität und wird durch Reiben negativ elektrisch; es erweicht in warmem Wasser, quillt etwas auf, ohne sich

zu lösen, und wird dadurch löslicher in den Lösungsmitteln, geht aber beim Trocknen in seinen ursprünglichen Zustand zurück; auch in Weingeist ist es unlöslich, in vollkommen reinem Aether und in Steinöl schwillt es zu dem 30- bis 36fachen Volumen auf und in rectificirtem Terpentinöl, Sassafrasöl, Rosmarinöl und Copaivbalsamöl, besonders aber in Steinkohlentheeröl, verdichtetem Leuchtgas und seinem eignen rectificirten brenzlichen Oel ist es löslich und wird aus dem letzteren beim Verdampfen unverändert wieder erhalten. Bei 125° schmilzt das Caoutchouc zu einer theerartigen, schmierigen, äusserst zähen Masse, die fast gar nicht wieder fest wird, und bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit gelber russender Flamme; es verbindet sich mit keinem Körper und lässt sich mit pulverigen Körpern nur mechanisch zusammen verbinden, wie z. B. mit Schwefel, wodurch man das sogenannte vulkanisirte Caoutchouc darstellt. Bei der trocknen Destillation giebt es viel flüssiges, sauerstofffreies Oel, welches ein Gemenge von mehreren, noch nicht genau geschiedenen Oelen ist.

Viscin . $C_6 H_5 O$?.

Findet sich vorzüglich in dem Fruchtboden von *Atractylis gummifera*, in der Rinde von *Ilex Aquifolium* (davon früher *Folia Aquifolii* gebräuchlich) und in den Beeren von *Viscum album* (davon *Stipites Visci* officinell) und ist grünlich, halbdurchscheinend, weich, elastisch, leichter als Wasser, schmelzbar, mit russender Flamme brennbar und nicht in Wasser, Weingeist und fetten Oelen, vollständig in kochendem Aether und Terpentinöl löslich. Der Vogelleim oder Fliegenleim, auch Mispelleim oder Stechpalmenleim, wird dadurch gewonnen, dass man die Rinde der Stechpalme mit Wasser einer Gährung unterwirft oder die Mistelbeeren mit Wasser bis zur Weiche kocht, dann den vegetabilischen Körper zerstösst und die Masse mit Wasser ausknetet; durch Einschmelzen von Leinöl und Colophon wird er nur länger, d. h. billiger gemacht.

8. Die Süssstoffe oder nicht gährungsfähigen Zuckerarten.

Mannazucker. *Mannitum, Saccharum Mannae. Pharm. austr.*

Der Mannazucker, auch Mannit benannt, findet sich nicht allein in dem aus *Fraxinus Ornus* und einigen *Larix*-Arten ausschwitzenden Saft (der freiwillig eingetrocknet als *Manna* und zwar nach der Reinheit als *Manna calabrina electa* und *cannellata* officinell), sondern auch in dem ausschwitzenden Saft der Obstbäume, von *Tamarix mannifera* (Tamariskenmanna), von *Pinus Cedra* (Cedernmanna), von einer *Celastrus*-Art (Chansermanna), von *Hedysarum Alhagi* (Himmelsmanna der jüdischen Geschichte), der Blätter von *Quercus infectoria* (Eichenmanna), der Aeste von *Cistus ladanifera* (Cistenmanna), in mehreren Schwämmen, wie *Agaricus piperatus* und *Cantharellus esculentus*, in den Seegewächsen der Gattungen *Comineria*, *Rhodimenia*, *Alaria* und *Fucus* u. s. w., bildet sich aber auch in einer besonderen Art von Gährung aus Zucker.

Der Mannazucker ist von der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführt; er lässt sich jedoch sehr leicht darstellen, indem man

eine reine Mannasorte mit kochendem Weingeist erschöpft, die heiss filtrirten Lösungen der Abkühlung überlässt und den nach dem Erkalten angeschossenen Mannazucker durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist reinigt.

Er krystallisirt wasserfrei ($C_{12} H_{14} O_{12}$) aus Weingeist in stern- oder warzenförmig gruppirten Blättchen und Nadeln, aus Wasser in vollkommen durchsichtigen rechtwinkeligen Prismen, ist ohne Geruch und von süssem Geschmack, schmilzt bei 166° und erstarrt bei 162° krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und siedendem Weingeist, fast gar nicht in kaltem Weingeist, wirkt in seiner Lösung nicht auf die Polarisationsebene des Lichtes, geht mit Chlornatrium und Bleioxyd krystallinische Verbindungen ($C_{12} H_{14} O_{12} + Na Cl$ und $+ 4 Pb O$) ein und bildet mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure ($C_{12} H_{11} O_9, 6 SO_3, 3 HO$), die nicht auf Kalk- und Barytsalze fällend wirkt. Er reducirt Silberoxyd, aber nicht Kupferoxyd, giebt bei der Destillation mit Kali Metaceton und wird durch Erhitzen mit Oxalsäure auf 100° unter Entwicklung von Kohlensäure und Ameisensäure in ameisensauren Mannit ($C_{12} H_{12} O_{10}, 2 C_2 HO_3$), durch Erhitzen mit Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure und durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure in Nitromannit oder explosiven Mannazucker ($C_{12} H_8 [NO_4]_6 O_6$) verwandelt; dieser krystallisirt in farblosen seidenglänzenden Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und siedendem Weingeist und explodirt leicht beim Erwärmen, noch heftiger beim Aufschlagen, scheint sich aber beim Aufbewahren unter Entwicklung rother Dämpfe zu zersetzen.

Glycyrrhizin oder Süssholzzucker . $C_{16} H_{11} O_5, HO$.

Findet sich in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* (als *Radix Liquiritiae glabrae* und *echinatae* officinell) und wird aus der Abkochung der Wurzel durch Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und das Filtrat langsam verdunstet, giebt das Glycyrrhizin als ein hellgelbes, ziemlich glänzendes, vollkommen amorphes Pulver; es hat einen unangenehm süssen Geschmack, schmilzt bei 200° zu einer dunkelbraunen klaren Masse, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit klarer russender Flamme, wirkt nicht auf die Polarisationsebene des Lichtes, bildet mit Alkalien lösliche, mit Säuren unlösliche Verbindungen, fällt selbst Chlorbaryum und giebt mit Schwefelsäure eine Verbindung ($S O_3, 3 C_{16} H_{11} O_5, 3 HO$), welche Lackmus nicht röthet und wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich ist.

Das Glycyrrhizin ist ein Bestandtheil des officinellen *Succus Liquiritiae*, der in südlichen Ländern bereitet wird und für die medicinische Verwendung nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gereinigt werden muss, wozu die letztere die zweckmässigste Vorschrift giebt. Diese besteht darin, dass man in einem am Boden mit einem Hahn versehenen, oben offenen Fass auf einer Schicht Stroh (die über den Hahn reicht, die Lakritzensaftstengel abwechselnd mit Stroh schichtet und dann so viel kaltes Wasser darauf giesst,

dass dieses jene bedeckt; nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit durch den Hahn abgelassen und so oft frisches Wasser auf den Inhalt des Fasses gegossen und 24 Stunden macerirt, bis das Wasser Nichts mehr löst. Sämmtliche Flüssigkeit wird nöthigen Falles filtrirt und fürerst über freiem, aber gelindem Feuer (in einem Zinnkessel) bis zur schwachen Syrupsconsistenz, dann aber im Dampfbad bei 65 bis 75° zur Extractdicke verdunstet, die Masse hierauf (in schwachen Rollen oder Bändern) an einem mässig warmen Ort vollkommen ausgetrocknet und zu Pulver zerrieben in einem wohl verschlossenen Gefäss (besser in mehrere kleinere Gläser vertheilt) aufbewahrt.

Das Wurzelfuss von *Abrus praecatorius* (dessen Wurzel in Afrika und Ostindien ganz wie die Süssholzwurzel verwendet wird), *Polypodium vulgare* (als *Radix Polypodii* officinell), von *Ononis spinosa* (als *Radix Ononidis spinosae* officinell) und einiger anderer Pflanzen scheint mit dem Glycyrrhizin identisch zu sein, da es ebenfalls durch Schwefelsäure fällbar ist.

Quercit oder Eichelzucker ($C_{12} H_{12} O_{10}$).

Findet sich in den Früchten von *Quercus Robur* und anderen Arten (als *Glandes Quercus* officinell) und krystallisirt in wasserfreien Prismen, schmilzt bei 235° und ist zum Theil unzersetzt flüchtig, wird durch Salpetersäure nicht in Schleimsäure, sondern in Oxalsäure verwandelt, durch Kochen mit Kalilauge nicht gebräunt und durch ein Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure in dem Nitromannit analogen Nitroquercit verwandelt; seine wässerige Lösung nimmt wenig Kalk, aber viel Baryt auf und giebt beim Kochen mit Kupfervitriol und Kali nur wenig und langsam Kupferoxydul.

Phycit ($C_{12} H_{15} O_{12}$) findet sich in *Protococcus vulgaris* und krystallisirt in rectangulären Prismen, schmeckt süss, schmilzt bei 110° ohne Verlust und verbreitet bei 160° den Geruch nach angebranntem Mehl, auf glühenden Kohlen den nach verbranntem Zucker, löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, wirkt nicht auf die Polarisationsebene des Lichtes, verbindet sich nicht mit Chlornatrium, wird nicht durch Kochen mit Kali verändert, reducirt nur schwierig das Kupferoxyd aus alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Er kommt mit einer stickstoffhaltigen, krystallisirbaren Säure, der Phycinsäure, vor, die fettig, geruch- und geschmacklos, bei 136° schmelzbar und nicht in Wasser löslich ist.

Dulcose ($C_{24} H_{28} O_{24}$) stammt aus Madagascar von einer unbekannten Pflanze, ist krystallisirbar, von süssem Geschmack und von grosser Aehnlichkeit mit den eigentlichen Zuckerarten, aber nicht gährungsfähig und ohne Wirkung auf polarisirtes Licht.

Oelsüss oder Glycerin . $C_6 H_7 O_5$, HO.

Dieser Stoff ist ein Product des Verseifungsprocesses der Fettarten und lässt sich am reichlichsten und einfachsten dadurch gewinnen, dass Ricinusöl in wasserfreiem Weingeist gelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, das Gemenge der gebildeten Fettätherarten mit Wasser ausgewaschen und dieser wässeriger Auszug fürerst im Freien, zuletzt im luftleeren Raum verdunstet wird. Es ist ölig, syrupartig, farblos oder schwachgelblich, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, schmeckt angenehm süss, ist neutral und leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich; es lässt sich zum Theil unzersetzt verflüchtigen und giebt bei der Erhitzung mit wasserfreier Phosphorsäure neben anderen Producten das Acroleïn ($C_6 H_4 O_2$), eine ölartige, die Nase, Augen und Respirationsorgane stark reizende Flüssigkeit, welche auch bei der Erhitzung der Fettarten auftritt und diese charakterisirt, und durch Berührung mit atmosphärischer Luft in Acroleïnsäure ($C_6 H_3 O_3$, HO) über-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0785-2

geht. Das Glycerin giebt mit einigen Säuren gepaarte Säuren und bei der Berührung mit Hefen keinen Weingeist, sondern Metacetonsäure, und lässt sich mit einigen Fettsäuren wieder zu fetten Körpern verbinden. Es ist in der neueren Zeit als Heilmittel empfohlen worden.

Mykose oder **Mutterkornzucker** . $C_{12} H_{11} O_{11}$, 2 HO.

Findet sich im Mutterkorn (als *Secale cornutum* officinell), aus dessen wässerigem, mit Bleiessig gefälltem Auszug der Zucker nach gehöriger Reinigung in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Krystallen erhalten werden kann; er schmeckt süss, schmilzt bei 100° unter Wasserverlust zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erstarren eine glasige, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdende Masse giebt, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Weingeist, gar nicht in Aether und wird durch längeres Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

Sorbit oder **Vogelbeerzucker** . $C_{12} H_9 O_9$, 3 HO.

Dieser Stoff findet sich in den Beeren von *Sorbus Aucuparia* und scheidet sich aus deren Saft, nachdem derselbe in Gährung übergegangen und Schimmelbildung eingetreten ist, beim Eindampfen und Abkühlen in farblosen, durchsichtigen, harten, zwischen den Zähnen knirschenden Oktaëdern von 1,654 spec. Gewicht aus, schmeckt sehr süss, schmilzt beim Erhitzen und verbreitet Caramelgeruch, verwandelt sich beim längeren Erhitzen auf 150 bis 180° in Sorbinsäure ($C_{32} H_{18} O_{15}$ und von dunkelrothschwarzer, amorpher Beschaffenheit, nicht in Wasser und Weingeist, mit Sepiafarbe in Alkalien löslich), löst sich leicht in Wasser, wenig in siedendem Weingeist, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links, reducirt in Verbindung mit Kali die Kupferoxydsalze und wird durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, hat also sowohl in Beziehung mehrerer dieser Eigenschaften, als auch in der Zusammensetzung so viel Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Zuckerarten, dass er sich eigentlich von denselben nur dadurch unterscheidet, mit Hefe nicht der weinigen Gährung fähig zu sein.

Als Melezitose ($C_{12} H_{11} O_{11}$) wird der Süssstoff der Briançon-Manna beschrieben, der krystallisirbar ist und durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt wird.

Auch der Eukalyptuszucker ($C_{24} H_{19} C_{19}$, 9 HO) in mehreren Arten von *Eucalyptus* vorkommend, und das Inosit, im Safte des Herzfleisches, also wie der Milchzucker animalischen Ursprungs, sind krystallisirbare Süssstoffe, die nicht der weinigen Gährung fähig sind, aber in der Zusammensetzung sich als Analoge der eigentlichen Zuckerarten zeigen. Das Inosit geht mit altem Käse oder Fleisch in die Buttersäure- und Milchsäuregährung über.

b. *Allgemeiner vorkommende stickstofffreie indifferente Stoffe.*

1. Die gährungsfähigen Zuckerarten.

Rohrzucker.

Saccharum (album) . $C_{12} H_{10} O_{10}$, HO.

Der Rohrzucker, auch kurz weg Zucker genannt, findet sich in sehr vielen Pflanzen, aber nur in einigen, wie im Rohr von *Saccharum officinarum*, in den Wurzeln der Arten *Beta*, besonders in der von *Beta vulgaris var. macrorhiza* (Zucker-

rübe) und in den Stämmen von *Acer rubrum* und *saccharinum* in einer solchen Quantität und nur mit solchen Nebenbestandtheilen, dass er mit Erfolg daraus gewonnen werden kann. In einigen Ländern, durch die Vegetationsverhältnisse begünstigt, wird auch aus anderen Pflanzen Rohrzucker gewonnen, wie z. B. aus den jungen Trieben oder den Blüthenschäften der meisten Palmen, namentlich aus *Phoenix dactylifera* (wovon früher die Früchte als *Dactyli* officinell waren), *Phoenix sylvestris* und *Saguerus saccharifer* in Bengalen und anderen indischen Ländern (über 200 Millionen Pfund, sogenannten Palmenzucker), aus den grünen Stengeln von *Zea Mays* in Mexiko der Maiszucker, und aus *Sorghum vulgare* in Nordchina viel Zucker gewonnen wird. Nach Stolle werden Zucker producirt 4527 Millionen Pfund aus dem Zuckerrohr, 362 Millionen Pfund aus den Rüben, 220 Millionen Pfund aus den Palmen und 45 Millionen Pfund aus den Ahornbäumen, was auf Rohzucker berechnet ohngefähr einen Werth von 500 Millionen Thalern repräsentirt. Zuckerreiche Vegetabilien sind die Wurzeln von *Daucus Carota* (davon *Succus Dauci* gebräuchlich), von *Althaea officinalis* (als *Radix Althaeae* officinell), die Kürbisse, Melonen u. s. w.

Die Gewinnung des Zuckers, die wir hier nicht weitläufig darlegen können, da sie nur Gegenstand des Fabrikbetriebes ist, beruht auf folgenden Principien:

1) die möglichst vollständige Gewinnung des Saftes aus den mittels Maschinen zerquetschten Zuckerrohrstängeln oder Zuckerrüben durch mächtig wirkende Pressen, so dass eine fast trockne Masse zurückbleibt, die beim Zuckerrohr verbrannt und zur Düngung der Zuckerrohrfelder, bei den Rüben als Viehfutter verwendet wird;

2) die möglichst rasche Beseitigung derjenigen Stoffe des Saftes, welche durch ihre Gegenwart in dem Saft die Zersetzung des Zuckers und hiermit einen Verlust veranlassen und dadurch ausgeführt wird, dass man den von den Pressen kommenden Saft sogleich bis auf 65 bis 70° erwärmt, mit einer gewissen Quantität Kalkbreis vermischt und die dadurch abgeschiedenen, jene Zersetzung bedingenden Stoffe, da sie in die Höhe steigen, mit einem Schaumlöffel abnimmt und sie von dem eingeschlossenen Zuckersaft durch Pressen befreit (diese Operation heisst das Klären);

3) die Beseitigung des Kalkes, welcher von dem geklärten Saft gelöst worden ist, durch Berührung mit thierischer Kohle oder, zweckmässiger, Einwirkung von Kohlensäuregas, welches durch Verbrennen von entschwefelten Steinkohlen (Coaks) oder Holzkohlen erzeugt und mittels einer Luftpumpe in den Saft getrieben wird;

4) die Beseitigung des unter 3 entstandenen kohlensauren Kalkes durch Absetzen in der Ruhe und die Gewinnung des in dem Kalkschlamm enthaltenen Zuckersaftes mittels Pressen;

5) die möglichste Beseitigung der färbenden Stoffe mittels Filtriren durch Knochenkohle;

6) die möglichst rasche Verdampfung des soweit gereinigten Saftes bei einer niedrigen Temperatur, nemlich im theilweise luftleeren Raum, indem bei 100° und noch darunter der Zucker eine Zersetzung erleidet;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0787-3

7) die Entfernung der nicht krystallisirbaren Theile aus der unter 6 zu gut gekochten und erstarrten Zuckermasse, indem diese noch warm und flüssig in Kästen oder Zuckerhutformen abgelassen und nach dem vollständigen Erstarren der krystallisirbaren Zuckertheile dem Ablaufen oder dem Absaugen (sog. Abnutschen) mittels Luftpumpenthätigkeit überlassen wird, und

8) die möglichste Gewinnung des Zuckers aus dem unter 7 abfliessenden Safte oder sogen. grünem Syrup durch einige Male wiederholtes Einkochen, Erstarrenlassen und Ausschleudern der Krystallmasse in einer Centrifugalmaschine.

Der nach diesen Principien gewonnene Zucker heisst Rohzucker und kommt in Hüten oder als Krystallpulver zur Raffination, d. h. zur weiteren Reinigung. Diese wird für Meliszucker oft sogleich in den Formen ausgeführt, indem die breite Fläche vor dem vollständigen Erstarren einige Zoll tief umgestochen und dadurch locker wird. Bei erfolgter vollständiger Erstarrung wird dann eine gesättigte Lösung von reinem Zucker auf den in der Form befindlichen Rohzucker gegossen; diese läuft nach unten und drängt nicht allein die noch vorhandenen nicht krystallisirten Theile vor sich her, sondern löst auch farbige Theile des Zuckers auf und hinterlässt dagegen ihren eigenen Zucker in der Masse; läuft unten der Saft farblos ab, so ist die Reinigung, so weit sie auf die Weise möglich, beendigt und die Form wird mit dem Zucker auf den Trockenboden gebracht. Die eigentliche Raffination besteht darin, dass man den Rohzucker oder auch den auf die angegebene Weise erhaltenen Meliszucker mit wenig Wasser im Dampfbad schmilzt, dann 4% Knochenkohle und Ochsenblut zusetzt und rasch aufkocht, wobei er in Folge des Gerinnens des Eiweisses im Blut vollkommen geklärt und durch die Gegenwart der Kohle entfärbt wird. Die ganze Masse kommt in wollene Säcke zum Ablaufen und Auspressen, worauf der Zuckersaft nochmals durch Knochenkohle filtrirt, zu Gute gekocht und in die Formen gebracht wird. Auf diese Weise wird der sog. Raffinatzucker erhalten, der nach der Oestreich. Pharmakopöe einzig und allein bei pharmaceutischen Zwecken zu verwenden ist, während die Preuss. Pharmakopöe neben diesem für besondere Fälle auch die des Meliszuckers gestattet.

Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Säulen (weisser Candis); wenn sein Saft nicht gehörig entfärbt war, so sind diese Krystalle ohne Verlust der Durchsichtigkeit hell- bis dunkelbraun gefärbt (brauner Candis). Gewöhnlich kommt der Zucker in Formen oder sogenannten Hüten (Hutzucker) als körnig-krystallinische, feste, weisse Massen vor; er ist hart, von 1,6065 spec. Gewicht, leicht zerreiblich, phosphorescirt beim Reiben oder Stossen im Dunkeln, dreht in seiner Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, ist ohne Geruch und von stark und angenehm süssem Geschmack, und löst sich sehr leicht in Wasser und wässerigem Weingeist, wenig in wasserfreiem Weingeist. Der Zucker schmilzt bei 180° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt und nach einiger Zeit wieder krystallinisch wird; durch fortgesetztes Erhitzen oder selbst beim starken Einkochen seiner Lösung verliert er unter Braunfärbung seine Krystallisationsfähigkeit gänzlich und bei 215° verwandelt er sich unter Verbreitung eines

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0788-9

eigenthümlich gewürzhaft riechenden Dampfes und unter Abgabe von 3 Antheilen Wassers in Caramel (das amorph, dunkelbraun, von bitterlich süssem Geschmack und in Wasser und Weingeist [*Essentia dulcis* als Farbmaterial für Weine, Liqueure u. s. w.] mit dunkelbraun rother Farbe löslich, auch nicht mehr der weinigen Gährung fähig ist); bis 220° an der Luft erhitzt entzündet er sich mit heller Flamme und mit Rücklassung einer schwer zu verbrennenden Kohle. Die nicht zu concentrirte Lösung des Rohrzuckers geht in Berührung mit Hefen in die weinige Gährung über, d. h. wird in Kohlensäure und Wasser zerlegt, wobei sich aber fürerst der Rohrzucker durch Aufnahme von Wasserelementen in Traubenzucker verwandelt; dieselbe Umänderung in Traubenzucker erleidet der Rohrzucker in Berührung mit verdünnten Säuren, besonders beim Erhitzen und ist mit der gleichzeitigen Bildung von Humin verbunden. Auch die wässerige Lösung für sich wird durch längeres Kochen verändert, wobei neben Humin auch Essigsäure und Ameisensäure erzeugt werden. Durch Kochen mit Kalilauge erleidet die Zuckerlösung keine sichtbare Veränderung (und man kann dieses Verhalten auf die Ermittlung einer Verfälschung mit Traubenzucker anwenden, indem dann je nach der Menge desselben eine gelbliche bis rothe Färbung eintritt); beim Schmelzen des Zuckers mit Kalihydrat entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Metacetonsäure und eine Anzahl flüchtiger, im Siedpunkt verschiedener öliger Körper neben bräunlichen harzartigen Körpern, während zugleich Wasserstoff frei wird. Bei der trocknen Destillation mit der 8fachen Menge Aetzkalks bilden sich aus dem Zucker brennbare Gasarten, Aceton und Metaceton. Der Zucker reducirt mehrere Metalloxyde, namentlich Kupferoxyd; ist hingegen Kali zugleich vorhanden, so entsteht mit Kupfervitriol nur eine intensiv blaue Flüssigkeit, die selbst bei einem Ueberschuss von Kali zu wiederholten Malen aufgekocht werden kann, ohne Kupferoxydul abzuscheiden. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Zucker verkohlt, von Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chlor in Oxalsäure und Zuckersäure ($C_6 H_4 O_7$, HO) verwandelt, welche letztere nicht krystallisirbar ist. Der Zucker verbindet mit Chlornatrium (Na Cl, 2 $C_{12} H_{10} O_{10}$) zu einer krystallinischen, an der Luft zerfliessenden Verbindung, ferner mit Ammoniak, Kali, Kalk, Baryt und Bleioxyd und zum Theil in mehreren Verhältnissen. Die in Wasser gelösten Verbindungen des Zuckers mit Kali, Kalk und Baryt zersetzen sich nach langem Kochen an der Luft unter Bildung von Ameisensäure, einer das Silberoxyd rasch reducirenden Substanz und zweier nicht krystallisirbarer, farbiger Säuren, der Glucinsäure ($C_{24} H_{15} O_{15}$) und der Melas-

sinsäure ($C_{24} H_{12} O_{10}$), welche der Humussäure ähnlich und wahrscheinlich auch die Ursache der Zuckersaftfärbung bei der Fabrikation des Zuckers sind.

Die Anwendung des Zuckers in der Pharmacie, so wie auch im häuslichen Leben ist zu bekannt, als dass hier darüber zu handeln wäre. Es sei jedoch noch bemerkt, dass man für das Pulver den Zucker in grobe Stücke zerschlagen erst einige Tage einer mässigen Wärme aussetzt, ehe man ihn stossen lässt, und dass das gesiebte Pulver in Blechbüchsen aufbewahrt wird, wo es seine pulverige Beschaffenheit bis zu letzt behält, während es in mit Papier verbundenen oder mit Deckeln versehenen Gläsern oder in Holzkästen bald zusammenbackt. Die Zuckerzeltchen, *Rotulae Sacchari*, welche in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt sind und aus Conditoreien bezogen werden können, werden auf die Weise dargestellt, dass man Zuckerpulver mit $^1/_{16}$ Wassers in einer mit einem Ausfluss versehenen Kupferpfanne so weit erwärmt, dass die Masse am Rand aufzukochen beginnt, worauf man sie vom Feuer nimmt, die Masse untereinander rührt und auf eine mit Oel benetzte blanke Metallplatte tröpfelt, wobei die Grösse der Tropfen durch einen in den Ausfluss gehaltenen, die Masse abschneidenden Spatel regulirt wird. Nach dem Erkalten lassen sich die Zeltchen durch ein scharfes Instrument leicht abschieben; sie werden auf Papier ausgebreitet an einem mässig warmen Ort getrocknet und dann in einem verschlossenen Kasten aufbewahrt.

Traubenzucker.

Saccharum uvicum . $C_{12} H_{12} C_{12}$, 2 HO.

Diese Zuckerart findet sich in den Weintrauben und den davon gewonnenen Rosinen und Corinthen (als *Passulae majores* und *minores* gebräuchlich, letztere auch in der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommen), in den Früchten von *Ficus Carica* (als *Caricae* officinell) und in vielen andern süssen Früchten, auch in Honig, in geringen Mengen im Hühnereiweiss, im Blut gesunder Menschen und Thiere, in besonders grosser Menge im Harn und anderen Excretionen der an *Diabetes mellitus* Leidenden und erzeugt sich bei der Einwirkung von Hefen auf Rohrzuckerlösung, bevor die Gährung beginnt, und bei der von Diastase oder Gerstenmalz auf in Wasser vertheiltes Stärkmehl bei einer zwischen 55 bis 65° liegenden Temperatur und bei der Behandlung von Stärkmehl, Gummi oder Pflanzenfaser mit verdünnter Schwefelsäure bei der Siedhitze; wegen seines Vorkommens wird er auch Honigzucker, Harnzucker oder Feigenzucker, wegen seiner Bildung aus Stärkmehl Stärkezucker und wegen seiner besonderen Form Krümelzucker genannt.

Man gewinnt den Traubenzucker aus den süssen Pflanzensäften, aber nicht rein, durch Klären derselben mit Eiweiss in der Hitze, Eindampfen und Krystallisiren, aus der Stärke dadurch, dass man diese in Wasser zu einem Brei vertheilt in kleinen Portionen zu siedendem Wasser, welches 1 bis 2% Schwefelsäure auf die zu verarbeitende Stärkequantität enthält, laufen lässt, bis die Masse jedes Mal wieder dünnflüssig geworden ist, worauf sie noch lange im Kochen erhalten wird, bis in einer Probe durch Vermischen mit dem gleichen Volumen starken Weingeists kein Niederschlag (von Gummi) mehr entsteht; dann wird die Säure mit Kreide neutralisirt, das Filtrat bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdunstet, einige Tage zur Absetzung des Gypses der Ruhe überlassen und endlich im Dampfbad so weit verdunstet, dass der Saft beim Erkalten krystallisirt oder fest wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0790-3
DFG

Der Traubenzucker krystallisirt nur schwierig in kleinen vierseitigen Tafeln, gewöhnlich in blumenkohlartig gruppirten Blättchen oder runden, aus feinen Nadeln bestehenden, krümeligen Massen, ist geruchlos, schmeckt weniger süss als der Rohrzucker, doch in der concentrirten Lösung fast honigsüss, dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallisationswassers und verwandelt sich schon bei 140° in Caroneel; er löst sich weniger als der Rohrzucker, aber immer noch leicht in Wasser, wenig in Weingeist, geht aber in der wässerigen Lösung durch Hefen schneller in Gährung über als der Rohrzucker, verhält sich gegen die Säuren wie dieser, wird aber durch erhitzte Kalilauge schnell gebräunt und in Glucinsäure und Melassinsäure verwandelt, giebt bei Gegenwart dieser in Kupferoxydsalzen einen Niederschlag von Kupferoxydul und verbindet sich nur schwierig und mittelbar mit Alkalien, unmittelbar aber mit Schwefelsäure zu einer copulirten Säure und mit Chlornatrium ($Na\,Cl, 2\,C_{12}\,H_{12}\,O_{12}, HO$) zu einer in grossen vierseitigen Doppelpyramiden krystallisirenden Verbindung, die luftbeständig ist.

Schleimzucker.

Saccharum mucosum . $C_{12}\,H_{12}\,O_{12}, x\,HO$.

Diese Zuckerart, welche auch Fruchtzucker, Dextrinzucker oder Glukose genannt wird, umfasst alle diejenigen gährungsfähigen Zuckerstoffe, welche nicht krystallisirbar sind. Sie findet sich im Honig und in dem oberen Theil des Darmkanals pflanzenfressender Thiere, so wie auch in den süssen Fruchtsäften, und wird beim Kochen und Schmelzen anderer gährungsfähiger Zuckerarten erzeugt. Sie ist jedoch wohl nie als ein reiner Stoff zu betrachten, während es wahrscheinlich, dass es wenigstens zwei oder drei Arten von Schleimzucker giebt, denn der aus Trauben, Honig und mittels Säuren oder Hefe erhaltene Schleimzucker dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links, der Dextrinsyrup nach rechts und der bis zu einem gewissen Grad gekochte Rohrzucker (Syrup) wirkt gar nicht darauf ein. Der gewöhnliche Syrup (*Syrupus communis* der Preuss. Pharmakopöe) ist ein solches schleimzuckerhaltiges Präparat, das bei der Zuckerraffination als letztes Product abfällt; er ist braun, mehr oder weniger dickflüssig, setzt beim Verdampfen und Abkühlen keine Krystalle ab, lässt sich zu einer festen, braunen, auf dem Bruch glänzenden, zerfliesslichen, leicht in Wasser und Weingeist löslichen Masse eintrocknen, hat einen sehr süssen, aber zugleich brenzlichen und bitterlichen Geschmack und geht sehr leicht für sich in Gährung über. Er wird nur als billiges Versüssungsmittel pharmaceutisch benutzt und soll desshalb stets der vom Zuckerrohrsaft abfallende Syrup, als sog. Holländischer oder Hamburger oder Indischer Syrup im Handel vorkommend, verwendet werden, da der Rübensyrup von der Raffination des Rübenzuckers, noch mehr aber das letzte Product der eigentlichen Rübenzuckerfabrikation, die sog. Melasse, einen höchst widerlichen Geruch und Geschmack besitzt und eine Menge Salze enthält.

Der Honig, *Mel*, das eigenthümliche Erzeugniss der Bienen und einiger anderen Insecten aus aufgesogenen Pflanzenstoffen, wird aus den Wachszellen durch Aussetzen an die Sonnenwärme oder durch gelinde Erwärmung ausgeschmolzen und ist ein Gemische von Traubenzucker und Schleimzucker mit Mannit, Schleim, Extractivstoff, Wachs und einer freien Säure. Er stellt eine weissliche oder blassgelbe, auch mehr oder weniger braune, im frischen Zustand gleichförmige und syrupartige Masse dar, wird im Alter theilweise körnig-krystallinisch, wohl auch ganz fest, und hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen angenehm süssen, zugleich etwas scharfen Geschmack.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0791-8

Er wird für pharmaceutische Zwecke meist nur als gereinigter Honig, *Mel depuratum s. despumatum*, verwendet, wozu die Oestreich. Pharmakopöe vorschreibt, den Honig mit seinem halben Gewicht Wassers in einem zinnernen Kessel aufzukochen, den in die Höhe sich begebenden Schaum öfterer mittels eines Schaumlöffels wegzunehmen; bis zur dicken Syrupsconsistenz zu verdampfen und durch ein Seihetuch zu giessen. Nach der Preuss. Pharmakopöe hingegen soll man den Honig mit der doppelten Menge Wassers in einem zinnernen Gefäss bis auf 100° mit Vermeidung des Aufkochens eine Stunde hindurch erwärmen, hierauf in einem steinernen Topf über Nacht stehen lassen, dann auf 8 Pfund Honig zwei Unzen gröblich gepulverter Holzkohle zumischen und dann die durch einen Spitzbeutel filtrirte Flüssigkeit im Dampfbad bei 75 bis 85° zur Syrupsdicke verdunsten und coliren. So einfach beide Methoden sind, so führen sie doch nicht immer zum Ziel, nemlich einen auch beim Erkalten hellbleibenden Honigsaft zu geben, weil das Rohmaterial, der Honig in seiner Zusammensetzung sehr verschieden ist. Man hat desshalb andere Klärungsmittel häufig anzuwenden; so hilft oft der Zusatz von Eiweiss zu dem kalten Honigwasser, da jenes beim Erhitzen von diesem gerinnt und dabei die trübenden Theile einschliesst. Noch wirksamer zeigt sich aber das Tannin oder ein tanninhaltiger Pflanzenkörper, die in geringer Menge dem heissen Honigwasser zugesetzt, sogleich die Gerinnung der trübe machenden Honigtheile veranlassen, welche sich bei nicht zu starker Erhitzung zu Boden setzen, so dass das helle Honigwasser abgegossen werden kann; der Bodensatz auf ein dichtes Colirtuch, das zuvor mit heissem Wasser getränkt worden ist, heiss gebracht, lässt die eingeschlossene Flüssigkeit leicht ablaufen. Beim Eindampfen des filtrirten Honigwassers darf die Temperatur nicht zu hoch sein, weil dann leicht eine Zersetzung des Traubenzuckers und eine Dunkelfärbung veranlasst wird. — Die Preuss. Pharmakopöe verwirft die Verwendung des amerikanischen Honigs; der Grund ist uns unbekannt, wir glauben nicht, dass er desshalb verworfen wird, weil er von wilden Bienen, die in hohlen Bäumen ihre Stöcke bauen, abstammt; er zeichnet sich durch seine helle Farbe, durch die grosse Süssigkeit und den Wohlgeschmack aus. Die Verfälschung des Honigs mit Mehl, vor der in beiden bezüglichen Pharmakopöen gewarnt wird, lässt sich daran erkennen, dass ein solcher Honig beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern klebrig dickflüssig wird, und beim Vermischen mit Iodwasser eine blaue Färbung annimmt. Eine Verfälschung mit Stärkesyrup ist bei der Natur des Honigs mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen.

Als Schleim- und Traubenzucker- haltige zubereitete Arzneistoffe sind zu nennen: *Roob Ebuli* der Oestreich. Pharmakopöe aus dem Saft der Beeren von *Sambucus Ebulus* (als *Baccae Ebuli* officinell), erhält aber beim Eindampfen bis zur dicken Extractdicke noch heiss $^1/_{10}$ Zuckerpulvers zugemischt; *Roob s. Succus Juniperi*, aus den reifen Beeren von *Juniperus communis* (als *Baccae Juniperi* officinell) durch Aufweichen mit kochendem Wasser und Verdampfen des ausgepressten und durchgeseiheten Saftes bis zur dicken Syrupsconsistenz und (nur nach der Oestr. Pharmakopöe) Zusatz von $^1/_4$ Zuckerpulvers; *Roob Mororum* nach der Oestr. Pharmakopöe wie *Roob Ebuli* aus dem Beerensaft von *Morus nigra* (als *Baccae Mori* officinell) und ebenso *Roob Spinae cervinae* aus den Beeren von *Rhamnus catharticus* (als *Baccae Spinae cervinae* officinell) darzustellen; *Roob s. Succus Sambuci*, aus dem Saft der Beeren von *Sambucus nigra* (als *Baccae Sambuci* officinell) darzustellen und den eingedickten Saft nach der Oestreich. Pharmakopöe mit $^1/_{10}$, nach der Preuss. aber mit der Hälfte seines Gewichtes Zuckerpulvers zu vermischen. Die Beeren oder Früchte von *Prunus Cerasus* (als *Cerasa acida* officinell), *Morus nigra* (als *Baccae Mori* officinell), *Phytolacca decandra* (als *Baccae Phytolaccae* officinell), *Pyrus Malus* (als *Poma acidula* officinell), *Ribes ruber* (als *Baccae Ribium* officinell), *Rubus Idaeus* (als

Baccae Rubi Idaei officinell), *Sambucus niger* (als *Baccae Sambuci* officinell) und *Rhamnus catharticus* (als *Baccae Spinae cervinae* officinell) enthalten in ihrem Saft ebenfalls Schleim- und Traubenzucker, der aber in die aus ihnen bereiteten Syrupe nicht mit übergeht, da er entweder (wie nach der Preuss. Pharmakopöe) für sich oder (wie nach der Oestreich. Pharmakopöe) unter Zusatz von Zucker fürerst die Gährung durchmachen muss, bevor er zur Bereitung der Syrupe verwendet wird. Das officinelle *Extractum Graminis* aus der Wurzel von *Triticum repens* (als *Radix Graminis* officinell) und der Möhrensaft, *Succus Dauci*, der hin und wieder noch als Arzneimittel verwendet wird, ferner die *Pulpa Cassiae*, aus dem Mark der Früchte von *Cassia Fistula* (auch als *Cassia Fistula* officinell), mit Zusatz von $^1/_3$ Zuckers zu dem eingedickten Muss, die *Pulpa Prunorum* aus dem Fleisch der Früchte von *Prunus domesticus* (als *Fructus Pruni siccati* officinell) und die *Pulpa Tamarindorum*, aus dem Fruchtmark von *Tamarindus indica* (als *Fructus Tamarindi* officinell) enthalten theils ursprünglichen, theils gebildeten Schleim- und Traubenzucker.

Schwammzucker ($C_{12} H_{13} O_{13}$) findet sich in vielen Schwämmen, aus deren wässerigem Extract er durch Weingeist gelöst und beim Verdunsten in Prismen krystallisirt erhalten wird; er schmeckt weniger süss als Traubenzucker und ist in Wasser und Weingeist weniger als der Rohrzucker löslich, aber der geistigen Gährung fähig; in Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe und Wasser scheidet aus dieser Lösung ein weisses Gerinnsel.

Milchzucker.

Saccharum Lactis. $C_{12} H_{12} O_{12}$.

Dieser Zucker findet sich in der Milch der Säugethiere, in geringer Menge auch in der Muskelflüssigkeit, im Magensaft etc. und scheint nur das Erzeugniss des lebenden thierischen Organismus zu sein und sich nicht in Vegetabilien vorzufinden, denn der darin angeblich gefundene Milchzucker hat sich bei genauerer Untersuchung als etwas Anderes herausgestellt, wie z. B. der angebliche Milchzucker in den Eicheln Quercit (s. S. 773) ist.

Seine Bereitungsweise ist ganz einfach, indem man die von der Butter und dem Käse befreite Milch, die sog. Molken, bis zur Krystallisation eindampft und den angeschossenen Zucker durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt. Man gewinnt ihn hauptsächlich da, wo die Käsebereitung im Grossen betrieben wird, namentlich in der Schweiz.

Der Milchzucker krystallisirt in rhombischen Säulen, kommt aber gewöhnlich in starken krystallinischen Rinden vor; er ist weiss, undurchsichtig, hart, von 1,543 spec. Gewicht, ohne Geruch, von fadem, mehligem, wenig süssen Geschmack und leicht unter Verlust des Krystallwassers schmelzbar, bläht sich beim stärkeren Erhitzen unter Verbreitung des Geruches nach Caramel auf und verbrennt mit heller Flamme und unter Hinterlassung einer aschegebenden Kohle. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, löst sich langsam, aber reichlich in Wasser und Essig, aber wenig in Weingeist, gar nicht in Aether; in die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0793-0

geistige Gährung geht er nur über, wenn er durch die Vermischung mit Säuren oder stickstoffhaltigen Körpern fürerst in Traubenzucker verwandelt worden ist und er würde demnach zu den nicht gährungsfähigen Zuckerarten zu rechnen sein, wenn diese unter gleichen oder anderen Umständen in Traubenzucker verwandelt werden könnten. Durch Berührung mit thierischen Häuten wird er in Milchsäure umgesetzt, welche Umänderung auch durch Berührung mit in Zersetzung begriffenen Proteïnkörpern stattfindet, während bei weiter vorgeschrittener Zersetzung der letzteren Buttersäure aus ihm oder aus der zuvor erzeugten Milchsäure gebildet wird. Der Milchzucker wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, Citronensäure und Essigsäure in Traubenzucker und durch Erhitzen mit Salpetersäure in die krystallisirbare Schleimsäure oder Milchzuckersäure ($C_{12} H_8 O_{14}$, 2 HO) verwandelt. Bei Gegenwart von Kali scheidet er aus Kupfervitriol weit schneller als der Traubenzucker Kupferoxydul ab.

Die natürliche, vom Käse und Fett befreite Lösung des Milchzuckers ist als gewöhnliche Molken, Alaunmolken und Tamarindenmolken, *Serum Lactis (commune)*, *aluminatum* und *tamarindinatum* in den Arzneischatz aufgenommen und wird bei Verordnung jedesmal frisch bereitet, wozu die Preuss. Pharmakopöe vorschreibt, auf je drei Pfund Kuhmilch, welche bis zum beginnenden Sieden erhitzt worden ist, für die erste einen Skrupel gepulverte Weinsäure, für die zweite eine Drachme gepulverten Alauns und für die dritte eine Unze Tamarindenmarks zuzusetzen und, nachdem die Gerinnung stattgefunden, die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu coliren oder (bei der zweiten und dritten) zu filtriren. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, auf je zwei Pfund frischer Kuhmilch beim anfangenden Kochen für die gewöhnliche Molken entweder zwei Drachmen Essig oder einen Skrupel Weinsäure, für die Alaunmolken eine Drachme gepulverten Alauns und für die Tamarindenmolken eine Unze Tamarindenmusses zuzusetzen, nach stattgefundener Gewinnung und halber Abkühlung zu coliren, die Flüssigkeit mit dem zu Schaum geschlagenen Eiweiss eines Hühnereies vermischt wiederum aufzukochen und die colirte Flüssigkeit zu filtriren; wenn nicht die gewöhnliche Molken als saure, als *Serum Lactis commune acidum*, verordnet ist, soll diese vor dem Filtriren mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt werden. — Die Bereitung der Molken aus der Kuhmilch beruht darauf, dass der Käsestoff derselben, der in seiner gelösten Form einzig und allein die Suspension der Butter bedingt, durch die Säuren und den diesen sich analog haltenden Alaun oder das säurereiche Tamarindenmuss zur Verbindung mit diesen und dadurch zur Gerinnung gebracht wird, wodurch auch die Butter zum Abscheiden kommt, und so leicht durch Coliren beseitigt werden kann. Es ist gar nicht zweckwidrig und sogar billiger, wenn man die Milch zuvor abrahmt.

2. Die Gummi- und Schleimarten.

Arabin oder Acacin . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Dieser Stoff macht den Hauptbestandtheil des als arabisches und Mimosengummi, *Gummi arabicum s. Mimosae*, officinellen eingetrockneten Schleimsaft verschiedener Arten von *Acacia* und *Mimosa* aus und findet sich auch

neben Bassorin in anderen Gummiarten (s. unten) und in geringerer Menge auch im Traganth. Es ist weiss, amorph, ohne Geruch und von fadem Geschmack, wird bei 180° unter Verlust von 1 Antheil Wassers und theilweiser Zersetzung bräunlich und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung wird durch kieselsaures Kali stark weiss gefällt und giebt mit Boraxlösung ein durchscheinendes Gerinnsel, mit Eichenchloridlösung eine braune Gallerte; lässt sich mit Bleioxyd mittelbar und unmittelbar verbinden und giebt mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das arabische oder Mimosengummi, *Gummi arabicum s. Mimosae*, des Handels stellt theils weisse, theils gelbliche, theils röthliche, theils bräunliche, durchsichtige bis undurchsichtige, theils nur oberflächlich, theils auch durch und durch rissige, innen mehr oder weniger glasglänzende, geruchlose und fadeschmeckende Stücke von verschiedener Grösse und von 1,316 bis 1,482 spec. Gewicht vor und verhält sich sonst wie das Acacin. Für den pharmaceutischen Gebrauch verordnen die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe die Auswahl der weissen und gelblichen Stücke, die ein blendend weisses, unter der Loupe aber stets noch körnig erscheinendes Pulver geben. Die Hauptanwendung des arabischen Gummis in der Pharmacie ist die als Vehikel und besonders zur Darstellung der Oelemulsionen, indem seine wässerige Lösung die Eigenschaft hat, damit angeriebene fette Oele in einer milchartigen Beschaffenheit suspendirt zu erhalten. Eine gut bereitete Emulsion dieser Art muss längere Zeit als gleichartiges Ganzes erscheinen und nach stattgefundener Scheidung durch Schütteln sich leicht wieder zu einem gleichartigen Ganzen vereinigen. Um dieses zu erzielen, wird das Gummi in der 2- bis 3fachen Menge Wassers in einem Mörser kalt aufgelöst und dann unter stetigem starkem Umrühren mit der Pistille das Oel in einem schwachen Strahl zugegossen und so lange fortgerührt, bis eine dicklich erscheinende Milch entstanden ist, worauf erst die übrige Flüssigkeit unter schwächerem Umrühren zugesetzt wird.

Das Senegalgummi, *Gummi Senegalense*, das von *Acacia Senegal* und *Varek* abgeleitet wird, ist dem arabischen Gummi sehr ähnlich, aber dunkler, zeigt im Innern oft Höhlungen und ist wie das ihm gleichende Galamgummi schwerer in Wasser löslich. Das Geddahgummi und das barbarische Gummi, die beide von *Acacia gummifer* abgeleitet werden, bestehen aus unreineren Stücken und sind wegen eines Gehaltes an Bassorin nicht vollständig in Wasser löslich; sie haben mehr technische Verwendung.

Dextringummi oder Stärkmehlgummi . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Dieses Gummi bildet sich aus Stärkmehl, wenn dieses vorsichtig bis zur beginnenden Bräunung erhitzt oder mit Wasser und Diastase oder Gerstenmalz bis auf 70° erwärmt wird, endlich aber auch und neben Traubenzucker bei der Behandlung des Stärkemehl oder der Pflanzenfaser mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei nahe 100°. Es hat den ersten Namen daher, dass es die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts dreht und ist im Allgemeinen dem Acacin sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass es durch Salpetersäure nicht in Schleimsäure, sondern in Oxalsäure verwandelt wird und dass seine wässerige Lösung durch Bleiessig und Zinnchlorid sogleich, aber nicht durch Eisenchlorid gefällt wird; mit Kali und Kupfervitriol giebt es eine blaue Flüssigkeit, die sich beim Stehen nicht verändert, aber beim Erhitzen auf 85° Kupferoxydul als einen rothen krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Cerasin.

Findet sich als Ausschwitzung an den Bäumen der *Prunus*-Arten, namentlich an *Prunus Cerasus* (davon früher als Kirschgummi, *Gummi Cerasorum*

officinell), *Prunus domestica* und *Prunus armeniaca* und schliesst sich dem Bassorin an, obgleich es noch eine der Acacinlösung ähnliche, aber minder schleimige Lösung mit Wasser giebt, die nicht durch kieselsaures Kali, Borax und Eisenchlorid verändert und durch Bleiessig erst nach längerer Zeit gefällt wird und mit Zinnchlorid eine dichte Gallerte giebt.

Bassorin . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Das Bassorin macht die Hauptmasse des Traganths aus (desshalb auch Traganthstoff benannt) und ist der sog. Pflanzenschleim, welcher in der reichlichsten Menge in der Wurzel von *Althaea officinalis* (als *Radix Althaeae* officinell) und der verschiedenen *Orchis*-Arten (von *Orchis mascula* und *Moria* als *Radix Salep* officinell) und in den Samen von *Linum usitatissimum* (als *Semen Lini* officinell), *Plantago Psyllium* (als *Semen Psyllii* gebräuchlich), *Trigonella Foenum graecum* (als *Semen Foeni graeci* officinell) und *Cydonia vulgaris* (als *Semen Cydoniarum* officinell) enthalten ist. Es lässt sich leicht durch Auspressen der Pflanzensubstanzen mit Wasser und Waschen mit Weingeist oder durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Weingeist darstellen und ist im getrockneten Zustand durchscheinend, hart, ohne Geruch und Geschmack, schmelzbar, verkohlt jedoch leicht, und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schwillt in kaltem Wasser auf, löst sich nicht in kochendem Wasser, Weingeist und Aether, aber in Alkalien ohne Veränderung, und wird im feuchten Zustand an warmer Luft leicht zersetzt und von Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt; es verbindet sich auch mit Salzen.

Der Traganth, *Tragacantha* oder *Gummi Tragacanthae*, stammt von *Astragalus creticus* und *verus* und kommt in zwei Sorten, die beide nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe zulässig sind, vor, nemlich als Morea-Traganth in fadenförmigen, schmalen und breiteren, gewöhnlich weissen, oder in zusammengeflossenen grösseren gelblichen Stücken, und als Smyrna-Traganth in ziemlich grossen, weissen, mehr blättrigen Stücken. Er ist undurchsichtig, geruch- und geschmacklos, quillt in kaltem Wasser stark auf und giebt mit kochendem Wasser eine Art Lösung, welche beim ruhigen Stehen das Aufgenommene wieder abscheidet.

Auch das gänzlich ausser Gebrauch gekommene Fischleimgummi, *Sarcocolla*, welches von *Penaea Sarcocolla* und einigen anderen Arten abgeleitet wird, enthält neben Harz zugleich Bassorin und eine eigenthümliche, bitterlich-süss und reizend schmeckende Substanz und wäre den Schleimharzen unterzuordnen.

3. Die Pektinkörper.

In den meisten Pflanzen, in besonderer Menge aber in gewissen Pflanzen und zwar in gewissen Theilen derselben, nemlich in den fleischigen Früchten aus der Familie der Pomaceen, in den Möhren, Rüben u. s. w. finden sich Körper, die sich zwar mit der Entwicklung derselben ändern, aber auch in diesen Veränderungen in einem Zusammenhang betreffend der allgemeinen Eigenschaften und der Zusammensetzung bleiben. Diese Körper sind sämmtlich amorph, geruch- und geschmacklos, theils neutral, theils sauer, theils in Wasser löslich, theils nicht löslich, sämmtlich in Weingeist und Aether unlöslich und sehr leicht veränderbar, indem sie theils durch ein besonderes Ferment, theils durch Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien in einander übergehen. In ihrer Zusammensetzung zeigen sie sich stets als Multipla der Formel $C_6 H_5 O_7$, mit Wasserantheilen und nur die unter Verlust von Kohlensäure und Wasser entstehende Brenzsäure hat eine abweichende Zusammensetzung. Diese Körper sind:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0796-7
DFG

	Pektose, welche in den unreifen Früchten enthalten, indifferent und unlöslich ist und durch Einwirkung von Säuren oder während des Reifens in Pektin und Parapektin übergeht.
$C_{64} H_{48} O_{64}$ oder $8 (C_8 H_5 O_7, HO)$	Pektin, wird aus dem geklärten Saft reifer Aepfel, Birnen, der Rüben, Möhren u. s. w. durch Weingeist gefällt und durch Auspressen und Waschen mit Weingeist gereinigt, ist feucht durchsichtig gallertartig, wird bald undurchsichtig und trocken holzfaserartig, ist leicht zerreiblich und neutral und giebt mit Wasser eine klare Lösung, welche durch Blei-, Kalk- und Barytsalze und gallertartig durch Bleiessig gefällt wird und mit viel Aetzkalk oder Aetzkali eine durchsichtige Gallerte giebt.
$C_{64} H_{48} O_{64}$ oder $8 (C_8 H_5 O_7, HO)$	Parapektin, aus Pektin durch Kochen mit Wasser entstehend und mit jenem isomer, auch ihm sehr ähnlich, verliert bei 140° 2 Antheile Wassers, ist in Wasser löslich und giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.
$C_{64} H_{48} O_{64}$ oder $8 (C_8 H_5 O_7, HO)$	Metapektin, aus Parapektin durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehend und mit jenem und Pektin isomer, verliert bei 140° ebenfalls 2 Antheile Wassers, röthet schwach Lackmus, ist in Wasser löslich und wird durch Chlorbaryum gefällt.
$C_{32} H_{21} O_{20}, 2 HO$ oder $4 (C_8 H_5 O_7) + 3 HO$	Pektosinsäure, wird aus Pektose in den Früchten durch eine der Diastase ähnliche Substanz (Pektase) gebildet, ist gallertartig und nur in siedendem Wasser löslich und verwandelt sich durch längere Einwirkung der Pektase oder durch Behandlung mit Alkalien in
$C_{32} H_{20} O_{22}, 2 HO$ oder $4 (C_8 H_5 O_7) + 2 HO$	Pektinsäure; diese ist gallertartig und nicht in kaltem oder heissem Wasser, aber leicht in Alkalien löslich und wird aus diesen rein durch Säuren, an Basen gebunden durch Erd- und Metallsalze, aber stets gallertartig niedergeschlagen; sie verwandelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in
$C_{24} H_{15} O_{21}, 2 HO$ oder $3 (C_8 H_5 O_7) + 2 HO$	Parapektinsäure, welche in Wasser löslich ist und durch Baryt- und Kalksalze in Flocken niedergeschlagen wird; sie verwandelt sich bei mehrtägigem Kochen mit Wasser in
$C_8 H_5 O_7, ? HO$	Metapektinsäure, die in Wasser löslich, aber nicht durch Kalk oder Barytsalze fällbar ist.

Pyropektinsäure ($C_{15} H_9 O_6$) entsteht aus allen Pektinkörpern bei der Erhitzung auf 200° unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure, ist schwarz, nicht in Wasser, leicht in Alkalien löslich und giebt braune amorphe Salze.

Die Pektinkörper sind pharmaceutisch insofern von Interesse als der eine oder der andere, je nach der Reihe oder Behandlung der Fruchtsäfte, Bestandtheile der oben S. 780 angeführten Roobs, Dicksäfte und Syrupe ist. Aus dem angegebenen Verhalten geht hervor, dass die Fruchtgelees auf verschiedene Weise zubereitet und dass selbst unreife Früchte durch vorsichtig angewendete Agentien und unter Zusatz von Zucker in einen der Reife ähnlichen Zustand übergeführt und ohne nachtheilige Folgen genossen werden können.

4. Die Stärkmehlarten.

Stärkmehl.

Amylum . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Das Stärkmehl im engeren Sinn ist die am meisten verbreitete Stärkmehlart und findet sich besonders in den Samen der Getreidearten, in den Hülsenfrüchten, in verschiedenen Wurzeln und Wurzelknollen, in den Kastanien, im Marke einiger Palmenarten und im Winterholz der Laubbäume; es wird hauptsächlich aus den Getreidearten, namentlich aus dem Weizen, und aus den Kartoffeln, einige Arten aus Wurzeln und Palmenmark bereitet. Die Preuss. Pharmakopöe lässt es unbestimmt, ob Weizen- oder Kartoffelstärkmehl verwendet werden soll, während die Oestreich. Pharmakopöe das erstere vorschreibt; für den pharmaceutischen Gebrauch, wenn überhaupt von einem solchen die Rede sein kann, ist es übrigens gleichgültig, ob die eine oder andere Art in Gebrauch genommen wird.

Die Gewinnung des Stärkmehls ist Gegenstand besonderer Anstalten, wird aber auch nicht selten in den Haushaltungen, wenigstens aus Kartoffeln, vorgenommen, indem man diese frisch schält, auf einem Reibeisen zerreibt und den Brei in ein Leinentuch eingeschlagen so lange in öfters zu erneuerndem Wasser ausknetet, bis dieses nicht mehr milchig wird; die gesammte milchige Flüssigkeit wird der Ruhe überlassen und nach dem Absetzen des Stärkmehls abgegossen, dieses aber so oft mit frischem Wasser aufgearbeitet und ausgewaschen, als es noch farbig oder schmutzig erscheint; dann wird es an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme getrocknet und kann auch zerrieben durch ein Sieb geschlagen werden.

Das Stärkmehl zeigt sich in Masse unter dem Mikroskop als ein Haufwerk rundlicher oder stabförmiger, glänzender, verschieden grosser Körperchen, die äusserlich aus einer festeren Umhüllung, innerlich aber aus mehr oder weniger dichten concentrischen Lagen einer mehr oder weniger festen Substanz bestehen und keinen flüssigen Kern enthalten; es ist blendend weiss, leicht zerfallend und von 1,5 spec. Gewicht, ohne Geruch und merklichem Geschmack und nicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, giebt aber mit concentrirter Kalilauge eine durchsichtige gallertartige Verbindung, die in wenig Wasser und Weingeist löslich ist, aber durch viel Wasser opalisirend und durch Säuren zersetzt wird. Es löst sich in heissem Wasser bis auf die Hüllen, scheidet sich aber beim Erkalten als sogenannten Kleister ab, der auch beim Reiben des Stärkmehls mit Wasser entsteht. Das feste, wie das kleisterartige Stärkmehl wird durch Iod schwarzblau, bei grösserer Verdünnung noch schön blau gefärbt, welche Färbung durch Chlor, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff, Arse-

nigsäure und Quecksilberchlorid wieder aufgehoben oder bei Gegenwart dieser Körper gar nicht hervorgebracht wird. Es schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich vor der vollständigen Zersetzung in Dextrin, das auch neben Traubenzucker bei der Einwirkung von Diastase oder Gerstenmalz und Wasser oder durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Pflanzensäuren in der Wärme gebildet wird; auch durch das Befeuchten mit sehr verdünnter Salpetersäure und Eintrocknen bei 108 bis 120° wird aus dem Stärkmehl Dextrin (sogen. Leiocom) gebildet; durch Berührung mit Wasser und thierischen Häuten verwandelt es sich in Milchsäure. Das Stärkmehl bildet mit Schwefelsäure eine copulirte Säure und beim Erhitzen mit jener unter Verkohlung Essigsäure und Ameisensäure, bei Gegenwart von vielem Wasser und Braunstein Kohlensäure, Ameisensäure und ein gewürzhaft riechendes ätherisches Oel; durch Salzsäure und Braunstein wird aus Stärkmehl Chloral erzeugt und durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Melaceton und Melacetonsäure verwandelt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Xyloidin ($C_{12} H_8 O_8, 2 NO_5$, wahrscheinlich $C_{12} H_8 [NO_4]_2 O_{10}$) als eine farblose, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche und bei 150° sich entzündende und mit Rücklassung von Kohle verbrennende Masse; durch Kochen mit Salpetersäure wird das Stärkmehl in Oxalsäure und Zuckersäure verwandelt. Das Stärkmehl verbindet sich mit Bleioxyd, einigen Salzen, z. B. mit Borax, und mit löslichem Berlinerblau.

Das Arrowroot, *Amylum Marantae* (*Pharm. austr.*), ist das aus *Maranta arundinacea* und *indica*, in einigen Ländern auch aus *Curcuma angustifolia* und *leucorrhiza*, *Sagittaria sagittifolia* (davon früher *Folia Sagittariae* gebräuchlich) und *Arracacha esculenta* gewonnene Stärkmehl. Das aus *Maranta* oder das ächte Pfeilwurzelmehl unterscheidet sich in chemischer Beziehung nicht von dem gewöhnlichen Stärkmehl und steht in physikalischer Beziehung dem Kartoffelstärkmehl am nächsten, indem es ein sehr weisses und feines Pulver darstellt, in welchem sich selten härtere, aber doch beim Druck zwischen den Fingern zerfallende Stücke vorfinden. Von dem Weizenstärkmehl unterscheidet es sich dadurch, dass es mit der achtfachen Menge Wasser gekocht nicht den gewöhnlichen Geruch verbreitet und auch nicht nach dem Erkalten eine consistente Gallerte, sondern einen mehr flüssigen Schleim darstellt; von dem Kartoffelstärkmehl unterscheidet es sich dadurch, dass es nicht wie dieses beim Vermischen mit mässig concentrirter Salzsäure den krautartigen, an frisch geschnittenen Vicebohnen erinnernden Geruch entwickelt.

Das Tapioka und Manihot oder Cassave stammen von der Wurzel der *Iatropha Manihot;* das erstere ist das reine, das letztere das mit Pflanzenfasern vermengte Satzmehl. Sie bilden für mehrere amerikanische Völker das wichtigste Nahrungsmittel und kommen auch mitunter nach Europa.

Sago, *Sago* (*Pharm. austr.*) ist das etwas veränderte Stärkmehl verschiedener Palmen, wie von *Cycas circinalis* (Ostindischer Sago), *Cycas revoluta* (Japan-Sago) und *Cycas inermis* (Cochinchina-Sago), *Metroxylon Sagus* oder *Sagus Rhumphii* (Molukkischer Sago), *Metroxylon* oder *Sagus Ruffia* (Madagascar-Sago) und *Metroxylon viniferum* oder *Sagus Raphia* (Guinea-Sago), und wird auf die Weise gewonnen, dass man beim Austreten der Blüthe die Bäume fällt, spält und das herausgenommene Mark gut durchknetet, auf Rinnen durch fliessendes Wasser auswäscht und entweder auf Tüchern ausgebreitet trocknet (Sagomehl) oder im halb getrockneten Zustand durch Metallsiebe reibt und die körnige Masse in besonderen Oefen bei 60° trocknet (Perlsago). Letzterer bildet weisse, gelbliche oder bräunliche, halb durchscheinende, unregelmässige und oft mit Sagomehl vermengte Körner. Der Sago wird ferner aus *Borassus flabelliformis*, *Sagus farinifera*, *Arenga saccharifera*, *Phoenix farinifera*, *Elate sylvestris*, *Caryota urens*, *Corypha umbraculifera* und *rotundifolia*, *Dolichus chinensis*, *Zamia cycadifolia* und *lanuginosa* u. A. gewonnen und auch sehr viel aus Kartoffelstärkmehl verfertigt.

Als besonders stärkmehlhaltige Vegetabilien des Arzneischatzes der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe sind zu nennen: Bohnenmehl, *Farina Fabarum*, von *Phaseolus vulgaris*, Roggenmehl, *Farina secalina*, von *Secale cereale*, und Gerstenmehl, *Farina Hordei*, von verschiedenen Arten *Hordeum*. Als präparirtes Gerstenmehl, *Farina Hordei praeparata*, hat die Preuss. Pharmakopöe ein Arznei- oder vielmehr Nahrungsmittel aufgenommen, welches dadurch bereitet werden soll, dass man in ein cylindrisches Zinngefäss bis zu $^2/_3$ Gerstenmehl fest eindrückt, dann die Vorrichtung in eine Destillirblase, die zu $^2/_3$ mit Wasser gefällt und mit dem Helm versehen ist, einhängt und das Wasser zwei Tage hindurch, jeden Tag 15 Stunden lang kocht; hierauf wird aus dem Zinngefäss die obere mehlige Schicht weggenommen und die darunter befindliche röthlich gelbe Masse in Pulver verwandelt. Aus den Veränderungen, welche das Amylon in der Hitze erleidet, geht hervor, dass dieses präparirte Gerstenmehl neben den anderen ursprünglichen Bestandtheilen nun statt des Stärkmehls Dextrin, aber wohl auch noch unverändertes Stärkmehl enthält. — Die marktschreierisch gepriesene und empfohlene *Revalenta arabica* soll Linsenmehl und das Hauptwort durch Umsetzung von *Erva Lens* (der systematischen Benennung der gemeinen Linse) gebildet sein; ist vielleicht in ähnlicher Weise wie das Gerstenmehl zubereitet. — Die Oestreich. Pharmakopöe hat auch in ihren Arzneischatz die Gerste, *Hordeum*, und die Perlgerste, Gerstengraupen, *Hordeum perlatum*, aufgenommen.

Inulin oder Alantstärkmehl ($C_{12} H_{10} O_{10}$).

Findet sich nicht allein in der Wurzel von *Inula Helenium* (als *Radix Helenii* officinell), sondern auch in der von *Cichorium Intybus* (als *Radix Cichorii* officinell), *Leontodon Taraxacum* (als *Radix Taraxaci* officinell) und in geringerer Menge in anderen officinellen Wurzeln, sehr reichlich aber in den Knollen der Dahlien oder Georginen, wesshalb es auch Dahliin benannt ist. Es wird aus letzteren und anderen Wurzeln dadurch gewonnen, dass man sie mit kochendem Wasser auszieht, den heiss colirten Auszug mit Bleizuckerlösung fällt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und das Filtrat bis zur Bildung eines Häutchens eindampft, das beim Erkalten ausgeschiedene Inulin aber wieder in kochendem Wasser löst

und durch Weingeist fällt; es ist ein zartes weisses Pulver von 1,4 spec. Gewicht, schmilzt bei 100° unter Wasserverlust und erstarrt zu einer grauweissen, schuppigen, leicht zer- und herumspringenden Masse, löst sich nicht in kaltem Wasser, bildet aber mit kochendem Wasser eine schleimige Flüssigkeit und geht schon beim mehrstündigen Kochen dieser Lösung für sich vollständig in einen nicht krystallisirbaren, aber gährungsfähigen Zucker ($C_{24} H_{21} O_{21}$) über, ist schon für sich — wahrscheinlich durch Umänderung in Traubenzucker in Folge der Berührung mit Hefen — der weinigen Gährung fähig, wird durch Iod nicht blau, sondern gelb gefärbt und reducirt leicht die Kupferoxyd-, Silberoxyd- und selbst die Bleioxydsalze, wodurch es in humusartige Körper verwandelt wird.

Lichenin oder Flechtenstärkmehl . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Diese Stärkmehlart findet sich vorzüglich in *Cetraria islandica* (als *Lichen islandicus* officinell), aber auch in anderen Flechtenarten, und wird aus dem zuvor mit kaltem, etwas kohlensauren Kalis enthaltendem Wasser erschöpften Isländischen Moos durch kochendes Wasser ausgezogen; beim Erkalten der colirten Abkochung scheidet es sich ab und wird durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mit wasserfreiem Weingeist rein als eine blassgelbliche, gallertartige Masse erhalten, die beim Eintrocknen ein weisses, aus kleinen amorphen Körnern bestehendes Pulver giebt; es wird durch Iod blau gefärbt, quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in siedendem Wasser vollständig, wird aber nun durch Iod bräunlichgrün; jedoch nach dem Ausfällen durch Weingeist wieder blau gefärbt.

Paramylon oder Thierstärkmehl . $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Diese Substanz ist in einem Infusoriumsthier, *Euglena viridis*, aufgefunden worden und wird daraus erhalten, wenn man die hintereinander mit Aether, Weingeist und einem kochenden Gemische von Weingeist und Salzsäure behandelten Thierchen mit Wasser angerührt auf ein baumwollenes Tuch bringt, welches die Hüllen jener zurückhält; das Satzmehl der durchgegangenen Flüssigkeit wird in Kalilauge gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt. Das Paramylon stellt eine blendendweisse, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Substanz dar, welche bei 200° schmilzt und nun in Wasser löslich ist, und weder durch Diastase noch durch Schwefelsäure in Traubenzucker, wohl aber durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure in einen süssschmeckenden, der weinigen Gährung fähigen Körper verwandelt wird.

5. Pflanzenzellstoffe.

Das eigentliche organische Skelett der Pflanzen, d. h. dasjenige Pflanzengebilde, welches das eigentliche Hüllenmembran oder die Wand der Zellen bildet, wurde bis vor einigen Jahren als ein einfacher Bestandtheil der Gewächse gehalten und Pflanzenfaserstoff genannt. Seitdem hat man aber gefunden, dass dieser vegetabilische Faserstoff nicht einfacher Natur sei, sondern aus vegetabilischem Zellstoff besteht, welcher durch einen anderen, durch das Lignin oder den Holzstoff ($C_{24} H_{19} O_{19}$), der sich aber isolirt nicht darstellen lässt, incrustirt wird. Jener vegetabilische Zellstoff, auch Cellulose oder Xylon ($C_{24} H_{21} O_{21}$) benannt, wird am reinsten aus dem Mark von *Sambucus nigra*, aber auch aus jungen Wurzeln und anderen jungen zerkleinerten Pflanzentheilen durch hintereinander folgende Behandlung mit Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien und Auswaschen mit Wasser als eine schwammartige, nur in Alkalien etwas

lösliche Substanz erhalten, die sowohl durch Diastase als auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dextrin (und Traubenzucker) verwandelt werden kann und beim Zusammenreiben mit einem Gemische von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wassers zu einer klaren Gallerte aufquillt, die anfangs ganz steif, aber später dünnflüssig ist und beim Vermischen mit Wasser oder Weingeist einen stärkmehlartigen Körper, Amyloid ($C_{42} H_{41} O_{41}$) fallen lässt; dieses wird durch Iod zwar blau gefärbt, verliert aber die Färbung durch Waschen mit Wasser, ist nicht in Wasser, Weingeist und Aether, aber etwas in Salzsäure, leicht in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich und wird durch Erhitzen mit letzterer in Oxalsäure verwandelt und durch Kalilauge nur schlüpfrig, aber nun in Wasser löslich gemacht, woraus es durch Salzsäure fällbar ist.

Der Pflanzenfaserstoff, wie man ihn aus Flachs durch hintereinander folgende Erschöpfung mit kochendem Wasser, Weingeist und Aether, erhitzter verdünnter Säure und sehr verdünnter Lauge und Waschen mit Wasser, wodurch Extractivstoff, Gummi, Bitterstoff, Harz, Fett, Stärkmehl, Salze u. s. w. gelöst werden, und nachträglich durch Behandlung mit Chlorwasser oder unterchlorigsauren Salzen zur Entfernung des Farbstoffes, erhält, ist blendendweiss, faserig und von 1,5 spec. Gewicht; er findet in der Baumwolle seinen natürlichen Repräsentanten, ist ohne Geruch und Geschmack, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht auflöslich und leicht entzündlich und verbrennbar, hinterlässt aber in allen Fällen (wenn auch nach gehöriger Reinigung nur wenig) weisse, alkalisch reagirende Asche. Bei der trocknen Destillation giebt er die gewöhnlichen Verkohlungsproducte und hinterlässt Kohle von der Form und Structur der ursprünglichen Faser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird er in Dextrin, bei Zutritt der Luft endlich in Ameisensäure, Humin und Huminsäure verwandelt; durch Salpetersäure wird er dauerhaft gelb gefärbt und beim Erhitzen in Oxalsäure verwandelt. Alkalien verändern ihn beim langen Kochen unter Bildung von Humin, beim Schmelzen unter Bildung von Oxalsäure; im feuchten Zustand der Einwirkung der Luft ausgesetzt, lockert er sich auf und verwandelt sich in ein graulichweisses Pulver.

Eine besondere Veränderung erleidet die Pflanzenfaser durch die Einwirkung concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; schon nach einer Minute ist sie ohne Veränderung ihrer Form in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften verändert und stellt dann ausgewaschen und vorsichtig getrocknet das Pyroxylin oder Nitrolignin ($C_{24} H_{17} O_{17}, 5 NO_5$ oder $C_{24} H_{17} [NO_4]_5 O_{22}$) dar. Dieses wird gewöhnlich aus Baumwolle verfertigt und wegen seiner Anwendung als treibende Kraft für Schiessgewehre Schiessbaumwolle genannt; man bereitet diese auf die Weise, dass man vollkommen trockne Baumwolle in ein Gemische von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ein bis zwei Minuten eintaucht und hin und her bewegt, dann herausnimmt und so lange mit Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, worauf man sie vorsichtig trocknet und in einem wohl verschlossenen Gefäss aufbewahrt. Die Schiessbaumwolle, überhaupt jede Art von Pyroxylin, hat die Form des ursprünglichen Körpers, ist neutral, ohne Geruch und Geschmack und nicht in Wasser, Weingeist und Ammoniak, aber in reinem und Essigäther, kalter Kalilauge, concentrirter Schwefelsäure und bei 70° auch in concentrirter Salpetersäure löslich, wird beim Erwärmen stark negativ elektrisch, ist sehr leicht entzündbar und zersetzt sich plötzlich und vollständig mit Bildung von Gasarten beim Erhitzen auf 160° oder durch einen starken Schlag. Man benutzt sie statt des Schiesspulvers und in Aether aufgelöst als sogen. *Collodium*, welches in der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführt ist, theils als Kleb- und Deckmittel für Wunden (indem der Aether sehr rasch verdunstet und eine feste Haut zurückbleibt), gegen die Bildung von Blasen nach Verbrennungen, für photographische und andere Zwecke

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0802-6

(lockeres Filtrirpapier in Pyroxylin verwandelt lässt sich bequemer auswaschen und giebt auch eine reinere Lösung in Aether, als die Schiessbaumwolle; Dbr.).

c. *Allgemeiner vorkommende stickstoffhaltige indifferente Körper.*

1. Proteïnkörper.

Diese Körper haben eigentlich ein mehr wissenschaftliches Interesse; jedoch dürfen sie vom pharmaceutischen Standpunkte aus nicht unbeachtet gelassen werden, da durch ihre Gegenwart im Moment ihrer Zersetzung sehr wichtige chemische Vorgänge, nemlich die verschiedenen Arten der Gährung in anderen Körpern, d. h. Veränderungen, Zersetzungen und Spaltungen in vielen organisirten Stoffen veranlasst werden. Wir wollen im Nachstehenden die wichtigsten dieser Körper, welche als Verbindungen eines besonderen Urstoffes, des Proteïns, mit anderen Körpern, zum Theil als Phosphor- oder Schwefel-Amid gedacht, betrachtet werden, nach ihrem Vorkommen und wichtigsten Eigenschaften anführen, da einzelne auch in ihrem Naturzustand bei Arzneimitteln ins Spiel kommen.

Eiweissstoff oder Albumin.

Findet sich in den meisten thierischen und in vielen vegetabilischen Säften und wird im löslichen Zustand durch Verdampfen des Blutwassers oder Eiweisses unter 50°, im unlöslichen Zustand durch Fällen eiweisshaltiger Flüssigkeiten mit Salzsäure u. s. w. erhalten. Der lösliche Eiweissstoff stellt eine blassgelbliche durchscheinende Masse oder ein weisses Pulver dar, ist neutral, ohne Geruch und Geschmack und in Wasser, selbst wenn er trocken auf 100° erhitzt war, leicht löslich, damit eine schleimige Flüssigkeit bildend, welche beim Schlagen mit einem Reiss in einen weissen Schaum (Eiweissschnee) verwandelt wird, bei 63° gerinnt und durch starken Weingeist und, mit Ausnahme der Essigsäure (und des Labes), durch Säuren coagulirt und durch Gerbstoff und Metallsalze gefällt wird. Der unlösliche Eiweissstoff ist weiss und flockig oder zusammenhängend, giebt bei der trocknen Destillation, wie auch der lösliche Eiweissstoff, unter Schmelzung ammoniakalische, schwefel- und phosphorhaltige Producte, löst sich in überschüssiger gewöhnlicher Phosphorsäure, mit violetter oder purpurblauer Farbe in concentrirter Salzsäure, auch in anderen verdünnten Säuren und Alkalien, und wird aus den sauren Lösungen durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, aus den alkalischen durch alle Metallsalze gefällt. Der Eiweissstoff, besonders schnell der lösliche, geht im feuchten Zustand in Fäulniss über, wobei Schwefelammonium auftritt. Der Eiweissstoff wird in Form des gewöhnlichen Eiweisses oder dieses zu Schnee geschlagen zur Klärung verschiedener Flüssigkeiten, zur Bereitung der *Pasta gummosa* etc., der Eiweissstoff im Blut zur Läuterung des Zuckersaftes etc. verwendet.

Käsestoff oder Caseïn.

Ist ein Bestandtheil der Milch der meisten, wenn nicht aller Säugethiere und wird im löslichen Zustand aus der abgerahmten Milch durch Fällen mit Schwefelsäure, Zersetzen des Niederschlages mit kohlensaurem Natron, Entfernung des Fettes und wiederholte Lösung und Fällung, im unlöslichen Zu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0803-1

stand durch Fällung der Molken mit Essigsäure, Auswaschen, Auspressen und Auskochen mit Weingeist erhalten. Der lösliche Käsestoff ist im trocknen Zustand bernsteingelb und durchsichtig und löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Weingeist und leicht in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen nicht gerinnt, aber beim Eindampfen oberflächlich eine Haut absetzt (die sich bis zur Erschöpfung so oft erneuert, als sie weggenommen wird), durch Weingeist coagulirt wird, und mit Essigsäure einen wenig, mit Oxalsäure und Weinsäure einen leicht im Ueberschuss löslichen Niederschlag giebt und durch Gerbstoff und Metallsalze schon in der Kälte, durch Magnesia- und Kalksalze erst in der Wärme gefällt wird. Der unlösliche Käsestoff ist im trocknen Zustand hart, gelb und nur durchscheinend, löst sich nicht in Wasser, verhält sich gegen Säuren wie der Eiweissstoff, ist aber schwieriger in Essigsäure löslich und entwickelt beim Kochen mit Kalilauge reichlich Schwefelwasserstoff. Der Käsestoff wird beim Erhitzen nur weich und verhält sich bei der trocknen Destillation und Fäulniss wie der Eiweissstoff; bis zu einem gewissen Grad der sogenannten freiwilligen Zersetzung vorgeschritten, bildet er, wie im frischen Zustand als sogenannter Quark, ein kräftiges Nahrungsmittel. Der Käsestoff dient oft als Klärungsmittel, denn wo die Milch als solches angewendet wird, ist der darin gerinnende Käsestoff die Ursache der Klärung.

Thierfaserstoff oder Fibrin.

Findet sich im Blut, im Chylus und in der Lymphe (der Faserstoff der Muskeln ist das Syntonin) und gerinnt sofort, wenn er dem Organismus entzogen wird. Im reinen Zustand ist er noch unbekannt, man kennt aber drei Modificationen desselben, nemlich den löslichen, den freiwillig geronnenen und den durch Kochen geronnenen Thierfaserstoff; der erstere ist eben der Bestandtheil jener Flüssigkeiten und seine Gerinnung wird durch den Zutritt der atmosphärischen Luft bedingt, aber durch die Gegenwart von Kohlensäure, verdünnten Lösungen von reinen, kohlensauren, salpetersauren und salzsauren Alkalien verlangsamt; bei der Gegenwart dieser Salze wird er nicht durch Essigsäure, wohl aber durch concentrirte Kalilauge und Aether gefällt, wodurch er sich wesentlich von dem löslichen Käsestoff unterscheidet. Der freiwillig geronnene Thierfaserstoff wird durch anhaltendes Schütteln, Umrühren oder Schlagen des Blutes, Abfiltriren und Aussüssen erhalten und ist im feuchten Zustand gelblich und faserig und wirkt auf Wasserstoffsuperoxyd zersetzend; im trocknen Zustand ist er hart und spröde und verhält sich sonst wie die übrigen Proteïnkörper, ist aber leichter in Essigsäure und Alkalien löslich; im feuchten Zustand geht er an der Luft in Fäulniss über, wobei sich Schwefelwasserstoff, Baldriansäure, Buttersäure und dergl. bilden; in verschlossenen Gefässen mit Wasser aufbewahrt geht er ebenfalls in Fäulniss über, löst sich jedoch dabei im Wasser zu einer bei der Erhitzung gerinnenden Flüssigkeit; in Wasser mit $^1/_{1000}$ Salzsäure schwillt er zu einer Gallerte auf, ohne dass sich viel auflöst, und diese Gallerte schrumpft auf Zusatz stärkerer Säuren zusammen, schwillt aber in reinem Wasser wieder auf; in Wasser mit $^1/_{16}$ Salpeters löst er sich bei ohngefähr 35° in kürzerer oder längerer Zeit zu einer Flüssigkeit auf, aber in einem veränderten Zustand, denn die Lösung wird zwar beim Erhitzen coagulirt, aber nicht durch Aether, jedoch durch Essigsäure präcipitirt. Der durch Kochen geronnene Thierfaserstoff verhält sich wie gekochter Eiweissstoff, denn er wirkt nicht auf Wasserstoffsuperoxyd zersetzend und löst sich nicht in Salpetersäure und zeigt gegen die übrigen Säuren und die Alkalien dasselbe Verhalten, aber mit Chromsäure und anderen oxydirend wirkenden Substanzen liefert er mehr Buttersäure, aber weniger Essigsäure und Benzoësäure, als der Eiweissstoff.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0804-7
DFG

Syntonin oder Muskelfaserstoff.

Macht die Grundmasse der animalischen und organischen Muskeln aus und wird aus klein zerhacktem, zu wiederholten Malen mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction behandeltem Fleisch mit Wasser, das $^1/_{1000}$ Salzsäure enthält, ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit Alkali neutralisirt und der anfangs gallertartige, später sich verdichtende und in Flocken zu Boden sinkende Muskelfaserstoff sorgfältig ausgewaschen, wobei er auf dem Filter als eine cohärente, etwas elastische, schneeweisse, in Platten oder Häuten abziehbare Substanz zurückbleibt, die bei feuchtem Zustand in Kalkwasser und verdünnten Alkalien löslich ist und in der Kalkwasserlösung beim Erhitzen wie Eiweiss gerinnt und aus allen alkalischen Lösungen durch neutrale Alkalisalze gefällt wird; in mässig concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali schwillt der Muskelfaserstoff an, wird gallertartig und löst sich erst bei starker Verdünnung mit Wasser. In den alkalischen Lösungen wird durch Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia erst beim Sieden oder wenn jene Lösungen zuvor gekocht waren, ein Niederschlag verursacht; auch Chromsäure und Salpetersäure fällen die alkalischen Lösungen, während überschüssige Salzsäure nur ein Opalisiren veranlasst; das Muskelfibrin ist auch bei 50° nicht in Salpetersäure löslich.

Globulin oder Krystallin macht die Hauptmasse der Blutkörperchen und der Krystalllinse des Auges aus und ist dem Eiweissstoff sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es nicht im geringsten in Wasser löslich ist, welches eine Spur eines Salzes enthält, und dass seine Lösung erst bei einer höheren Temperatur gerinnt.

Hämatokrystallin ist bis jetzt nur in den farbigen Blutkügelchen der Wirbelthiere gefunden worden und wird dadurch erhalten, dass man den Blutkuchen mit seinem doppelten Volumen Wassers extrahirt und durch die abgepresste Flüssigkeit fürerst 20 Minuten lang einen Strom von Sauerstoffgas und dann so lange einen Strom von Kohlensäuregas hindurchleitet, bis sich ein Absatz von hell zinnoberrothen, mikroskopischen Krystallen bildet; tritt diese Erscheinung nicht binnen 20 Minuten ein, so wird $^1/_{20}$ Weingeist zugesetzt, wodurch die Flüssigkeit in einen so cohärenten Krystallbrei verwandelt wird, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas abfliesst. Dieser Körper, der sich durch die Farbe, die Krystallisationsfähigkeit und den Gehalt an Eisen von allen übrigen Proteïnkörpern hinreichend unterscheidet, scheint bei verschiedenen Thieren nicht ein und derselbe zu sein, denn während er aus den Blutkuchen von Meerschweinchen, Ratten und Mäusen in Tetraëdern, welche in 600 Theilen Wassers löslich sind, krystallisirt, ist er aus dem Blutkuchen der meisten übrigen Thiere in Prismen oder rhombischen Tafeln krystallisirt und in 94 Theilen Wassers löslich, zeigt sich jedoch in den übrigen Eigenschaften gleich.

Pyin, findet sich im gesunden, noch mehr im entzündlichen Blut, im Eiter, in Exsudatflüssigkeiten und pathologischen Geschwüren und bildet sich beim anhaltenden Kochen von Albumin, Caseïn oder Fibrin an der Luft, ist gelblich, spröde und leicht pulverisirbar, neutral, in der Wärme von leimartigem Geruch und in Wasser, nicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich, bildet mit Alkalien neutrale Verbindungen und wird in seiner wässerigen Lösung nicht durch Chlorbaryum, Blutlaugensalz und andere Alkalisalze, wohl aber durch Gerbstoff, Chlorwasser, verdünnte Mineralsäuren, Quecksilberchlorid und die Salze von Silberoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxyd gefällt.

Vitellin ist der eiweissstoffartige Körper vom Eidotter und wird ziemlich frei von Fett erhalten, wenn man jenes erst mit Wasser zu einer Emulsion anreibt und dann mehr Wasser zusetzt; das Fett scheidet sich in der

Ruhe ab und man erhält eine der Albuminlösung sehr ähnliche Flüssigkeit, die aber erst bei 73° gerinnt und nicht durch Blei- und Kupfersalze gefällt wird; es soll jedoch ein Gemenge von Albumin und Caseïn sein. Auch das Keratin oder der Hornstoff, und das Pepsin, eine Absonderung der Magenschleimhaut, sind wohl als zusammengesetzte Körper zu betrachten.

Pflanzenleim. *Phytocolla.*

Dieser Körper, welcher auch Glutin oder Kleber genannt wird, findet sich in den Samen der Getreidearten und wird am leichtesten aus Weizenmehl gewonnen, indem man dieses in ein Tuch eingeschlagen in Wasser möglichst ausknetet, den Rückstand mit Weingeist auskocht und die Lösung heiss filtrirt; beim Erkalten und Verdampfen scheidet sich der Pflanzenleim in weissen Flocken ab, die vor dem Trocknen zusammenhängend, klebrig und elastisch werden, beim vollkommenen Trocknen aber eine durchscheinende, sehr harte und schwer zerreibliche Masse darstellen; er ist nicht in Wasser und Ammoniak, unvollständig in Essigsäure löslich und lässt sich wohl als ein zusammengesetzter Körper betrachten, der jedoch bei der Fermentbildung eine wichtige Rolle spielt.

Das Legumin findet sich in den Hülsenfrüchten, besonders in Erbsen und Bohnen, bei deren Weichen in Wasser es gelöst wird; durch Neutralisiren der sauren Lösung wird es gefällt und durch Lösen in Ammoniak, Fällen mit einer Säure und Ausziehen mit Weingeist gereinigt; es ist durch Essigsäure gefällt weiss und perlmutterartig schillernd, aus verdünnten Lösungen flockig; seine wässerige Lösung gerinnt beim Erhitzen wie Eiweiss oder durch Lab wie Käse, und wird durch Essigsäure und Phosphorsäure wie Käse gefällt, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass es sehr leicht von Essigsäure wieder, auch nicht, wie Caseïn, durch Digestion mit kohlensaurem Kalk oder Baryt gelöst wird.

Das Emulsin oder Synaptas, welches dem Legumin sehr ähnlich ist, findet sich in den Mandeln, überhaupt in den Samen aller Drupaceen und lässt sich aus der Mandelkleie durch Wasser ausziehen und durch Entfernung eines Proteïnkörpers mittels Essigsäure und Fällen des Filtrates rein darstellen, ist im trocknen Zustand bräunlich und gummiartig und hat die Eigenschaft, Amygdalin bei Gegenwart von Wasser in Blausäure, Bittermandelöl, Zucker und Ameisensäure, und Salicin, sowie verschiedene andere Substanzen in Zucker und besondere Stoffe zu spalten; es behält diese zerlegende Kraft auf Amygdalin, wenn es im trocknen Zustand auf 100° erhitzt worden ist, verliert sie aber durch Kochen der wässerigen Lösung.

Ueber das ähnlich auf die Bildung von Senföl wirkende Myrosin vergl. S. 741.

Diastase oder Mucin ist ein Product des Keimungsprocesses der Gerste und wird aus dem Malz durch Wasser ausgezogen, ist jedoch im reinen Zustand noch unbekannt; es ist auch in schwachem Weingeist löslich und insbesonders durch die Eigenschaft, bei 65 bis 70° Stärkmehl, das mit Wasser in Berührung ist, in Traubenzucker und Dextrin zu verwandeln, von grosser technischer Wichtigkeit, denn darauf beruht einzig und allein der Theil der Brauerei und Brennerei, in welchem stärkmehlhaltige Substanzen oder reines Stärkmehl in Traubenzucker verwandelt werden; dieser Theil, das sog. Einmaischen, muss mit grosser Aufmerksamkeit geleitet werden, damit die grösste Menge Zucker neben der geringsten Menge Dextrin gebildet wird, und ist die Einwirkung der Diastase oder des geschrotenen Malzes bei einer zwischen 60 und 70° liegenden Temperatur nur mit Erfolg ausführbar. Der sogenannte Malzzucker, *Saccharum Malthi*, ist ein Gemische von Mucin; Trauben- und Rohrzucker und wird dadurch erhalten, dass man einen concentrirten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0806-8
DFG

Malzauszug, der neben Mucin bereits durch dieses aus dem Stärkmehl gebildeten Traubenzucker enthält, mit der 4- bis 5fachen Menge Rohrzuckers zur Tafelconsistenz kocht und die Masse vor dem Erstarren in die schwach mit Oel befeuchtete Morsellenform ausgiesst.

Die Hefe oder das Ferment, welche sich bei der Gährung der zuckerhaltigen, aber ungekochten Frucht- und Beerensäfte, z. B. aus dem Weinmost oder auch bei der Gährung der Bierwürze aus den Getreidearten abscheidet und sich theils am Boden (Unterhefe), theils an der Oberfläche der Flüssigkeit (Oberhefe) ansammelt, ist das Erzeugniss der Einwirkung der atmosphärischen Luft auf in jenen Flüssigkeiten enthaltene Proteïnstoffe, die bei dieser beginnenden Zersetzung unlöslich werden. Sie ist im feuchten Zustand schmierig und hellgraugelblich, zeigt sich unter dem Mikroskop als sphärische, aneinander gereihete und oft schöne Verzweigungen bildende Körnchen, und ist im getrockneten Zustand hornartig und sehr fest; sie löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, aber in schwachen alkalischen Laugen und selbst in Kalkwasser. Im feuchten Zustand geht sie bald in Fäulniss über und bei der trocknen Destillation giebt sie ammoniakalische Producte und Schwefelwasserstoff. Sie hat im feuchten Zustand die Eigenschaft, Zucker in der 4- bis 8fachen Menge Wassers gelöst bei mittlerer Temperatur, den Rohrzucker aber erst nach seiner Umwandlung in Traubenzucker durch die Hefe selbst, in die weinige Gährung überzuführen, d. h. ihn in Kohlensäure und Weingeist zu spalten, verliert aber diese Eigenschaft durch Uebermass von Weingeist, durch Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure (desshalb das Schwefeln der Fässer, in welchen Wein nicht weiter gähren soll), Quecksilberoxyd, Arsenigsäure, salpetersaures Silberoxyd, durch ein Uebermass von Gerbstoff, durch Senfmehl und Senföl (daher die Anwendung des Senfmehles, um Most süss zu halten, d. h. gegen die Gährung zu schützen), so wie auch endlich durch mehrere Male wiederholte Verwendung einer und derselben Hefe zur Gährung reiner Zuckerauflösungen, wobei sie nach und nach verschwindet, während sie sich bei den Fruchtsäften und der Bierwürze aus den Proteïnstoffen stets wieder ergänzt. Die feuchte und gepresste Hefe hat ferner die Eigenschaft, eine grosse Menge Zuckerpulvers zu einer syrupartigen Flüssigkeit (Hefensyrup) aufzulösen, welche sich sehr lange unverändert erhält und erst bei der Verdünnung mit hinreichendem Wasser in Gährung übergeht. Kunsthefe oder Presshefe wird aus geschrotenem Malz und Mehl durch eine Art Einmaischung und Stehenlassen dargestellt und durch Pressen möglichst vom Wasser befreit, wodurch sie länger wirksam bleibt.

2. Anderweite allgemeiner verbreitete stickstoffhaltige indifferente Körper.

Leim. *Colla.*

Die animalische Substanz, welche Leim genannt wird, ist zweierlei Art und meist als ein Product aus gewissen thierischen Stoffen zu betrachten.

Der Knochenleim oder Tischlerleim ($C_{13} H_{10} N_2 O_3$), im weissen Zustand auch Gelatin benannt, scheint in der sogenannten Hausenblase, d. h. in der besonders vorgerichteten Schwimmblase gewisser Fischarten fertig gebildet zu sein und wird aus der animalischen Substanz der Knochen und des Hirschhorns, aus den Sehnen und Häuten durch längeres Kochen mit Wasser erzeugt, ohne dass hierbei eine Entwicklung von Gas stattfindet. Jene Substanzen, überhaupt die hierher gehörigen thierischen Körpertheile, wie die Ohren und Hautschnitzeln von Lohgerbereien, Leder- und Pergamentspäne, die Hautabfälle der Hut- und Handschuhmacher, Beutler, Sattler und Riemer, Flechsen, Schwanzstücke und Geschlechtstheile des Schlachtviehes, Sehnen der

Pferde, abgenutzte Handschuh, unbrauchbare Felle, die Knochen des Schlachtviehes u. s. w., werden in Wasser eingeweicht und gewaschen, dann aber bei gelindem Feuer mit weichem Wasser unter fleissigem Umrühren und öfterem Abschäumen so lange gekocht, bis eine Probe des Absudes beim Erkalten rasch gallertartig wird; hierauf wird die Flüssigkeit durchgeseihet, durch ruhiges Stehen geklärt und in hölzerne Formen gegossen, worin man sie erstarren und die einzelnen Platten herausgenommen auf weiten Geweben trocknen lässt. Die gröberen Knochen müssen bei der Leimfabrikation im Papinianischen Topf, d. h. bei einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären ausgekocht werden; oder man legt sie mehrere Tage in mässig verdünnte Salzsäure, wodurch die mineralischen Theile der Knochensubstanz gelöst werden, dagegen der Knochenknorpel in der Form der Knochen zurückbleibt; dieser wird einige Tage in fliessendes Wasser gehängt; um die Salztheile vollständig zu entfernen, und dann mit Wasser zu Leim gekocht, welche Umänderung wegen der aufgequollenen Beschaffenheit des Knorpels rasch erfolgt. Sind für letztere Darstellungsweise reine frische Knochen ausgesucht worden, so erhält man bei weiterer vorsichtiger Behandlung einen ganz weissen Leim, der im Besondern als Gelatin im Handel kommt.

Der Leim ist im getrockneten Zustand eine farblose oder gelbliche bis braunrothe, harte, durchsichtige Masse, erweicht und quillt in kaltem Wasser unter Verlust der Durchsichtigkeit auf und löst sich in siedendem Wasser zu einer klaren schleimigen Flüssigkeit, aus welcher er sich beim Erkalten als eine Gallerte wieder abscheidet, verliert aber durch wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser die Eigenschaft, zu gelatiniren. Die Lösung ist neutral, wird aber an der Luft bald sauer, und ist durch Chlor, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Platinoxyd, Platinchlorid, Gerbstoff und Weingeist, aber nicht durch Essigsäure, Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxyd fällbar. Der Leim löst sich nicht in Weingeist, Aether und Oelen, erweicht in der Hitze, bläht sich auf, entwickelt den Geruch nach verbrennendem Horn und hinterlässt schwierig zu verbrennende stickstoffhaltige Kohle und giebt bei der trocknen Destillation neben kohlensaurem Ammoniak auch Butylamin und Picolin. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er neben wenig Glycin (s. unten) hauptsächlich in Leucin ($C_{12}H_{13}NO_4$), welches eine krystallisirbare, flüchtige, neutrale Substanz ist, verwandelt, giebt bei der Erhitzung mit Salpetersäure ausser einem talgartigen Fett und sog. künstlichem Gerbstoff auch Zuckersäure und Oxalsäure und mit Chromsäure oder anderen oxydirenden Substanzen Blausäure, Valeronitril, Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure und besonders sehr viel Baldriansäure und wird durch Behandlung mit Alkalien in Leucin und Glycin ($C_4H_5NO_4$) verwandelt; letzteres, auch Leimzucker oder Glykocholl genannt, ist krystallisirbar, nicht flüchtig, von süssem Geschmack und sowohl mit Säuren als Basen verbindbar. Der Niederschlag aus Leimlösung durch Chlor ist im feuchten Zustand als neutraler, im trocknen Zustand aber, wodurch er weiss und pulverisirbar wird, als viertel chlorigsaurer Leim zu betrachten.

Die Hausenblase oder der Fischleim, *Ichtyocolla* oder *Colla piscium* (*Pharm. austr.* u. *boruss.*) besteht aus der getrockneten Schleimhaut der Schwimmblase von verschiedenen Arten *Acipenser*, *Gadus* und *Silurus* und kommt in Ringeln oder Platten, sog. Blättern und Zungen in den Handel, ist weisslich, durchscheinend, zähe, geruchlos und quillt in Wasser und verdünntem Weingeist zu einer schlüpfrigen, fast als Lösung erscheinenden Flüssigkeit auf. Sie wird pharmaceutisch nur zur Bereitung des englischen Klebpflasters und zum Klären verschiedener Flüssigkeiten, wozu man jedoch auch reinen Knochenleim verwenden kann, benutzt. Früher wurde auch die *Gelatina Cornu Cervi*, durch Auskochen des geraspelten Hirschhorns (als *Cornu Cervi raspatum* gebräuchlich) mit Wasser und Eindampfen bis zur

Gallertbeschaffenheit sowohl als nährendes Mittel, als auch zum Klären verwendet. Die Speisegallerte oder Sülze ist ebenfalls Gelatin im stark geronnenen Zustand und mit Fleischstücken vermengt; dagegen sind die sogen. Bouillon- oder Suppentafeln eingetrocknetes Gelatin mit den extractiven Theilen des Fleisches. Auch die Gehäuse der Seethiere, wie z. B. die von *Ostrea edulis* (als *Conchae* officinell), enthalten leimgebenden Stoff, aber in geringerer Menge als die Knochen.

Der Knorpelleim oder das Chondrin ($C_{32} H_{20} N_4 O_{14}$) wird, mit Ausnahme der Faserknorpel, aus den permanenten Knorpeln durch 12 bis 18 stündiges Kochen mit Wasser bei gewöhnlichem, schneller bei 2 bis 3 Atmosphärendruck gebildet und sonst weiter wie der gewöhnliche Leim dargestellt. Rein erhält man ihn durch Fällen seiner Lösung mit Essigsäure und Waschen mit Weingeist. Das Fabrikproduct ist meist weniger gefärbt als der Knochenleim, aber hygroskopisch, in kochendem Wasser schwieriger löslich als dieser, verwandelt sich beim längeren Kochen, besonders bei erhöhtem Druck, ohne Gasentwicklung zu einem schon im kalten Wasser löslichen Körper, bei sehr langem Kochen aber in eine in Wasser, Weingeist und Aether nicht, in Alkalien leicht lösliche amorphe Substanz. Die wässerige Lösung des Chondrins wird durch dieselben Reagentien wie der Knochenleim, aber auch durch die dort genannten, diesen nicht fällenden Körper niedergeschlagen; der durch Essigsäure gebildete feinkörnige Niederschlag ist keine chemische Verbindung und löst sich im Ueberschuss auf; auch Schwefligsäure fällt den Knorpelleim, aber unter Zersetzung. Mit Schwefelsäure giebt der Knorpelleim nur Leucin, aber kein Glycin, mit Kali Leucin und Glycin und mit Chromsäure viel Blausäure, aber weder Essigsäure noch Ameisensäure.

Die Leimarten werden nur in den Künsten und Gewerben angewendet; der sog. Mundleim wird aus weissem Leim mit Zucker, Farbstoff und wohlriechenden Oelen bereitet, die Buchdruckerwalzen sind ein Gemische von Leim und Syrup.

Das Fibroin oder Sericin ($C_{39} H_{31} N_6 O_{17}$, vielleicht auch $C_{13} H_{10} N_2 O_6$, also ein sauerstoffreicherer Knochenleim, nach neueren Untersuchungen aber $= C_{48} H_{38} N_8 O_{17}$) macht die Grundmasse der Seide, der Spinnenfäden und sog. Herbstfäden aus und ist weiss, nicht in Wasser, Ammoniak und Essigsäure, aber in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, woraus es durch Gerbstoff gefällt wird, löslich; die Lösung in Salpetersäure giebt, mit Ammoniak gefällt, ein Umsetzungsproduct ($C_{48} H_{38} N_6 O_9$, also Fibroin *minus* $2 NO_4$). Das Spongiin, die Grundmasse der Meerschwämme (als *Spongiae marinae* officinell) hat dieselben Eigenschaften und neben Iod, Schwefel und Phosphor dieselbe Zusammensetzung, löst sich aber nicht in Kupfer- oder Nickeloxydammoniak, worin das Sericin sehr leicht löslich ist. Das Chitin ($C_{17} H_{14} NO_{11}$), die Grundmasse der Fliegeldecken bei Insekten, auch in den Raupen vorkommend, ist ebenfalls in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löslich und daraus durch Gerbstoff fällbar.

D. Die sogenannten Brenzstoffe oder empyreumatischen Körper.

Vorbemerkung. Die officinellen Körper dieser Art, nemlich das Kreosot, Dippelsöl und Bernsteinöl, sind niemals reine organische Verbindungen, sondern stets Gemenge mehrerer, wesshalb auch die angegebenen Eigenschaften nicht immer massgebend sein können. Um die Mannichfaltigkeit der Producte, welche bei der trocknen Destillation erzeugt werden, darzulegen, wird im Nachfolgenden mit den Rohproducten dieser Zersetzungsweise begonnen und ihnen die Beschreibung der besonderen Bestandtheile, so weit sie ermittelt sind, beigefügt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0809-8 DFG

Flüssiger und fester Holztheer.

Pix liquida und *Pix nigra solida.*

Unter diesen Bezeichnungen sind von der Oestreich. Pharmakopöe zwei Rohproducte in den Arzneischatz aufgenommen, von denen das erstere das Resultat der trocknen Destillation des Buchenholzes sein soll und sich dabei auf der gleichzeitig gebildeten und verdichteten wässerigsauren Flüssigkeit (sog. Holzessig) als ein dickliches, schwarzbraunes, empyreumatisch und kreosotartig riechendes Fluidum abscheidet, das nach dem Zusammenschmelzen im Wasser zu Boden sinkt, das letztere aber, der feste Theer, auch Schiffstheer, *Pix navalis*, benannt, durch Erhitzen des ersteren erhalten wird, bis es beim Erkalten eine feste, opake, schwarze, zwischen den Fingern erweichende, eigenthümlich harzig (?) riechende Masse darstellt. Die Oestreich. Pharmakopöe ist hier in einem Irrthum begriffen, denn der schwarze Rückstand von Buchenholztheer hat durchaus keinen harzigen, vielmehr einen Geruch, der an den von Leder erinnert; ein Theer von harzigem Geruch ist das Product der Schwelung von harzreichen Hölzern der Gattungen *Pinus* und *Abies* und heisst flüssiges und festes oder Schiffs-Pech (*Pix liquida* und *solida*), ist überhaupt das, was S. 755 als *Resina empyreumatica* angeführt ist.

Die Gewinnung des Buchenholztheeres, überhaupt jeder Art Holztheers, geschieht im Grossen, indem man oft sehr umfangreiche Cylinder von Eisenblech oder Gusseisen mit schwachem Scheitholz beinahe anfüllt und die Zersetzung durch äussere Erhitzung ausführt. Zur Verdichtung der condensirbaren Dämpfe müssen dabei sehr gute und umfangreiche Kühlvorrichtungen angebracht werden, wenn nicht ein fliessendes Gewässer vorhanden ist, in welchen der lange Kühlcylinder so eingelegt ist, dass die Dämpfe aus dem Zersetzungsapparat dem Wasser entgegen strömen. Durch ein Abzugsrohr, welches bei nachfolgendem Fall zur Verhütung von Explosionen erst abwärts, dann etwas steigend und wieder abwärts gebogen ist (um in der Biegung stets Flüssigkeit zu halten und somit den Wechsel der äusseren und inneren Luft zu verhindern) wird die verdichtete Flüssigkeit nach Bassins und, bei manchen Anstalten, durch ein zweites Abzugsrohr das Gemische der unverdichteten und zum grossen Theil brennbaren Dämpfe und Gasarten nach dem Feuerraum unter dem Zersetzungscylinder oder sonst wohin geleitet, um als Heizmaterial verwendet zu werden. Nach beendigter Zersetzung des Holzes wird (nach Abschluss des die Dämpfe zuleitenden Rohres) der Cylinder geöffnet, die Kohle in Dämpfer geharkt, der Cylinder von Neuem gefüllt, verschlossen und gefeuert u. s. w. Der gewonnene Theer wird als solcher oder eingesotten (was am zweckmässigsten in Destillirblasen geschieht, um die flüchtigen Oele zu gewinnen und als Leuchtmaterialien zu verwenden) im Handel gebracht, den Holzessig zu Gute gearbeitet (s. S. 564 u. 566) und die Kohle als Heizmaterial verwendet oder sonst verwerthet.

Der Holztheer ist ein Gemische sehr verschiedener Körper von fester und flüssiger Beschaffenheit, welche namentlich aus dem

Buchenholztheer dargestellt und beschrieben worden sind; sie lassen sich annähernd durch Beachtung des Siedepunktes und des spec. Gewichtes scheiden, bedürfen aber zur weiteren Reinigung noch vieler chemischer Operationen mit zum Theil sehr kräftig wirkenden Agentien, so dass nicht immer mit Bestimmtheit behauptet werden kann, ob man ein primäres oder secundäres Zersetzungsproduct isolirt hat. Der wichtigste Bestandtheil des Holztheeres ist für den Pharmaceuten das Kreosot, mit dessen Beschreibung die der bekannten Theerbestandtheile begonnen werden muss.

Kreosot. *Kreosotum* . $C_7 H_4 O$ oder $C_{26} H_{16} O_4$.

Es findet sich nicht nur als Bestandtheil des Holztheeres, sondern auch in dem Theere von animalischen Substanzen und, besonders in reichlicher Menge, in dem von Torf, aber auch in den bei der trockenen Destillation des Holzes auftretenden sauren Flüssigkeit gelöst, aus welcher es am leichtesten rein darzustellen ist, wenn nicht seine Menge darin (gegen $1^1/_2$ Procent(zu unbedeutend und die erste Abscheidung daraus zu kostspielig wäre.

Die Gewinnung des Kreosots aus dem Holztheer oder Torftheer ist ebenfalls eine sehr umständliche und auf billige Weise nur im Grossen ausführbar, wesshalb die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auch die Verwendung des guten Fabrikpräparates gestatten. Um ein Bild der Umständlichkeit und Schwierigkeiten zu geben, welche, ganz abgesehen von dem nicht zu vermeidenden Geruch, der sich an alle Gegenstände niederschlägt und lange Zeit haften bleibt, und der Verunreinigung der Gefässe mit so schwierig wieder zu beseitigenden Theersubstanzen, mit der Darstellung des Kreosots verbunden sind, sollen hier nur die einzelnen Arbeiten und Behandlungen angedeutet werden:

1) Scheidung des kreosotreichen Oeles entweder aus rohem Holzessig durch Anschwängern desselben mit wasserfreiem Glaubersalz oder aus dem Holztheer durch eine sehr vorsichtig (weil leicht Uebersteigen stattfindet) auszuführende Destillation aus einer eisernen oder kupfernen Blase mit Helm, im Kleinen aus einer geräumigen Retorte bis zur Hälfte, oder bis dicke weisse Dämpfe von Paraffin auftreten;

2) Rectification des öligen Destillates und Beseitigung des übergegangenen Oeles (als Leuchtmaterial verwendbar), so lange es auf Wasser schwimmt, und Fortsetzung der Rectification, so lange in Wasser untersinkendes Oel übergeht und bis die weissen Dämpfe von Paraffin erscheinen;

3) Sättigen des schweren Oeles mit kohlensaurem Kali und Rectification des ölig bleibenden Theiles;

4) Behandeln des öligen Destillates von 3 mit verdünnter Phosphorsäure zur Bindung des Ammoniaks und Rectification des Oeles, und

5) so oft wiederholtes Lösen des obigen Destillates in Kalilauge, Aussetzen der Lösung an die Luft, Zersetzung derselben mit wässeriger Phosphorsäure und Destillation des sich ausscheidenden Oeles, bis der rectificirte Theil durch Kalilauge nicht mehr gebräunt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0811-5

Das reine Kreosot ist eine farblose (eine nicht tiefer gehende schwach gelbliche Färbung ist nach der Preuss. Pharmakopöe zulässig), ziemlich dünnflüssige, ölartige, schwach fettig anzufühlende, auf Papier bald verschwindende Fettflecken verursachende Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, 1,037 bis 1,040 spec. Gewicht, sehr durchdringend widerlichem, rauchartigem, im verdünnten Zustand dem geräucherten Fleisch oder Bibergeil ähnlichem Geruch und brennendem, ätzendem Geschmack, verursacht weisse Flecke an weichen Stellen der Haut und spätere Ablösung, ist ein Nichtleiter der Elektricität, siedet bei 203°, ist flüchtig, nur am Docht leicht entzündlich, luftbeständig (wird jedoch durch einen fremden Körper leicht gelblich oder gar bräunlich), neutral und wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Oelen, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure löslich, so wie selbst ein Lösungsmittel für Schwefel, Selen, Phosphor, viele Salze, Alkaloide, Fette und Harze; es fällt Gummi und Eiweiss, aber nicht Leim, aus den Lösungen, wirkt blutstillend, schützt organische Substanzen, selbst Fleisch gegen die Fäulniss, giebt mit den Alkalien krystallinische Verbindungen und wird durch concentrirte Schwefelsäure roth, braun, zuletzt schwarz gefärbt und durch leicht desoxydirbare Substanzen verharzt.

Man verwendet das Kreosot innerlich wie äusserlich, besonders auch in seiner wässerigen Lösung als Kreosotwasser, *Aqua Kreosoti*, welches nach der Oestreich. Pharmakopöe aus $^1/_2$ Drachme Kreosots und 6, nach der Preuss. Pharmakopöe aber $8^1/_3$ Unzen destillirten Wassers durch Schütteln (und nachheriges Filtriren nach ersterer) dargestellt wird. Auch der Holzessig wirkt in Folge des Gehaltes an Kreosot; dieses findet sich auch in dem schwereren Photogenöle und im Solaröl.

Statt des Kreosots kommt auch häufig ein aus Steinkohlentheer gewonnenes Oel, das Phenyloxyd, im Handel vor, welches zwar dem Kreosot sehr ähnlich riecht und wie dieses die Haut angreift, aber schon bei 187 bis 188° siedet und sich besonders dadurch unterscheidet, dass es durch Eisenchlorid blau violett gefärbt und nachher weisslich getrübt und dass es von concentrirtem Essig in gelinder Wärme sehr leicht gelöst, Kreosot dagegen von Eisenchlorid nicht verändert und von concentrirtem Essig selbst in der Wärme nur theilweise gelöst wird.

Die übrigen Bestandtheile des Holz- und wohl auch des Braunkohlen- und Torftheeres sind:

Eupion; findet sich in dem leichteren Theil des Holztheeres, aber auch in Steinkohlen- und Knochentheer, sowie auch unter den Destillationsproducten fetter Oele, ist farblos, wasserhell, von 0,665 spec. Gewicht, schwacher, lichtbrechender Kraft, schwachem, nicht unangenehmem, etwas veilchenartigem Geruch und kaum merklichem Geschmack, dehnt sich beim Erwärmen ungemein aus, siedet bei 47°, ist unverändert flüchtig, neutral, nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich, ein Lösungsmittel für Iod, Phosphor, Schwefel, Fette und Harze und am Docht mit heller, nicht russender Flamme brennbar, verbindet sich mit keinem Körper in bestimmten Verhältnissen und wird durch concentrirte Säuren und Alkalien durchaus nicht verändert; ist der Hauptbestandtheil der leichteren Photogenöle.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0812-1
DFG

Kapnomor findet sich theils in dem leichteren, theils in dem schwereren Holztheeröl, auch dem des Knochentheers, und ist farblos, klar, von 0,9775 spec. Gewicht, starker lichtbrechender Kraft, angenehm gewürzhaftem Geruch und sehr stechendem Geschmack und unveränderlich flüchtig, siedet bei 185°, verbrennt am Docht mit heller, russender Flamme, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Oelen und Kalilauge, ist ein Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, mehrere organische Säuren, Fette, Harze, Caoutchouc und Indigblau, giebt mit Schwefelsäure unter Färbung eine gepaarte Säure und wird durch Salpetersäure in Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure und eine andere Säure verwandelt. Ist ein Bestandtheil der leichteren und schwereren Photogenöle.

Picamar findet sich in dem schwersten Theil des Buchenholztheeröles und ist farblos, dicklich, von 1,10 spec. Gewicht, schwachem Geruch und äusserst bitterem, hintennach brennendem Geschmack und am Docht wie Oel brennbar, siedet bei 280°, ist unveränderlich flüchtig, sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich, und ein Lösungsmittel für Schwefel, Iod, Phosphor, Harze, Camphor und Indigblau und bildet mit den reinen und erdigen Alkalien krystallisirbare Verbindungen; ist vielleicht im Solaröl enthalten.

Paraffin (CH) findet sich in allen Theerarten und geht bei deren Destillation zuletzt über (soll auch in einigen Steinölsorten vorkommen) und ist weiss, krystallinisch, durchscheinend, fettglänzend, ohne Geruch und Geschmack, bei 44° schmelzbar, bei hoher Temperatur in weissen Dämpfen unzersetzt flüchtig, am Docht mit weisser, heller, nicht russender Flamme brennbar, nicht in Wasser und Weingeist, leicht in Aether, ätherischen und erwärmten fetten Oelen löslich, mit Schwefel, Phosphor, Fetten, Wachs und Harz zusammenschmelzbar und gegen Säuren, Alkalien und die übrigen Körper unveränderlich. Dient zur Fabrikation der schönen Kerzen und ist ein Bestandtheil mancher Sorten Solaröles, wahrscheinlich derjenigen, welche bei der Reinigung des Paraffins mit Photogenen bei der Schleuderung in der Centrifuge abfallen.

Cedriret findet sich in dem Oel des Buchenholztheeres, ist vielleicht auch ein secundäres Product, und stellt kleine rothe, nicht schmelzbare und nicht flüchtige, mit flackernder Flamme brennbare, nicht in Weingeist, Aether und Oelen, aber mit purpurrother Farbe in Kreosot und mit indigblauer Farbe in Schwefelsäure lösliche Nadeln dar.

Pittakal wird bei den verschiedenen Operationen mit den vorher beschriebenen Oelen häufig als ein Pigment auf dem Filtrirpapier niedergeschlagen und ist jedenfalls ein secundäres Product; man erhält es als eine dunkelblaue, feste, abfärbende, auf dem Strich kupferfarbene Masse, welche ohne Geruch und Geschmack ist, in der Hitze unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe verkohlt und sich nicht in Wasser, aber in Säuren, besonders in Essigsäure löst und daraus durch Alkalien in mikroskopischen Nadeln abgeschieden wird.

Assamar (C_{22} H_{11} O_{11}) ist noch nicht im Holztheer, wohl aber im Zuckertheer aufgefunden, aber als ein Product der Röstung organischer Substanzen und die Ursache des bitteren Geschmackes der Rinden gerösteter Speisen, des Brotes, des Bratens u. s. w. erkannt worden; es bildet einen hellrothen durchsichtigen Syrup oder eine gelbe gummiartige Masse von angenehm bitterem Geschmack, wird unter 120° zersetzt, ist sehr hygroskopisch, neutral und in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich, reducirt beim Erhitzen salpetersaures Silberoxyd und wird durch Säuren und Alkalien in Humuskörper verwandelt.

Besondere Bestandtheile des Holzessigs.

Der Holzessig enthält neben den gelösten Brandölen und Essigsäure noch

einige besondere Stoffe, nemlich Holzgeist, Xylit und Eblanin, sowie auch Aceton und Mataceton, die bei vielen anderen Zersetzungen auftreten.

Der Holzgeist oder Holzalkohol ($C_2H_4O_2$) wird aus dem rohen Holzessig durch Destillation in den ersten Antheilen erhalten und durch Rectification über Aetzkalk gereinigt; er ist farblos, dünnflüssig und von 0,81 spec. Gewicht, ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 65,5°, ist neutral, in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether löslich und ein Lösungsmittel für alle diejenigen Körper, die durch Weingeist gelöst werden, verbindet sich auch gleich diesem mit einigen Salzen in bestimmten Verhältnissen, lässt sich leicht entzünden, brennt mit russfreier, wenig leuchtender Flamme, macht als Dampf fein zertheiltes Platin glühend und wird sowohl durch Platinmohr, als auch durch Salpetersäure in Ameisensäure verwandelt. Der Holzgeist ist, wie der Weingeist, ein Hydrat nemlich vom Methyloxyd (C_2H_3O) und wird desshalb Methyloxydhydrat ($C_2H_3O, HO = C_2H_4O_2$) genannt. Dieses Methyloxyd oder der Holzäther verbindet sich ganz analog dem Aethyloxyd mit den Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Salzen und sein Radical, das Methyl (C_2H_3), mit den Salzzeugern u. s. w. Das essigsaure Methyloxyd findet sich fertig gebildet in dem wässerigen Destillationsproduct des Holzes und das salicylsaure Methyloxyd ist ein Bestandtheil des Gaultheriaöles und wird bei der Destillation der Rinde von *Betula lenta* mit Wasser gebildet.

Der Holzgeist ist statt des Weingeistes als Heizmaterial für Lampen und als Lösungsmittel für Harze vorgeschlagen und in England als Beimischung zu importirtem Weingeist, um die Steuer zu umgehen, benutzt worden.

Xylit ($C_{12}H_{12}O_4$) ist eine klare, farblose Flüssigkeit von 0,855 spec. Gewicht, durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack und mit starkleuchtender und wenig russender Flamme brennbar, siedet bei 65° und ist mit Weingeist, Wasser und Aether in allen Verhältnissen mischbar, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Durch Kali wird er in $C_{12}H_{11}O_3$, bei weiterer Einwirkung in $C_{12}H_9O$ verwandelt, welches letztere mit Wasser ein Hydrat ($C_{12}H_9O, HO$) und bei Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff ($C_{12}H_8$) giebt.

Eblanin oder Pyroxanthin ($C_{21}H_9O_4$) macht den färbenden Bestandtheil des Holzgeistes aus und krystallisirt in langen gelben Nadeln, ist bei 134° flüchtig, aber erst bei 144° schmelzbar, ohne Geruch, nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure, wenig in Alkalien und mit Purpurfarbe, aber unter baldiger Zersetzung, in Schwefelsäure und Salzsäure löslich und wird durch schwache Salpetersäure in eine beim Erhitzen verpuffende Substanz, durch concentrirte aber in Oxalsäure verwandelt.

Das Aceton oder der Essiggeist ($C_6H_6O_2$) ist nur als ein secundäres Product im Holzessig zu betrachten und wird besonders bei der trocknen Destillation essigsaurer Alkalien und einiger anderer essigsaurer Salze, so wie auch bei verschiedenen anderen, durch hohe Temperatur veranlassten Veränderungen der Körper gebildet; er ist farblos, dünnflüssig und von 0,814 spec. Gewicht, durchdringendem geistigem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 56°, ist luftbeständig, mit heller Flamme brennbar und mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Der Essiggeist wird als das Hydrat von Oenyloxyd (C_6H_5O) betrachtet und desshalb auch Oenyloxydhydrat (C_6H_5O, HO) benannt; jenes Oenyloxyd ist darstellbar, aber in seinen Verbindungen noch wenig untersucht. Merkwürdiger Weise hat das Oenyloxyd dieselbe Zusammensetzung wie das Melaceton (C_6H_5O), das besonders bei der Erhitzung des Zuckers mit Kalk gebildet wird und eine farblose, angenehm riechende, bei 84° siedende, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit darstellt, welche beim Erhitzen mit Chromsäure nicht wie der Essiggeist Essigsäure, sondern eine besondere Säure,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0814-2

die Melacetonsäure ($C_6 H_5 O_3$, HO) bildet, die krystallisirbar ist, nach Buttersäure und Essigsäure riecht und in vielen Fällen bei der Einwirkung oxydirender Körper auf organische Stoffe gebildet wird.

Steinkohlentheer.

Der durch trockne Destillation der Steinkohlen erhaltene Theer enthält zwar auch meist dieselben Körper, die in dem Holztheer vorkommen, jedoch mehrere ganz besondere, namentlich aber verschiedene basische Körper. Das flüchtige Steinkohlentheeröl, wie es durch Destillation des Theers mit Wasser erhalten wird, ist frisch blassgelb, im Alter bis braunroth, von 0,93 spec. Gewicht, sehr flüchtig und von äusserst widrigem Geruch. Aus ihm, das aber selbst ein Gemische von Eupion und den anderen flüchtigen Brandölen ist und zur Lösung von Caoutchouc benutzt wird, besteht die Hauptmasse der Photogenarten aus Steinkohlentheer.

Rosolsäure . $C_{46} H_{22} O_8$.

Findet sich besonders neben Carbolsäure in dem zwischen 150 und 200° übergehenden Theeröl und ist fest, amorph, dunkelgrün und vom Glanz der Spanischen Fliegen, zerrieben roth und dann beim Druck goldglänzend, in dünnen Lagen ebenfalls roth und durchsichtig, bei 100° schmelzbar, nicht flüchtig und leicht in Weingeist und Aether, sowie in concentrirten Säuren, aber wenig in Wasser löslich; ihre Alkalisalze sind schön roth.

Phenol, Carbolsäure . $C_{12} H_6 O_2$.

Findet sich in dem zwischen 150 und 200° siedenden Theil des Steinkohlentheeröles und anderen Theerarten und wird auch, aber mit demselben Unrecht wie der Name Carbolsäure ist, Phenylsäure genannt. Es ist bei mittlerer Temperatur tropfbar flüssig, farblos, durchsichtig und von 1,065 spec. Gewicht, krystallisirt aber bei 8° in langen vierseitigen Tafeln, die erst bei 34° schmelzen, siedet bei 187°, ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und überhaupt dem Kreosot sehr ähnlich, statt dessen es auch als Steinkohlenkreosot in den Handel kommt, aber sich von ihm durch die dort angegebenen Merkmale und noch dadurch unterscheidet, dass es mit Salzsäure auf Tannenholz eine blaue Färbung veranlasst. Man betrachtet das Phenol als das Hydrat eines hypothetischen Oxydes (Phenyloxyd = $C_{12} H_5 O$) und hat es desshalb auch Phenyloxydhydrat oder Phenylalkohol ($C_{12} H_5 O$, HO) benannt.

Creson, Cresylalkohol . $C_{14} H_7 O$, HO.

Findet sich in dem sog. Steinkohlenölkreosot und ist farblos, siedet bei 207°, löst sich in Weingeist und Aether nach allen Verhältnissen und färbt Fichtenholz, wenn es nachher mit Salzsäure befeuchtet wird, am Sonnenlicht blau.

Pyrrol . $C_8 H_5 N$.

Findet sich auch in dem Theer von thierischen Körpern und ist farblos, von angenehmem ätherartigem Geruch, stechendem heissem Geschmack und 1,077

spec. Gewicht, siedet bei 133°, wird an der Luft braun, löst sich nur langsam in Säuren und färbt ein mit Salzsäure befeuchtetes Stück Fichtenholz intensiv carminroth.

Phenylamin . $C_{12} H_7 N$.

Diese ziemlich mächtige Base, welche auch Anilin, Krystallin, Benzidin und Kyanol benannt worden ist, bildet sich auch in vielen anderen Fällen; es ist ölartig, vollkommen farblos, von 1,02 spec. Gewicht, aromatischem Geruch und heftig giftiger Wirkung, bei — 20° noch flüssig, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr verdunstbar und siedet bei 182°, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wirkt auf Phosphor und Schwefel lösend, wird an der Luft verharzt, coagulirt das Eiweiss, färbt die Lösung unterchlorigsaurer Salze blau, giebt mit verdünnter Chlorsäure schwarze oder grünblaue Niederschläge, wird durch Salpetersäure in Pikrinsäure und durch Schmelzen mit Kalihydrat in Phenol verwandelt, sättigt die Säuren und bildet krystallisirbare Salze; es kann verschiedene basische Paarlinge bilden und bietet überhaupt in den bis jetzt damit gewonnenen Beobachtungen ein reiches Feld der Verbindungs- und Umänderungsweise organischer Körper dar.

Picolin . $C_{12} H_7 N$.

Diese dem Phenylamin isomere Base bindet sich auch bei der Zersetzung des Piperins und ist sehr dünnflüssig, selbst bei — 20° noch leichtflüssig, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfbar, von 0,955 spec. Gewicht, durchdringendem, ranzig gewürzhaftem Geruch, brennend bitterem Geschmack, 133° Siedpunkt und alkalischer Reaction und in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen löslich, coagulirt nicht Eiweiss, wirkt auf Chlorkalklösung nicht färbend und bildet mit den Säuren schwierig krystallisirbare und leicht zerfliessliche Salze. Durch Erhitzen des Picolins mit Natrium entsteht das ihm isomere Parapicolin, welches dickflüssig, von empyreumatischem Geruch und in Wasser unlöslich ist.

Leukolin oder Chinolin . $C_{18} H_7 N$.

Bildet sich auch bei der Zersetzung mehrerer Alkaloide durch Kali und ist ölartig, von 1,082 spec. Gewicht, angenehmem bittermandelähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, bei — 20° noch flüssig und von alkalischer Reaction, macht auf Papier verschwindende Fettflecke, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren, coagulirt nicht Eiweiss, giebt mit Chromsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag und wird durch Chlorkalk nicht blau; seine Salze sind krystallisirbar, geruchlos und von bitterem Geschmack.

Naphthalin . $C_{20} H_8$.

Findet sich nicht allein im Steinkohlentheer, sondern auch und überhaupt in allen denjenigen Theerarten, welche bei einer hohen Temperatur gewonnen werden; scheint ein secundäres Product zu sein. Es krystallisirt in dünnen, weissen, silberglänzenden, rhombischen Blättchen oder langen durchscheinenden Nadeln, ist schwerer als Wasser, hat den eigenthümlichen aromatischen Geruch, den man am Kienruss wahrnimmt (und der eben durch Naphthalin bedingt ist), schmeckt brennend aromatisch, schmilzt zwischen 79 und 85°, siedet bei 210° und ist unzersetzt flüchtig, sublimirt aber auch leicht mit Wasserdämpfen, ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, aber stark russender Flamme, löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, mit rother Farbe in Essigsäure und Oxalsäure und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0816-4
DFG

giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Schwefelsäure eine Reihe von Substitutionen, Paarungen und Zersetzungen, die bei der der Salpetersäure mit der Phthalsäure ($C_{16} H_4 O_6, 2 HO$), einer nadelförmig-krystallinischen Substanz schliessen.

Paranaphthalin . $C_{15} H_6$.

Krystallisirt in Blättern, ist bei 180° schmelzbar und siedet über 300° ist jedoch schon bei einer niedrigeren Temperatur flüchtig und nicht in Wasser, Weingeist und Aether, aber leicht in Terpentinöl, mit schmutzig grüner Farbe in Schwefelsäure löslich und wird von Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt.

Chrysen ($C_3 H$), im Steinkohlentheer und dem Theer fetter harziger Stoffe, auch die Hauptmasse des sog. Bernsteincamphors (vergl. S. 761) ausmachend, ist pulverig krystallinisch, gelb, geruch- und geschmacklos, über 230° schmelzbar und darüber nur theilweise unzersetzt flüchtig, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether und siedendem Terpentinöl, und wird durch Schwefelsäure bei gelinder Wärme schön grün gefärbt, aber bei höherer Temperatur, so wie auch durch Salpetersäure und Chlor zersetzt. Das mit ihm vorkommende und mit dem Paranaphthalin metamere Pyren ($C_5 H_2$) krystallisirt in rhomboidalen Blättchen, schmilzt bei 170°, ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig und nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leicht in Terpentinöl löslich und wird durch Salpetersäure und unter Verkohlung durch Schwefelsäure zersetzt.

Thiertheer.

Bei der trockenen Destillation der meisten thierischen Substanzen geht im Anfang eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit über, welche aber immer mehr und mehr dick und braun wird, und als stinkendes Thieröl, Hirschhornöl (weil es früher aus dem Hirschhorn bei der Bereitung des schwarz gebrannten Hirschhorns, *Cornu Cervi ustum nigrum*, auch *Cornu Cervi ustum album*, gewonnen werden sollte), auch Franzosenöl, *Oleum animale foeditum* oder *Oleum Cornu Cervi* in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgeführt ist. Es ist eine sehr dickliche, schwarzbraune, im Wasser untersinkende, höchst widerlich riechende und widerlich scharf, brenzlich-alkalisch schmeckende, nur wenig in Wasser, fast vollständig in Weingeist lösliche Flüssigkeit, enthält an Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure u. s. w. gebundenes Ammoniak und andere flüchtige Alkaloide (s. unten), Eupion, Brandharze, Brandsäuren, Extractivstoff u. s. w. und wird zur Bereitung des Dippelsöles, äusserlich in der Vieharzneikunde und zum Bestreichen junger Bäume, um sie gegen Insekten und Wildfrass zu schützen, benutzt.

Aetherisches Thieröl oder **Dippelsöl.** *Oleum animale aethereum s. Dippelii.*

Wird nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man das rohe Thieröl aus einer im Sandbad liegenden Retorte bei gelinder Wärme so lange der Destillation

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0817-9

unterwirft, als noch ein dünnes Oel übergeht, und dieses mit der vierfachen Menge Wassers so weit rectificirt, als das Oel farblos oder nur schwach gelblich übergeht, das dann vom Wasser getrennt und in sehr kleinen und wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Es ist farblos oder schwach gelblich, sehr dünnflüssig, wird aber an der Luft gelb, braun und dickflüssig, hat einen höchst widerlichen Geruch, reagirt alkalisch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen und ist ein Gemenge der flüchtigen Brandöle mit flüchtigen Basen.

Das Dippelsöl wird als ein kräftig wirkendes Arzneimittel und besonders in seiner Vermischung mit Terpentinöl, als *Oleum anthelminticum s. contra Taeniam Chaberti* (nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe durch Destillation von vier Unzen rohen Thieröles mit zwölf Unzen Terpentinöles und Aufsammeln der ersten zwölf Unzen Oeles, das als Ganzes, d. h. vollständig gemischt, in kleinen wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird, darzustellen) gegen den Bandwurm benutzt.

Die bei der trocknen Destillation verschiedener thierischer Stoffe entstehenden flüchtigen Alkaloide, die zum Theil Bestandtheile des Dippelschen Oeles bilden, sind folgende:

Methylamin . $C_2 H_5 N$.

Dieses Alkaloid, auch Formylin benannt, entsteht auch bei der Einwirkung des Kalihydrates auf cyansaures Methyloxyd, bei der Zersetzung des Caffeïns oder Albumins durch Chlor, bei der des Morphins oder Albumins durch Kalihydrat und ist ein farbloses Gas von 1,081 spec. Gewicht, von stark ammoniakalischem Geruch, ätzendem Geschmack, alkalischer Reaction und leichter Entzündlichkeit, lässt sich bei einigen Graden unter 0° zu einer farblosen höchst beweglichen Flüssigkeit verdichten und wird vom Wasser mit äusserster Heftigkeit absorbirt, so dass bei 12,5° das Wasser das 115°fache seines Volumens oder über das $1^1/_2$fache seines Gewichtes aufnimmt; die wässerige Lösung verhält sich gegen Metallsalze wie das Ammoniak, löst aber im Ueberschuss nicht die in Nickel-, Kobalt- und Kadmiumoxydsalzen erzeugten Niederschläge, jedoch sehr leicht Chlorsilber. Es giebt mit den Säuren krystallisirbare Salze, zu deren Existenz wie bei den Ammoniaksalzen Wasser erforderlich ist (über Trimethylamin s. Propylamin).

Aethylamin . $C_4 H_7 N$.

Erzeugt sich auch bei der Einwirkung von Kali auf cyansaures Aethyloxyd und bei verschiedenen Zersetzungen von Aethylverbindungen, z. B. aus Bromäthyl und Ammoniak bei starkem Druck, und ist unter 18° tropfbarflüssig und von 0,6964 spec. Gewicht, siedet aber schon bei 18,7°, brennt mit gelblicher Flamme und giebt mit Wasser eine dem Aetzammoniak sehr ähnliche, alkalisch reagirende und riechende Flüssigkeit, welche die Ammoniaksalze zersetzt und alle Metallsalze fällt, aber im Ueberschuss nicht den in Nickelsalzen, wohl aber den in Alaunerdesalzen gebildeten Niederschlag wieder löst. Es bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, die Wasser enthalten müssen, und mit anderen Körpern verschiedene copulirte Basen.

Propylamin oder Oenylamin . $C_6 H_9 N$.

Bildet sich auch bei der Zersetzung des Narkotins mit Kali und soll sich auch in *Chenopodium Vulvaria* (früher davon *Herba Vulvariae s. Atriplicis*

gebräuchlich) und im Mutterkorn (als *Secale cornutum* officinell) fertig gebildet finden; es ist tropfbarflüssig, farblos, von stechendem ammoniakalischem Geruch, beissendem Geschmack und starker alkalischer Reaction und bildet krystallisirbare Salze, von denen das salzsaure zerfliesslich ist und nach Kabeljau riecht. Eine mit ihm isomere Base, das Trimethylamin ($C_6 H_9 N$ oder vielmehr $C_2 H_3$, $C_2 H_3$, $C_2 H_3$, N) findet sich in der Lake der Heringe und anderer eingesalzener Fische, so wie auch im Weingeist der lange Zeit darin aufbewahrten Muskelpräparate und ist häufig mit dem Propylamin verwechselt worden.

Butylamin . $C_8 H_{11} N$.

Diese Base, auch Petinin benannt, ist bis jetzt nur im Theer der leimgebenden Gewebe aufgefunden worden und bildet sich bei der Einwirkung von cyanursaurem Kali auf schwefelsaures Butyloxydkali (Kartoffelfuselölschwefelsaures Kali) und ist tropfbarflüssig, sehr beweglich, farblos und von stark lichtbrechender Kraft, stechend scharfem Geruch und Geschmack, siedet bei 79°, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, fällt die Eisenoxydsalze und als Doppelsalze Quecksilberchlorid und Platinchlorid und bildet mit den Säuren leicht krystallisirbare, luftbeständige und Wasser enthaltende Salze.

Pyridin . $C_{10} H_5 N$.

Findet sich in allen Theerarten thierischen Ursprunges und ist farblos, tropfbarflüssig und von stechendem Geruch, siedet bei 120°, löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Oelen, und bildet mit den Säuren unter Entwicklung von Wärme sehr lösliche Salze.

Lutidin . $C_{14} H_9 N$.

Findet sich wie voriges und ist ölig, siedet bei 155°, löst sich wenig in Wasser und bildet mit den Säuren sehr lösliche Salze; die Doppelverbindung mit Platinchlorid krystallisirt in quadratischen Tafeln und ist leicht in kaltem Wasser löslich, während die des Pyridins nur in heissem Wasser löslich ist.

Collidin . $C_{16} H_{11} N$.

Findet sich wie voriges und ist farblos, flüssig, luftbeständig und von 0,92 spec. Gewicht, siedet bei 179°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen und bildet mit den Säuren meist zerfliessliche Salze.

Bernsteintheer.

Diese Theerart, als Bernsteinöl, *Oleum Succini*, von der Preuss. Pharmakopöe als Fabrikproduct aufgeführt, wird bei der Darstellung des Bernsteincolophons und der Bernsteinsäure als Nebenproduct gewonnen und ist ein dickes braunes Oel von brenzlichem, erdharzartigem Geruch; besteht aus einem flüchtigen Oel, Brandharz und Brandsäure mit sog. Bernsteincamphor (einem Gemische von Chrysen und Pyren s. S. 805).

Das rectificirte Bernsteinöl, *Oleum Succini rectificatum*, ist in der Oestreich. Pharmakopöe als Handelswaare aufgeführt und wird nach der Preuss.

Pharmakopöe auf die Weise bereitet, dass man rohes Bernsteinöl mit der dreifachen Menge Wassers aus einer Glasretorte so weit abdestillirt, bis $^2/_3$ des Oeles übergegangen oder das destillirende Oel noch farblos ist, welches in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Es ist farblos oder schwach gelblich, von 0,80 spec. Gewicht, eigenthümlichem Geruch und durchdringend scharfem Geschmack und wird durch die Vermischung mit der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure in eine orangegelbe, nach Moschus riechende Masse verwandelt, die mit Wasser ausgewaschen früherhin als künstlicher Moschus, *Moschus artificialis*, officinell war. Wird das rectificirte Bernsteinöl mit der zwanzigfachen Raummenge concentrirter Schwefelsäure vorsichtig vermischt und die in der Ruhe sich abscheidende Oelschicht mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, so erhält man das sog. Succineupion (C_{32} H_{27} O) als eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,645 spec. Gewicht, angenehmem Geruch und leichter Löslichkeit in Weingeist, Aether und Oelen; wird durch rauchende Salpetersäure mit rothbrauner Farbe gelöst und Wasser schlägt daraus einen harzartigen Körper (C_{15} H_8 NO_7) von starkem Moschusgeruch nieder. Wird das rectificirte Bernsteinöl hinter einander mit verdünnter Kalilauge und Schwefelsäure behandelt, dann längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung gelassen und endlich fürerst über Chlorcalcium, später über Aetzkalk destillirt, so erhält man ein dem Terpentinöl isomeres Oel von 0,928 spec. Gewicht.

Umbelliferon . C_{12} H_4 O_4.

Dieser Stoff bildet sich bei der trocknen Destillation der harzigen Körper aus den Umbelliferen und ist krystallisirbar, ohne Geschmack und bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne, beim Erwärmen von cumarinartigem, bei stärkerem Erhitzen von weichselholzartigem und beim Schmelzen von zimmtölartigem Geruch, bei 240° schmelzbar, aber noch früher flüchtig und in Wasser, Weingeist und Aether, so wie auch ohne Zersetzung in Schwefelsäure und anderen nicht oxydirenden Säuren löslich; die wässerige Lösung schillert wie die des Aesculins.

Wachsöl. *Oleum Cerae.*

Dieses Präparat, welches früherhin dadurch dargestellt wurde, dass man geschabtes Wachs mit Sand vermengt der trocknen Destillation unterwarf und das Product für sich rectificirte, wird nach der älteren Preuss. und der Oestreich. Pharmakopöe jetzt dadurch gewonnen, dass man gleiche Theile geschabten Wachses und gepulverten (nicht gelöschten) Kalks mit einander vermengt aus einer Glasretorte bei nach und nach verstärkter Aufneuerung des Sandbades so lange der Destillation unterwirft, als noch etwas übergeht, und das Uebergegangene mit seinem gleichen Gewicht gepulverten Aetzkalkes rectificirt.

Das Wachsöl der älteren Methode war butterartig, hiess desshalb auch Wachsbutter, *Butyrum Cerae*, und enthielt die ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0820-5
DFG

wöhnlicheren Producte der trocknen Destillation; das Wachsöl der neueren Vorschrift ist im frischen Zustand fast wasserhell, dünnflüssig und von durchdringendem, brenzlich-ätherischem Geruch und Geschmack; es verändert sich langsam an der Luft und wird gelb und dicklich; es enthält Paraffin und wahrscheinlich einen anderen oder mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe.

Bergpech, Bergtheer und Bergöl.

Das Bergpech oder der Asphalt, auch Judenpech oder Meerpech benannt, findet sich auf mehreren Seen Asiens, Europas und der Insel Trinidad, auch in Kohlenlagern und im aufgeschwemmten Land. Es ist anfangs weich und sogar flüssig, verhärtet aber an der Luft und kommt in unregelmässigen, sammt- oder bräunlichschwarzen, spröden, auf dem Bruch muscheligen und fettglänzenden und nur in dünnen Splittern durchscheinenden Stücken von 1,07 bis 1,20 spec. Gewicht vor, ist ohne Geruch und Geschmack, verbreitet jedoch beim Reiben, wobei es negativ elektrisch wird, einen steinölartigen Geruch, schmilzt bei 100°, ist leicht entzündlich und verbrennt unter Entwicklung eines dicken Rauches mit weisser Flamme; bei der trocknen Destillation giebt es gegen 40 % brenzliches Oel, das früher als *Oleum Asphalti* officinell war. Es besteht neben einem in Weingeist und einem in Aether löslichen Harz, die sich beide in reinem, aber nicht in kohlensaurem Kali lösen, aus Asphalten ($C_{20} H_{16} O$), das ein in ätherischen Oelen lösliches Harz ist. Hat nur technische Verwendung.

Der Bergtheer hat die Consistenz des gewöhnlichen Theers, ist aber bei niedriger Temperatur so hart, dass er sich brechen lässt; er ist schwärzlichbraun oder pechschwarz, leichter als Wasser, von starkem bituminösem Geruch und leicht brennbar und besteht aus der Lösung eines den Asphalten ähnlichen Körpers in sog. Petrolen ($C_{10} H_8$), welches von 0,891 spec. Gewicht und dem eigenthümlichen Geruch des Bergtheeres und unzersetzt flüchtig ist.

Das Bergöl oder Steinöl, *Petroleum* oder *Oleum Petrae*, auch Bergnaphtha genannt, quillt in vielen auf Steinkohlenlagern liegenden Erdschichten, besonders in verschiedenen Ländern Asiens, auch in Italien, entweder von selbst oder in den zu diesem Zweck gegrabenen Brunnen hervor und wird auch bei der vorsichtigen trocknen Destillation gewisser Steinkohlenarten gebildet. Man unterscheidet 1) Bergnaphtha als die reinste, aus Persien zu uns kommende Sorte, die wasserhell, vollkommen durchsichtig, von 0,753 spec. Gewicht und aromatischem Geruch und beim Entzünden unter Verbreitung eines ähnlichen Geruches brennbar ist, 2) Gemeines Erdöl, Steinöl und zwar weisses und rothes Steinöl. Das weisse Steinöl ist dasjenige Naturproduct, welches die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für den Arzneischatz aufführen; es ist fast farblos, gelblich oder röthlichgelb mit einem Schimmer ins Blaue, von 0,844 spec. Gewicht, erdharzigem Geruch und Geschmack, vollkommen flüchtig, leicht brennbar und in wasserfreiem Weingeist und Oelen löslich. Das rectificirte Steinöl, *Petroleum rectificatum*, soll nach der Preuss. Pharmakopöe wie das Bernsteinöl aus dem käuflichen Oel zubereitet werden, während es die Oestreich. Pharmakopöe als eine Handelswaare aufführt; es ist, besonders wenn bei seiner Reinigung Aetzkali und Schwefelsäure hinter einander mitgewirkt haben, ein dem ölbildenden Gas polymeres Oel (CH) ohne Farbe, Geruch und Geschmack, löst sich wenig in wässerigem, leicht in wasserfreiem Weingeist, Aether und Oelen, wird nicht durch Licht, Luft, Säuren, Alkalien und Alkalimetalle verändert und ist ein Gemische verschiedener, im spec. Gewicht und Siedpunkt sich unterscheidender

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0821-1

Oele. 3) Das zäheflüssige Bergöl oder Gabianöl ist ein weit unreineres Bergöl und daher dem Bergtheer zuzurechnen.

Diese mineralischen Producte werden jetzt allgemein als die Resultate der hohen Temperatur, welche auf Steinkohlenlager einwirkt, betrachtet und sind desshalb den Brenzstoffen unterzuordnen. Es ist auch möglich, dass das Bergwachs oder Erdwachs (Ozokerit), welches in der Moldau nesterweise in einem bituminösen Thonschiefer gefunden wird, ähnlichen Ursprunges ist und wäre, da seine Zusammensetzung der des Paraffins entspricht, als Berg- oder natürliches Paraffin zu betrachten.

Anhang.

Als ein merkwürdiges Substitut der Phenylverbindungen, namentlich des Steinkohlenkreosots (s. S. 800) und der Carbolsäure (s. S. 803), ist noch die sogen. Kohlenstickstoffsäure, Pikrinsalpetersäure oder Pikrinsäure, nach dem Entdecker auch Welters Bitter und nach seiner Constitution Trinitrophenylsäure ($C_{12} H_2 N_3 O_{13}$, HO oder $C_{12} H_2 [NO_4]_3$ O, HO) anzuführen, die aus einer sehr grossen Zahl thierischer und pflanzlicher Stoffe durch Kochen mit Salpetersäure erzeugt werden kann und in besonders grosser Menge bei der angegebenen Behandlung des Salicins und aller Salicyl- oder Spiroylverbindungen, des Indigs, Steinkohlentheers, Cumarins u. s. w. erhalten wird.

Man erhält diese Säure dadurch, dass man in Salpetersäure von mittlerer Stärke und gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen $^1/_8$ gepulverten Indigs einträgt, nach Beendigung der heftigen Reaction bis zum Kochen und so lange unter Zusatz frischer Salpetersäure erhitzt, bis keine weitere Einwirkung wahrnehmbar ist, dann erkalten lässt, die sich dabei bildende Krystallmasse mit kaltem Wasser wäscht, in siedendem Wasser gelöst der Abkühlung überlässt, die neue Krystallmasse nach dem Waschen mit Wasser in Ammoniak löst, das Ammoniaksalz mehrere Male umkrystallisirt und dann durch Salpetersäure zersetzt.

Die Säure krystallisirt in Blättern oder Säulen, hat einen sauren und bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, verpufft beim schnellen Erhitzen, wirkt wie Gerbstoff auf Leimlösung fällend (desshalb auch künstlicher Gerbstoff benannt) und bildet mit Basen gelbe, krystallisirbare, beim Erhitzen zum Theil explodirende Salze. Das Ammoniaksalz in Weingeist gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt das Ammoniaksalz der Pikraminsäure ($C_{12} H_5 N [NO_4]_2 O_2$), welche granatrothe, in Wasser unlösliche, nicht bitter schmeckende Nadeln darstellt.

Die Pikrinsäure dient als Reagens für Kalisalze, da ihr Kalisalz sehr schwerlöslich ist, zum Gelbfärben der Seide und als Bitterstoffersatz des Hopfens bei der Bierbrauerei.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0822-7

Dritte Abtheilung.

Chemische Analyse.

Die chemischen Grundstoffe und ihre unorganischen Verbindungen haben bei gewissen Gruppen derselben nicht selten so gleiche oder ähnliche äussere, d. h. physische Eigenschaften, dass selbst der Erfahrenste aus diesen nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob der ihm vorliegende Körper der eine oder der andere Grundstoff, die eine oder die andere Verbindung sei. Bei einer derartigen Unsicherheit geben nur die inneren oder chemischen Eigenschaften des Körpers die Anhaltepunkte, ihn bestimmt zu erkennen.

Diese chemischen Eigenschaften des Körpers lassen sich nun an den Erscheinungen nachweisen, welche er bei einer passenden Behandlung mit irgend einem anderen Körper hervortreten lässt. Man führt den fraglichen Körper, wenn er es nicht schon ist, in einen Zustand über, der ihn geeignet macht, mit anderen differenten Körpern in chemische Wechselwirkung treten zu können; man erhitzt ihn, selbst bis zum Schmelzen oder Verdampfen — wenn er schmelzbarer oder flüchtiger Beschaffenheit ist — oder löst ihn in einer indifferenten oder, wenn diese unwirksam ist, in einer chemisch wirkenden Flüssigkeit u. s. w. In diesem veränderten physischen oder chemischen Zustand lässt man nun auf ihn andere Körper wirken, die bestimmte und bekannte Erscheinungen für einzelne oder mehrere Grundstoffe und deren einfachste Verbindungen veranlassen. Giebt der eine zugesetzte Körper keine auffallende Erscheinung, so wendet man einen anderen an und so fort, bis einer eine Erscheinung veranlasst, woraus man auf die Natur eines Körpers oder einer Körpergruppe schliessen kann. Zur bestimmten Ermittlung des fraglichen Körpers prüft man ihn nun weiter mit solchen Mitteln, die für jeden der Körper einer Gruppe ganz charakterische, d. h. ihm nur eigenthümliche Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0823-2

scheinungen hervorrufen. Man stellt also an einen unbekannten Körper durch die Prüfungsmittel Fragen und er giebt in gewissen Erscheinungen die Antworten, die man durch die Kenntniss von den oder durch das Nachlesen der chemischen Eigenschaften in der Beschreibung der Grundstoffe auflöst und nöthigen Falles durch die geeigneten Hülfsproben feststellt. Daraus geht aber hervor, dass die Ermittlung eines Körpers eine genaue Kenntniss des chemischen Wissens und Erfahrung, in welcher Weise dabei zu operiren ist, erfordert und dass eine Sicherheit in den Resultaten nur durch lange rationell geleitete Uebung erzielt werden kann.

Die Lehre von der Art und Weise, die Körper auf chemischem Wege zu erkennen und zu bestimmen, heisst die chemische Ermittlungslehre und die über die Eigenschaften der Probemittel oder sog. Reagentien die Reagentienlehre. Diese beiden Lehren, wie die Lehre von der chemischen Zergliederung der Verbindungen in einfachere oder in die Grundstoffe bilden den Theil der praktischen Chemie, welcher die chemische Untersuchung oder Analyse, die analytische Chemie genannt wird. Diese selbst zerfällt bei ihrer Anwendung, je nachdem man nur die Art der vorhandenen Grundstoffe oder näheren Bestandtheile eines Körpers oder auch die Quantitäten jener bestimmt, in die qualitative und in die quantitative chemische Analyse; fast ohne Ausnahme muss die qualitative Untersuchung der quantitativen Analyse vorangehen, weil nur aus den Resultaten der ersteren der Gang der letzteren so festgestellt werden kann, um nach ihm zuverlässige Resultate zu erzielen.

Die Lehren von der Ermittlung der Art der chemischen Heilmittel und der Prüfung derselben auf Verunreinigungen und Verfälschungen sind als besondere Zweige der chemischen Analyse zu betrachten und bereits in der zweiten Abtheilung an den betreffenden Orten dargelegt worden. Für die dem Werk gestellten Zwecke sind in dieser dritten Abtheilung also noch die für solche und die meisten übrigen chemischen Untersuchungen dienenden Reagentien und analytischen Apparate, so wie der Gang der Untersuchung im Allgemeinen und für besondere Fälle, wobei jedoch nur die in der zweiten Abtheilung aufgeführten Grundstoffe und deren wichtigste Verbindungen in Betracht gezogen werden können, zu erörtern.

I. Die Reagentien.

Die Reagentien sind, wie bereits angedeutet, diejenigen Mittel bei der chemischen Untersuchung, durch welche an einem

Körper oder den Gliedern einer Gruppe eine gewisse, unter gleichbleibenden Umständen unabänderliche Erscheinung hervorgerufen wird. Man kann die Reagentien im Allgemeinen in drei Reihen zusammenstellen, nemlich in solche, die lösend wirken, in solche, die Farbenveränderungen, Aufbrausen und dergl. veranlassen, und in solche, welche die Fällung eines Bestandtheiles oder einer neuen Verbindung bedingen, und demnach Lösungsreagentien, Erkennungsreagentien und Fällungsreagentien unterscheiden. Da aber ein Glied der einen Reihe gegen Körper einer anderen Gruppe seine Functionen umändern, d. h. im Lösungsmittel für die Glieder einer Körpergruppe gegen die Glieder einer anderen Gruppe als Fällungsmittel auftreten oder in einer anderen Gruppe Brausen, Farbenänderung u. s. w. veranlassen und ein Erkennungs- oder Fällungsmittel für die Glieder einer anderen Gruppe ein Lösungsmittel sein kann, so müsste man für die verschiedenen Körpergruppen auch die Reagentienreihen modificiren. Es ist daher kürzer, die Reagentien ganz abgesehen von ihrer Function zusammenzustellen, diejenigen aber, welche bei den sog. Löthrohrversuchen in Anwendung kommen, bei der Erörterung dieses qualitativen Untersuchungsverfahrens anzureihen.

Als Reagens kann man im strengsten Sinn des Wortes jeden Stoff betrachten, der in einem anderen unter bestimmten Bedingungen eine gewisse chemische Veränderung, wenn sie auch den Sinnen nicht wahrnehmbar ist, bedingt; desshalb lässt sich auch der Begriff von Reagens über alle Naturstoffe ausdehnen, indem jeder derselben mit irgend einem anderen differenten Körper in chemische Wechselwirkung gesetzt werden kann. Im Besonderen werden aber nur diejenigen Körper als Reagentien aufgestellt, welche an einzelnen Körpern oder Gruppen derselben die auffallendsten und charakteristischsten Erscheinungen veranlassen, so dass durch dieselben leicht der zu untersuchende Körper erkannt werden kann. Man kann diese die allgemeinen Reagentien, diejenigen aber, welche nur für besondere Fälle in Anwendung kommen, die Hülfsreagentien nennen.

Es geht aus dem eben Gesagten hervor, dass die Zahl der Reagentien eine unbestimmte ist; die Herren Verf. der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe verordnen für das pharmaceutisch-chemische Prüfungscabinet einige dreissig vorräthig zu halten, die unten bemerkt sind. Eine Hauptbedingung zum sicheren Gebrauch der Reagentien ist deren absolute Reinheit und der Pharmaceut, wie überhaupt jeder praktischer Chemiker, darf als Reagentien nur solche Körper verwenden, von denen er sich durch eigene, allseitig angestellte Prüfungen überzeugt hat, dass dieselben auch nicht einmal Spuren fremder Stoffe, die sie für den arzneilichen Verbrauch und andere Verwendungen noch zulässig machen, enthalten. Es dürfen für die Reindarstellung der Reagentien weder Mühe noch Kosten gescheut werden, wenn dieselben ihren Zwecken

entsprechen und richtige Resultate gewähren sollen. So ist z. B. die Ermittlung des Arsens in irgend einer Substanz durch den Marsh'schen Apparat mittels Schwefelsäure und Zink nur dann als eine wahre zu betrachten, wenn durch Vorversuche nachgewiesen ist, dass weder die Schwefelsäure, noch das Zink Arsen enthält; die Beseitigung dieser so häufigen Verunreinigung in den genannten Stoffen ist zwar ausführbar, erfordert jedoch viel Mühe und Aufwand. Hat der Pharmaceut diese nicht gescheut, so kann er mit Gewissensruhe seine Resultate einer ihm übergebenen gerichtlich-chemischen Untersuchung einer mit Arsen vermischten Substanz dem Gericht darlegen und braucht nicht zu befürchten, durch Einwendungen compromittirt zu werden, wenn er von den bei der Untersuchung in Anwendung gebrachten Reagentien einen Theil aufbewahrt hat, um sie nöthigen Falles durch einen Unpartheiischen auf die Abwesenheit von Arsen prüfen zu lassen. Die Methoden der Reindarstellung der Reagentien finden sich in der zweiten Abtheilung an betreffenden Stellen.

Allgemeine Reagentien.

1. Destillirtes Wasser. Vergl. S. 230.

Die allgemeinste Verwendung findet das Wasser als Lösungs- oder Verdünnungsmittel, so wie zum Aussüssen der Niederschläge; eine charakteristische Erscheinung veranlasst es in den Antimonoxydsalzen (mit Ausnahme des Brechweinsteins) und den Wismuthoxydsalzen, welche schon durch wenig Wasser weiss gefällt werden; auch mehrere andere Metallsalze (z. B. schwefelsaures Quecksilberoxyd) zerfallen beim Kochen mit vielem Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze.

Bei der Verwendung des destillirten Wassers zur Lösung und Aussüssung ist es zweckmässig und sogar in manchen Fällen nöthig, dasselbe zur Entfernung der beim langen Stehen absorbirten Kohlensäure $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde hindurch aufzukochen.

2. Weingeist. Vergl. S. 595—598.

Der Weingeist dient mit verschiedenem Wassergehalt, vom Branntwein bis zum wasserfreien Alkoh ', als Lösungsmittel verschiedener Körper; nach der Oestreich. Pharmakopöe soll höchstrectificirter Weingeist, nach der Preussischen hingegen alkoholisirter Weingeist im Prüfungscabinet vorhanden sein. In einigen Fällen benutzt man den Weingeist auch als Fällungsmittel gewisser in Wasser gelöster Salze, z. B. des Gypses. Bei der Zerlegung organischer Gebilde ist er ein unentbehrliches Lösungs- und Scheidungsmittel.

3. Aether. Vergl. S. 585.

Diese Flüssigkeit dient bei den Untersuchungen unorganischer Körper nur in wenig Fällen, aber sehr häufig bei denen organischer Gebilde als Lösungs- und Fällungsmittel. Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben ihn als Reagens aufgeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0826-9

4. Essigsäure. Vergl. S. 560—570.

Der concentrirte Essig ist in der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgenommen, kommt aber nur in wenigen Fällen und dann gewöhnlich als Lösungsmittel bei chemischen Untersuchungen in Anwendung.

5. Salzsäure. Vergl. S. 260.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben ihr officinelles, natürlich chemisch reines Präparat als Reagens aufgeführt. Sie dient und zwar gewöhnlich als zweites Versuchslösungsmittel, d. h. wenn Wasser nicht gewirkt hat, und bilden sich auch im Fall der Lösung Chloride, so geben doch diese bei den Prüfungen mit den Reagentien die den Sauerstoffsalzen desselben Metalls entsprechenden Erscheinungen. Die Salzsäure dient ferner als Erkennungsmittel für Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalze, so wie für die Superoxyde, die aus ihr Chlor entwickeln.

6. Salpetersäure. Vergl. S. 235.

Die genannten Pharmakopöen führen ihre officinellen Präparate, nemlich die Oestreich. das von 1,30, die Preuss. das von 1,20 spec. Gewicht als Reagentien an. Die Salpetersäure wird nur dann als Lösungsmittel angewendet, wenn bei unorganischen Stoffen Wasser und Salzsäure sich passiv verhalten. In keinem Fall zeigt sie sich als Fällungsmittel und auch als Erkennungsmittel hat sie nur insofern Interesse, dass sie mit den meisten brennbaren Körpern bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Stickstoffoxydgas und dieses bei Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffgases die bekannten rothen Dämpfe der Salpetrigsäure giebt, dass sie alle in Wasser unlöslichen Barytsalze mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Lösung nimmt, und dass sie aus Salzsäure und geringen Mengen von Chlormetallen Chlor, dessen Abscheidung aus dem Gemische durch dessen Löslichkeitsvermögen für Goldblättchen sich kund giebt, in Freiheit setzt.

7. Königswasser. Vergl. S. 257.

Dieses Gemische wird bei unorganischen Stoffen dann in Anwendung genommen, wenn Wasser, Salzsäure und Salpetersäure nicht lösend wirken; sein Lösungsvermögen ist durch das Freiwerden von Chlor bedingt und es wird besonders bei Gold und Platin, aber auch bei verschiedenen Schwefelmetallen als Lösungsmittel benutzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0827-5

8. Schwefelsäure. Vergl. S. 283.

Als Lösungsmittel kommt sowohl die concentrirte wie die wässerige Schwefelsäure, die beide von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe für das Prüfungscabinet aufgeführt sind, im Allgemeinen wenig in Anwendung. Sie dient vielmehr als Erkennungs- und Fällungsmittel des Bleioxydes und der erdigen Alkalien, so wie zur Abscheidung der Borsäure und flüchtigen Säuren und — mit oder ohne Braunstein — des Chlors, Broms und Iods. Theilweise mit Basis verbunden und dadurch feuerbeständiger, als saures schwefelsaures Kali, benutzt man sie zur Oxydation und Löslichmachung einiger Metalle, die als solche oder in ihren Legirungen damit geschmolzen werden.

9. Aetzkali oder **Aetznatron.** Vergl. S. 494.

Beide Stoffe wirken in den meisten Fällen ganz gleich und man wählt jetzt gewöhnlich das Aetznatron, weil sich dieses billiger und leichter rein darstellen lässt und es auch ein grösseres Sättigungsverhältniss als das Kali hat. Man benutzt diese Alkalien im festen Zustand und in Wasser gelöst; nur die Lösungen sind in den betreffenden Pharmakopöen unter den vorräthig zu haltenden Reagentien aufgeführt und zwar von der Oestreich. Pharmakopöe die des Aetzkalis, von der Preuss. die des Aetznatrons. Sie dienen im festen und im flüssigen Zustand zur Ermittlung der sauren Natur gewisser Stoffe, denen die gewöhnlichen charakteristischen Eigenschaften der Säuren fehlen, indem man dieselben mit der Lösung in gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur behandelt oder mit den Alkalien schmilzt. Die alkalischen Laugen dienen als Erkennungsmittel für Ammoniumverbindungen, indem sie aus diesen Ammoniak entwickeln, als Fällungsmittel für sämmtliche Erden und die Oxyde der schweren Metalle und als Unterscheidungsmittel der Thonerde, des Zinkoxydes und des Bleioxydes von den übrigen Erden und Metalloxyden, indem nur die drei genannten Basen in überschüssiger Aetzlauge löslich, die übrigen aber unlöslich sind.

10. Ammoniak. Vergl. S. 244.

Diese alkalische Flüssigkeit ist von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als Fällungsmittel der Erden und schweren Metalloxyde, und als Erkennungsmittel für flüchtige Säuren, indem diese in die Nähe gebracht weisse Nebel verursachen. Das Ammoniak ist ferner ein wichtiges Unterscheidungsmittel für die in überschüssiger Kalilauge

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0828-1

lösliche Thonerde, Zinkoxyd und Bleioxyd, indem es im Ueberschuss nur das Zinkoxyd löst, und des Kupferoxydes und Nickeloxyduls, da es im Ueberschuss auf diese lösend wirkt.

11. Kohlensaures Kali oder **Natron.** Vgl. S. 499 u. 474.

Diese beiden Salze wirken wie die reinen Alkalien analog, doch wählt man gewöhnlich das Natronsalz, und zwar aus denselben Gründen, die unter 9 angegeben sind; die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe haben auch nur die Lösung des kohlensauren Natrons in der vierfachen Menge destillirten Wassers als Reagens aufgeführt. Das trockne resp. entwässerte kohlensaure Alkali wird wie die trocknen Aetzalkalien zur Ermittlung der sauren Natur unlöslicher Körper, besonders aber zum Aufschliessen der Silicate, d. h. zum Einschmelzen derselben, wodurch sie in Salzsäure löslich werden, benutzt. Die wässerige Lösung der kohlensauren Alkalien ist ein Erkennungsmittel für Ammoniumverbindungen und ein Fällungsmittel für die Erden und Metalloxyde, aber auch für die alkalischen Erden, welche durch die reinen Alkalien nicht gefällt werden.

12. Kohlensaures Ammoniak. Vergl. S. 521.

Ist in der 4 oder 5fachen Menge destillirten Wassers gelöst in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wirkt als Fällungsmittel auf dieselben Basen, wie die feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, unterscheidet sich aber von diesen darin, dass es im Ueberschuss wie das reine Ammoniak das Zinkoxyd, Kupferoxyd und Nickeloxydul, aber auch das Kobaltoxydul löst. Es ist ferner das wichtigste Auffindungsmittel für die Verbindungen der Alkalimetalle, da es aus gemischten Lösungen beim Kochen und in hinreichender Menge alle übrigen erdig-alkalischen, erdigen und metallischen Basen als kohlensaure Salze, gewässerte oder reine Oxyde fällt und das erzeugte lösliche Ammoniaksalz beim Eindampfen und Glühen mit Rücklassung der Alkaliverbindungen verflüchtigt werden kann.

13. Schwefelwasserstoff. Vergl. S. 285.

Diese Verbindung, deren wässerige Lösung nach der Oestreich. Pharmakopöe beim Gebrauch bereitet werden soll, nach der Preuss. aber vorräthig gehalten werden kann, ist das wichtigste Erkennungs- und Fällungsmittel für die Oxyde des Arsens und Antimons und, mit Ausnahme des Manganoxyduls, Zinkoxydes, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Chromoxydes und Eisenoxyduls, aller Metalle, welche aus ihren sauren Auflösungen entweder als

Schwefelmetalle gefällt werden oder, wie das Eisenoxyd, die Abscheidung von Schwefel bedingen.

Man verwendet den Schwefelwasserstoff entweder und besonders bei einfachen Prüfungen in seiner wässerigen Lösung oder — wenn grössere Quantitäten von Metallen abgeschieden werden sollen — als Gas. In letzterem Fall bedient man sich des S. 286 beschriebenen Apparates und verwendet, wie die betreffenden Pharmakopöen es auch unter den Reagentien aufführen, das Schwefeleisen zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas, indem man jenes — um die Gasentwicklung nicht zu stürmisch auszuführen — in etwa erbsengrossen und von den pulverigen Theilen befreiten Stücken in das Entwicklungsgefäss giebt und die verdünnte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugiesst, so dass nach beendigter Fällung der gebildeten Schwefelmetalle auch alsbald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört.

14. Schwefelammonium. Vergl. S. 531.

Das von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführte Schwefelammonium ist nicht allein für alle diejenigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus ihren sauren Lösungen niedergeschlagen werden, sondern auch für Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd ein Fällungsmittel und bildet in jedem Fall, auch in Eisenoxydlösungen, ein Schwefelmetall. Auch die Thonerde wird aus ihren Lösungen durch das Schwefelammonium, aber nicht als Schwefelmetall, sondern als Hydrat niedergeschlagen, während es sich gegen die Lösungen der reinen und niedrigen Alkalien indifferent verhält. Zugleich ist das Schwefelammonium ein Lösungsmittel des Schwefelarsens, Schwefelantimons und aller derjenigen Schwefelmetalle, deren metallische Grundlage elektronegativer Beschaffenheit ist, wesshalb es bei analytischen Arbeiten als Scheidungsmittel der Schwefelverbindungen der elektronegativen und elektropositiven Metalle benutzt wird.

15. Chlorbaryum. Vergl. S. 449.

Die Lösung desselben in der 8 oder 9fachen Menge destillirten Wassers ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als Erkennungs- und Fällungsmittel der freien und gebundenen Schwefelsäure, aber auch mehrerer anderer Säuren. Von den in solchen säurehaltigen Flüssigkeiten durch Chlorbaryum entstehenden Niederschlägen ist nur der von Schwefelsäure in Salpetersäure unlöslich.

16. Salpetersaurer Baryt. Vergl. S. 447.

Die Oestreich. Pharmakopöe führt die Lösung dieses Salzes in der achtfachen, die Preuss. hingegen in der 19fachen Menge destillirten Wassers als Reagens auf; es dient, wie auch der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0830-1

essigsaure Baryt (s. S. 580) in Wasser gelöst, für die Fälle als Fällungs- oder Erkennungsmittel für Schwefelsäure und andere fällbare Säuren, in welchen das Chlorbaryum Nebenfällungen veranlasst, wie z. B. bei der Prüfung der salpetersauren oder essigsauren Salze von Silber und Quecksilber auf Schwefelsäure, oder in quantitativen analytischen Arbeiten, wo neben der Bestimmung von Schwefelsäure auch die von Chlor vorkommt. Der trockne salpetersaure Baryt wird auch bei der Aufschliessung derjenigen Silicate benutzt, die selbst ein Alkali enthalten, wie z. B. der Glasarten, der Feldspathe und anderer Mineralien, indem er dabei die Salpetersäure entlässt und aus der Lösung der eingeschmolzenen Masse in Salzsäure der Baryt leicht entfernt werden kann.

17. Oxalsäure. Vergl. S. 552.

Die Lösung dieser Säure in der achtfachen Menge destillirten Wassers ist nur von der Oestreich. Pharmakopöe, dagegen nur in der Preuss. die des oxalsauren Ammoniaks (s. S. 555) in der 25fachen Menge destillirten Wassers als Reagens aufgeführt. Beide Lösungen dienen besonders zur Erkennung, Fällung und Bestimmung des Kalks (der niedergeschlagene oxalsaure Kalk wird bei quantitativen Arbeiten schwach geglüht, wodurch er in kohlensauren Kalk übergeht und ein etwaiger Verlust von Kohlensäure durch schwächeres Erhitzen mit etwas kohlensauren Ammoniaks ersetzt), mitunter auch für die Ausscheidung des Goldes aus seinen Lösungen beim Kochen, zur Fällung von Kupfer und Nickel und zur Umwandlung des Eisenoxydes in Oxydul bei Einwirkung des Sonnenlichtes (indem man ein gelöstes Eisenoxydsalz mit Oxalsäure vermischt und das Gemische dem Sonnenlicht aussetzt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäuregas oxalsaures Eisenoxydul krystallinisch abgeschieden wird).

18. Weinsäure. Vergl. S. 633.

Wird von der Oestreich. Pharmakopöe unter den Reagentien aufgeführt; ihre concentrirte wässerige Lösung dient zur Erkennung der Kalisalze, die damit einen krystallinischen weissen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag geben.

19. Kieselfluorwasserstoffsäure. Vergl. S. 268.

Die Lösung dieser Säure dient zur Unterscheidung des Kalks und Strontians vom Baryt, der durch sie niedergeschlagen wird, während die beiden anderen Basen lösliche Verbindungen damit bilden, und zur Fällung von Kali.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0831-7

Die Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man dadurch, dass man ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulverten Flussspathes und Kiesels in einer Glas- oder Bleiretorte mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergiesst, dass ein breiiges Gemische entsteht, und dann erhitzt, das dabei auftretende Gas aber in wenig Wasser oder Weingeist leitet und die gesättigte Lösung nach dem Klären hell abgiesst.

20. Kalkwasser. Vergl. S. 456.

Dieses Reagens, welches nur in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt ist, dient zur Ermittlung der freien und gebundenen Kohlensäure und als Fällungsmittel für Arsenigsäure und gewisse phosphorsaure Salze.

21. Chlor. Vergl. S. 255.

Wird in der wässerigen Lösung nur von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient als solches zur Ermittlung von Brom und Iod in ihren Verbindungen, indem die genannten Elemente durch das Chlor in Freiheit gesetzt werden, so dass sie den später beigegebenen Stärkekleister orange oder blau färben können.

Bei sehr geringen Quantitäten der Brom- oder Iodverbindungen in wässerigen Lösungen ist das Chlorwasser nicht ausreichend, wenn man jene nicht zuvor durch Verdampfen concentrirt hat; ist dieses nicht ausführbar, so leitet man durch die Flüssigkeit selbst Chlorgas bis zur Sättigung und setzt dann den Stärkekleister zu. Sind Brom und Iod gleichzeitig vorhanden, so wird bei dem Zumischen des Stärkekleisters durch die Iodreaction die des Broms maskirt; giesst man aber den Stärkekleister langsam und vorsichtig zu der Probeflüssigkeit, so dass sich diese nur berühren, aber nicht sogleich vermischen, so wird an den Berührungspunkten anfänglich die Bromreaction hervorgerufen und erst nach längerer Zeit durch die auftretende Blaufärbung maskirt.

22. Chlorammonium. Vergl. S. 526.

Die Lösung des Salmiaks in der 4fachen Menge destillirten Wassers ist in der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wird besonders zur Fällung und Bestimmung des Platins benutzt. Die Salmiaklösung dient ferner zur Fällung der Thonerde aus ihrer alkalischen Lösung und als Unterscheidungsmittel der Magnesia, des Manganoxyduls, Zinkoxydes, Nickeloxyduls und Kobaltoxyduls von den übrigen der durch Ammoniak fällbaren Oxyde und der kohlensauren, arsenigsauren und arsensauren von den übrigen, mit Kalk Niederschläge gebenden Alkalisalzen, indem die durch Ammoniak oder Kalk in den Lösungen der genannten Basen oder Salze hervorgebrachten Fällungen bei Zusatz von Salmiaklösung wieder verschwinden.

Dieses Verhalten der Salmiaklösung hat man zu berücksichtigen, wenn die Lösung der Magnesia und der genannten Metalloxyde in überschüssiger

Salzsäure oder die angeführten Alkalisalze mit Salmiaklösung vermischt sind, wo jene dann durch das beim Mischen mit Ammoniak sich bildende, diese durch das vorhandene Chlorammonium in Folge der Bildung von löslichen Doppelsalzen nicht fällbar sind. Besonders muss man bei einer gewissen Methode der Ermittlung des Arsens aus organischen Substanzen, z. B. aus dem Mageninhalt oder den Speisen, indem jene durch Einwirkung von Chlor zerstört werden, dieses Verhalten beachten und in die erhaltene Flüssigkeit, wenn aus ihr das Arsen durch Kalk gefällt werden soll, die vorhergehende Neutralisation mit Kali, aber nicht mit Ammoniak vornehmen.

23. Platinchlorid. Vergl. S. 333.

Man benutzt das in Weingeist gelöste Platinchlorid zur Erkennung, Fällung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks und Kalis, deren Verbindungen in der möglichst gesättigten oder durch Verdampfen concentrirten Lösung mit dem Platinchlorid gelbe Niederschläge geben, von denen beim Glühen der mit Ammoniaksalzen erzeugte reines Platin, der in Kalisalzen gebildete aber ein Gemenge von Metall mit Chlorkalium hinterlässt.

24. Eisenchlorid. Vergl. S. 423.

Nach der Oestreich. Pharmakopöe wird die Lösung des krystallisirten Eisenchlorides in der achtfachen, nach der Preuss. aber das Gemische ihrer officinellen Eisenchloridlösung mit der vierfachen Menge destillirten Wassers als Reagens vorräthig gehalten. Es dient als Erkennungsmittel für Cyan in seinen gelösten Verbindungen und, mit essigsaurem Natron vermischt, für Gerbe[illegible] T.

25. Zinnchlorür. Vergl. S. 323.

Die frisch bereitete Lösung desselben dient zur Erkennung des Goldes und zur Reduction einiger leicht desoxydirbarer Metalloxyde.

26. Schwefelsaures Eisenoxydul. Vergl. S. 409.

Dieses Salz ist in beiden Pharmakopöen trocken als Reagens aufgeführt, weil sich die Lösung bald verändert; es dient zur Fällung des Goldes und zur Erkennung freier Salpetersäure, wodurch in dem Gemische eine braune Färbung veranlasst wird.

27. Salpetersaures Silberoxyd. Vergl. S. 338.

Die Lösung dieses Salzes in 15 oder 16 Theilen destillirten Wassers ist in der Preuss. und Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient vorzüglich zur Erkennung des Chlors in der Verbindung mit Wasserstoff oder Metallen, das damit eine in Ammoniak, etwas auch in Salzsäure und Kochsalzwasser lösliche, weisse, am Licht schwarz werdende Fällung giebt, und zur

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0833-8

Ermittlung von Phosphorsäure, Borsäure, Arsenigsäure und Arsensäure in ihren löslichen Salzen, die damit in Ammoniak und in Salpetersäure lösliche Niederschläge bilden. Für die Prüfung der Soda auf unterschwefligsaure Salze ist das salpetersaure Silberoxyd (oder Quecksilberoxydul) von hoher Wichtigkeit (vgl. S. 476).

Bei den Prüfungen mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure oder Chlormetalle ist es zweckmässig, die Flüssigkeit mit Salpetersäure anzusäuern, damit nicht etwa durch Vorhandensein der eben genannten Säuren Nebenfällungen veranlasst werden. Das salpetersaure Silberoxyd, wie überhaupt jedes lösliche Silbersalz, ist zwar auch ein Fällungsmittel für Brom und Iod, man hat aber für diese anderweite, mehr charakterisirende Reactionen.

28. Schwefelsaures Silberoxyd. Vergl. S. 340.

Dieses Salz in 100 Theilen destillirten Wassers aufgelöst ist von der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und wird hauptsächlich nur als Prüfungsmittel auf Salzsäure oder Chlormetalle in schwefelsauren Salzen benutzt, weil in diesen bei einiger Concentration der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd ein, aber in vielem Wasser verschwindender Niederschlag von schwefelsaurem Silberoxyd erzeugt wird.

29. Schwefelsaures Kupferoxyd. Vergl. S. 394.

Die Lösung dieses Salzes in 5 Theilen destillirten Wassers gelöst ist nur in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, aber sehr entbehrlich, da ihre Hauptverwendung, nemlich die zur Erkennung von Arsenigsäure, täuschende Resultate geben kann; es ist ein sicheres Erkennungsmittel der Quellsäuren.

30. Quecksilberchlorid. Vergl. S. 351.

Diese Quecksilberverbindung in 19 Theilen destillirten Wassers gelöst ist von der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient besonders zur Prüfung der Phosphorsäure und deren Salze auf Phosphorigsäure und Unterphosphorigsäure, indem durch diese das Chlorid zu Chlorür oder Metall reducirt wird; ferner auf die vollständige Sättigung der doppeltkohlensauren Alkalien (vergl. jedoch S. 479).

31. Phosphorsaures Natron. Vergl. S. 483.

In der 4fachen Menge destillirten Wassers gelöst ist dieses Salz von der Oestr. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt; es dient zur Prüfung und Erkennung der Magnesia, die damit ein sehr schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz bildet. Auch das phosphorsaure Ammoniak (s. S. 525) im basischen Zustand ist ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für Magnesia und wird, wenn

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0834-4

zugleich Kalk vorhanden, nach der vollständigen Abscheidung desselben durch oxalsaures Ammoniak, zur Prüfung des Filtrates verwendet.

32. Chlorsaures Kali. Vergl. S. 504.

Dieses Salz wird von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, ist aber sehr überflüssig.

33. Kaliumeisencyanür. Vergl. S. 544.

Die Lösung in 9 Theilen destillirten Wassers ist in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient zur Erkennung von Eisen und Kupfer in den Lösungen der Erden, der Magnesia und der erdigen und reinen Alkalien.

34. Kaliumeisencyanid. Vergl. S. 546.

Dieses Cyanid in 4 Theilen destillirten Wassers aufgelöst ist ebenfalls nur in der Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt und dient dazu, in Eisenoxydsalzen Eisenoxydul nachzuweisen.

35. Schwefelsaure Magnesia. Vergl. S. 441.

Die Lösung in 8 Theilen Wassers ist in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt, aber sehr entbehrlich.

36. Essigsaures Bleioxyd. Vergl. S. 573.

Dieses Salz in der 8 oder 9 fachen Menge destillirten Wassers gelöst ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt; es wird zur Erkennung von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen und Chromsäure, so wie der Iodalkalimetalle benutzt.

37. Schwefeleisen. Vergl. S. 427.

Diese Substanz ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe wohl nur desshalb unter den Reagentien aufgeführt, weil es zur Gewinnung des Schwefelwasserstoffes (s. S. 818) benutzt wird.

38. Zink. Vergl. S. 379.

Dieses Metall ist in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, wahrscheinlich, weil es zur Entwicklung von Wasserstoffgas bei der Ermittlung von Arsen nach dem Marsh'schen Verfahren benutzt wird. Für diesen Zweck ist aber die Vorschrift der zuerst genannten Pharmakopöe zur Reinigung des Zinks ungenügend. Das Zink schlägt verschiedene Metalle aus ihren Lösungen nieder.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0835-9

39. Eisen. Vergl. S. 404.

Die Oestreich. Pharmakopöe führt Eisenplättchen als Reagens auf, jedenfalls für die Prüfung der Extracte und ähnlicher Arzneimittel auf Kupfer.

40. Kupfer. Vergl. S. 390.

Auch dieses Metall ist in Plattenform von der Oestreich. Pharmakopöe als Reagens aufgeführt, vielleicht für die Nachweisung von Quecksilber oder Silber in Metallsalzlösungen. Als Feile ist das Kupfer ein gutes Erkennungsmittel für Salpetersäure und salpetersaure Salze, indem es aus ersterer für sich, aus den Salzen bei Zusatz von Schwefelsäure rothe Dämpfe entwickelt.

41. Gallustinctur.

Ist in der Preuss. Pharmakopöe, aber ohne Angabe der Bereitungsart, als Reagens aufgeführt und wird als Prüfungsmittel auf Eisen benutzt.

Man bereitet die Gallustinctur durch Extraction der zerquetschten Galläpfel mit wässerigem Weingeist, kann aber auch eine reine Lösung von Tannin (s. S. 630) verwenden.

42. Blaues und rothes Lackmuspapier. Vergl. S. 708.

43. Curcumäpapier. Vergl. S. 706.

Die Anwendung dieser gefärbten Papiere zur Ermittlung der sauren und basischen Beschaffenheit einer Flüssigkeit ist so bekannt, dass sie wohl desshalb, obgleich sie ein ganz unentbehrliches Hülfsmittel bei chemischen Prüfungen sind, keine Aufnahme in der Reagentienliste der Preuss. Pharmakopöe gefunden haben.

Die wichtigeren Hülfsreagentien sind:

Antimonsaures Kali (vergl. S. 511), das einzige directe Erkennungsmittel für die löslichen Natronverbindungen;

Schwefelsaure Thonerde (vergl. S. 434), die mit concentrirten Lösungen von Kali- und Ammoniaksalzen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge giebt;

Bernsteinsaures Ammoniak (vergl. S. 612), dient mitunter zur Nachweisung von Baryt, so wie auch zu der von geringen Mengen Manganoxyduls in Eisenoxydlösungen;

Chromsaures Kali (vergl. S. 512), im neutralen und sauren Zustand, dient zur Feststellung von Bleioxyd und Silberoxyd;

Schwefelsaures Kali (vergl. S. 505), dient zur Erken-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0836-5

nung der seltneren Erden und des Ceroxyduls und, wie die verdünnte Schwefelsäure, zur Prüfung auf Baryt und Bleioxyd;

Saures kohlensaures Natron (vergl. S. 477), dient zur Unterscheidung der Magnesia von Alaunerde, und der erdigen Alkalien von Manganoxydul;

Schwefelsaurer Kalk (vergl. S. 464), dient zur Erkennung der Oxalsäure und zur Unterscheidung der Baryt- und Strontiansalze von Kalksalzen;

Salpetersaures Quecksilberoxydul (vergl. S. 345), dient zur Fällung von Gold und Platin, so wie zur Nachweisung von unterschwefligsaurem Natron in der Soda;

Kieselsaures Kali (vergl. S. 509), dient zur Fällung der an Alaunerde gebundenen Phosphorsäure;

Salpetersaures Kali (vergl. S. 496), als Pulver und erhitzt, dient zur Nachweisung brennbarer Stoffe, im Besondern der Kohle und kohlenstoffhaltiger Körper, wenn nach stattgefundener Verpuffung die zurückbleibende Salzmasse mit Säuren aufbraust;

Schwefelsaures Manganoxydul (vergl. S. 430), dient nach S. 479 zur Ermittlung der vollständigen Sättigung der doppelt kohlensauren Alkalien;

Iodkalium (vergl. S. 515), dient zur Erkennung von Bleioxyd und zur Unterscheidung der Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze;

Goldchlorid (vergl. S. 328), dient zur Erkennung von Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalzen;

Cyanquecksilber (vergl. S. 539), dient zur Fällung von Palladium;

Rhodankalium (vergl. S. 547), dient zur Nachweisung von Eisenoxyd;

Schwefligsäure (vergl. S. 277), wird zur Prüfung der Schwefelsäure auf Selen benutzt;

Gold (vergl. S. 325), dient als Blattgold zum Nachweis von freiem Chlor;

Kohlenstickstoffsäure (vergl. S. 810), dient als Fällungsmittel des Kalis;

Iod (vergl. S. 265), in der wässerigen Lösung, wird für Stärkmehl (s. S. 786) und dieses mit Wasser abgekocht für freies Iod als Erkennungsmittel benutzt;

Zucker (vergl. S. 774) ist bei etwa 100° C. ein Erkennungsmittel für freie Schwefelsäure und Salzsäure z. B. im Essig, indem man eine Zuckerlösung auf einer flachen Schale im Dampf des kochenden Wassers vollkommen eindunstet und dann von der zu prüfenden Flüssigkeit einzelne Tropfen auf die Zuckerfläche giebt, die, wenn jene eine der genannten Säuren enthält, durch weite-

res Erhitzen verdunsten und eine concentrirtere Säure bilden, von denen die Schwefelsäure den Zucker rein schwarz, die Salzsäure aber braun bis braunschwarz färbt;

Indig (vergl. S. 699), in Schwefelsäure gelöst, ist ein Erkennungsmittel für Salpetersäure und deren Salze, indem man ein paar Tropfen der Indiglösung auf einer Platte über Wasserdampf erhitzt und dann einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zusetzt; die ursprünglich freie oder durch die Schwefelsäure der Indiglösung in Freiheit gesetzte Salpetersäure zerstört den Indig unter Gelbfärbung der Berührungsfläche.

Ausser den angeführten allgemeinen und Hülfsreagentien giebt es noch verschiedene andere für ganz besondere Fälle, in welcher Beziehung das in der zweiten Abtheilung angegebene Verhalten der verschiedenen Säuren und Basen, so wie ihrer Salze zu vergleichen und hier nur zu bemerken ist, dass die löslichen Chlor-, Brom- und Iodmetalle in Betreff des metallischen Bestandtheiles mit den Reagentien genau dieselben Erscheinungen geben, wie die Sauerstoffbasen derselben Metalle in ihren Salzen und Lösungen.

II. Die analytischen Apparate.

Für die Anstellung chemischer Prüfungen und Untersuchungen sind verschiedene Geräthschaften erforderlich, die zum Theil bei chemisch-pharmaceutischen Arbeiten in Anwendung kommen, zum Theil aber nur für die analytischen Operationen benutzt werden. Die hauptsächlichsten Geräthschaften sind:

1) Ambos und Hammer oder Mörser und Keule von Stahl, zum vorläufigen Zerkleinern sehr harter Körper;

2) Reibschalen von Achat, Stahl und Porzellan oder Glas zum Verwandeln der Körper in Pulver bis zum feinsten Staub;

3) Lösungsgefässe von dünnwändigem Glas in Form der Kolben oder sog. Nönnchengläser für die Lösung der Körper in der geeigneten Flüssigkeit bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur;

4) Trichter von Glas in verschiedener Grösse nebst Filtrirpapier zur Absonderung flüssiger von festen Körpern;

5) Probirgefässe aus Glas in Form von 3 bis 6 Zoll langen und $^1/_4$ bis $^3/_4$ Zoll weiten, an der einen Seite zugeschmolzenen Röhren, in einem Holzgestell befindlich, so dass ihr Inhalt beschaulich bleibt, zum Theil auch als Lösungs- und Sublimationsgefässe dienend;

6) Gasentwicklungsgefässe von Glas in verschiedener Grösse und Form oder die einzelnen Theile derselben, nemlich

die Flasche und verschiedenartig gebogene Glasröhren mit durchbohrten Korken oder Caoutchouckappen und Schläuchen (der Marsh'sche Apparat);

7) Spritzflaschen für destillirtes Wasser (oder andere Flüssigkeiten), um feste Körper auf dem Filter oder in Gefässen nach einem Punkt hin zu spülen;

8) Präcipitirgefässe von Glas als sogen. Cylinder- und Bechergläser zur Fällung, aber meist nur bei quantitativen Untersuchungen nöthig;

9) Destillationsgefässe von Glas als Retorten mit Vorlagen oder Kolben mit Helm und nöthigen Falles mit geeigneter Kühlung;

10) Sublimationsgefässe von Glas oder gebrannter Waare in Form von Kolben oder Röhren;

11) Schmelzgefässe von Platin oder gebrannter Waare als Tiegel;

12) Abdampfgefässe von Porzellan odes Glas, zum Theil von Platin oder Silber, als Schalen, Kasserolen u. s. w.

13) Oefen zu den verschiedenartigsten Zwecken mit und ohne Sandbad und zwar von Eisen oder gebrannter Waare, zum Theil auch aufgemauert u. s. w.;

14) Spirituslampen einfacher und von die Gluth verstärkender Beschaffenheit;

15) Träger oder Stative von Holz oder Metall zum Auf- oder Einsetzen der verschiedenen Geräthschaften;

16) Rührstäbe von Glas, Zangen für die Tiegel, u. s. w., und für die quantitativen Prüfungen und Untersuchungen eine genaue Wage mit dem nöthigen Gewicht.

III. Die qualitative Analyse.

Die Ermittlung irgend eines oder mehrerer Stoffe eines unbekannten Körpers lässt sich auf trocknem und auf nassem Wege ausführen; in jedem Fall hat man aber zuvor die physischen Eigenschaften des gegebenen Körpers festzustellen, weil durch diese nicht selten auf die chemische Natur geschlossen werden kann. Man hat demnach das spec. Gewicht zu ermitteln, den Aggregatzustand, die eigenthümliche Form, die Verhältnisse der Cohäsion, der Wärme und des Lichtes anzugeben und auf ein etwaiges elektrisches oder magnetisches Verhalten zu prüfen, also die luftförmige, tropfbarflüssige oder feste Beschaffenheit, die Krystallisation oder Amorphie, die Sprödigkeit oder Geschmeidigkeit, die Streckbarkeit, Dehnbarkeit oder Elasticität, die Dünn- oder Dickflüssigkeit, die Leitung für Wärme, die Wärmecapacität, die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0839-5

Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit, die Feuerbeständigkeit und die Verflüchtigung, die Durchsichtigkeit bis zur Undurchsichtigkeit, die Farbe, den Glanz und die Lichtbrechung, die Leitung für Elektricität und die Fähigkeit für Magnetismus zu bestimmen.

A. Die Untersuchung auf trocknem Weg.

Diese Methode der qualitativen Analyse ist nur mit festen Körpern ausführbar und geht meist der auf nassem Wege voran, weil der darin geübte Experimentator nicht selten mit einer weit grösseren Leichtigkeit und Sicherheit gewisse Stoffe, besonders wenn sie in dem gegebenen Körper nur in geringer Menge enthalten sind, nachweisen kann.

Für die Ausführung der trocknen qualitativen Analyse bedarf man des Löthrohres, offener und einseitig zugeschmolzener Glasröhren, gut ausgeglühter Kohlenstücke, eines Drahtes und Bleches von Platin, einer Pincette mit feinen Platinspitzen und einer Oellampe oder einer Lichtkerze. Statt des von Manchen nur unter beschwerenden Verhältnissen brauchbaren Löthrohres kann man sich eines Caoutchoucbeutels oder einer thierischen Blase, die mit atmosphärischer Luft angefüllt und mit einem feinen Ausströmungsrohr, das an der Spitze wie auch beim eigentlichen Löthrohr eine Platinkappe hat, versehen ist, bedienen, indem man die Blase oder den Beutel unter den Arm nimmt und durch schwaches oder stärkeres Andrücken den Luftstrom regulirt.

Das Löthrohr besteht aus einem kürzeren, mit der verengerten und hier aus Platin bestehenden Spitze nach der Flamme zu richtenden und einem längeren Schenkel, die sich beide zu einem stumpfen Winkel vereinigen und hier häufig eine abschraubbare Kugel oder weitere Röhre haben, in welcher sich die Feuchtigkeit beim Gebrauch ansammelt. An dem längeren Schenkel befindet sich ein Mundstück von Horn oder Knochen. Beim Gebrauch hat der Bläser so zu verfahren, dass er das Mundstück zwischen den Lippen einzwängt und die Luft, ohne das Ausblasen zu unterbrechen, durch die Nasenöffnung einathmet, während dem durch eine Gaumenbewegung der Mund mit Luft gefüllt erhalten wird. Ein stetiges ruhiges Blasen, ohne müde oder athemlos zu werden, erfordert längere Uebung.

Für den Gebrauch des Löthrohrs hat man zu beachten, dass die Flamme zwei verschiedene Wirkungen äussert, nemlich eine verbrennende und eine entbrennende, d. h. sie oxydirt brennbare und reducirt oxydirte Körper, je nachdem man dieselben in den einen oder den anderen Theil der Flamme bringt. Der oxydirende Theil der Flamme ist in der äussersten Spitze, weil hier diejenige Menge von Sauerstoff zutreten kann, welche zur vollständigen Verbrennung der brennbaren Körper erforderlich ist, dagegen der reducirende oder desoxydirende Theil da, wo die Flamme am meisten leuchtet, denn hier ist eben das Leuchten durch die Abscheidung des fein zertheilten, reducirend wirkenden Kohlenstoffs bedingt. Durch das Einblasen atmosphärischer Luft mittels des Löthrohres wird die Flamme nicht allein verlängert, dadurch also den brennbaren Bestandtheilen eine grössere Berührungsfläche mit der sie umgebenden Luft dargeboten und hiermit eine raschere, also mit intensiverer Hitze

verbundene Verbrennung veranlasst, sondern auch in ihr Inneres so viel Sauerstoff geführt, dass hier eine rasche Verbrennung des Leuchtmateriales stattfindet und hierdurch und in Verbindung mit der äusseren Erhitzung der noch leuchtende, Kohlenstoff enthaltende Theil eine höhere Temperatur, also auch eine stärkere Reductionsfähigkeit erhält, als die ruhig brennende Flamme besitzt.

Die Untersuchungen mittels des Löthrohres beginnen mit der Ermittlung des allgemeinen Verhaltens des gegebenen Körpers in der Wärme. Man giebt eine sehr geringe Quantität bis zu einigen Staubkernen herab — wie überhaupt bei allen Löthrohrversuchen nur mit *minimis* des zu prüfenden Körpers gearbeitet werden darf, wenn sichere und schnelle Resultate erzielt werden sollen — in einen sehr kleinen Kolben oder in eine enge, an der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt mit der Stichflamme den Theil, wo sich die Probe befindet. Es können dadurch auftreten: reines, saures oder ammoniakalisches Wasser, Säuren, Schwefel, flüchtige Schwefel- und Chlormetalle, Arsen, Kadmium, Antimon, Quecksilber und deren flüchtige Verbindungen, Ammoniaksalze und, mit Hinterlassung von Kohle, Zersetzungsproducte organischer Stoffe. Dann folgt der Versuch, ob der Körper bei der Erhitzung unter dem Zutritt der Luft eine besondere Erscheinung zeigt; man giebt eine Probe in eine enge, aber an beiden Seiten offene Glasröhre und erhitzt den Theil, wo die Probe liegt, mit einer geringeren oder grösseren Neigung der Röhre durch die Stichflamme. Hierbei können als Oxydationsproducte auftreten: Schwefligsäure aus Schwefel und Schwefelmetallen, Arsenigsäure, Antimonoxyd, Wismuthoxyd u. s. w.

Die Versuche über die Schmelzbarkeit, gewisse Farbenveränderungen, die der Körper selbst erleidet oder in der Flamme veranlasst, und über die Wirkung der äusseren oxydirenden und inneren desoxydirenden Flamme werden durch Erhitzen auf einem Kohlenstück oder zwischen den Platinspitzen einer Pincette oder am Platindraht oder auf einem dünnen Platinblech ausgeführt. Als in der Löthrohrflamme nicht schmelzbare Metalle sind Platin, Nickel, Kobalt und Eisen und als nicht oxydirbare Metalle nur Platin, Gold und Silber bekannt. Schwefelmetalle sind schmelzbar und meist oxydirbar. Als unschmelzbare Oxyde kennt man den Baryt, Strontian und den in der Flamme stark leuchtenden Kalk, die Magnesia, Thonerde und Kieselerde, das leicht reducirbare Kadmiumoxyd, das Zinkoxyd, die Mangan- und Eisenoxyde, das Kobalt- und Nickeloxydul und das Zinnoxyd; schmelzbare Oxyde hingegen sind das Antimonoxyd, Kupferoxyd und das leicht reducirbare Wismuthoxyd und Bleioxyd. Auch verschiedene Salze sind schmelzbar und einige, wie z. B. das phosphorsaure Bleioxyd, zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0841-2

Erkalten krystallisiren. Farbenveränderungen der Körper sind theils durch Zersetzungen oder neu entstehende Verbindungen, theils aber nur durch die Temperatur bedingt; so erscheint z. B. das weisse Zinkoxyd in der Hitze gelb, beim Erkalten aber wieder weiss, das rothe reine und chromsaure Bleioxyd und das leicht in seine Bestandtheile zerfallende rothe Quecksilberoxyd schwarz, gelbes Bleioxyd und Wismuthoxyd dunkler. Die Flamme erleidet Färbenveränderungen durch Kali nach Violet, durch Natron nach Gelb, durch Kalk und Strontian nach Carminroth, durch Kupferoxyd nach Grün.

Nach diesen einleitenden Versuchen folgen die Prüfungen mit den eigentlichen Reagentien, wobei man von den zu prüfenden und nöthigen Falles fein gepulverten Körpern ebenfalls nur geringe Quantitäten, höchstens eine kleine Messerspitze voll, in Arbeit nimmt. In den meisten Fällen sind Soda, Phosphorsalz und Borax ausreichend, um aus den mit ihnen vor der Löthrohrflamme auftretenden Erscheinungen auf die chemische Natur des fraglichen Körpers schliessen zu können. Diese drei sog. Flussmittel werden entweder für sich eingeschmolzen, worauf man den Körper zusetzt und weiter erhitzt, oder man mengt diesen sogleich mit der 3 bis 6fachen Menge des Flussmittels und setzt das Gemische der Hitze der Löthrohrflamme aus, was meist auf Kohle geschieht.

1) Soda oder entwässertes kohlensaures Natron. Dieses Reagens schmilzt entweder mit dem fraglichen Körper unter Abscheidung von Kohlensäure oder Bildung von Kohlenoxyd zu einer glasartigen Verbindung zusammen, wie z. B. mit Kieselerde, antimonsaurem Antimonoxyd, Chromoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und den Oxyden des Mangans, oder wirkt durch die Gegenwart von Kohle reducirend und zwar auf die Oxyde des Eisens und der edlen Metalle, auf Zinnoxyd, Nickeloxydul und Kobaltoxydul, so wie auch auf die Oxyde des Antimons, Zinks, Kadmiums, Bleis und Wismuthes, welche aber wegen der Flüchtigkeit der Metalle wieder entstehen und auf der Kohle verschiedenfarbige Beschläge geben, oder endlich zeigt es gar keine Veränderung, wie bei den reinen und erdigen Alkalien, Magnesia und den eigentlichen Erden. In den Fällen, wo Reductionen stattgefunden haben, kann man aus der Beschaffenheit des gebildeten Metallkornes oder aus der Fähigkeit des Metallpulvers, dem Magnet zu folgen, ebenso wie aus der Art des Beschlages auf die Natur des fraglichen Körpers folgern.

2) Phosphorsalz oder phosphorsaures Natron. Dieses Flussmittel giebt mit den meisten Oxyden glasartige Verbindungen und zwar:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0842-8

a) in der oxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser von beständiger Beschaffenheit mit der Magnesia und den eigentlichen Erden, beim Erkalten milchweisse Gläser mit antimonsaurem Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Bleioxyd und Zinnoxyd, grüne Gläser mit Chromoxyd, Kupferoxyd und Uranoxyd, gelbe Gläser mit Wismuthoxyd und Silberoxyd, rothe Gläser mit Eisenoxyd und Nickeloxydul, blaues Glas mit Kobaltoxydul, und violettes Glas mit Manganoxyd, und

b) in der desoxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den eigentlichen Erden, mit Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinnoxyd und Manganoxyd, grüne Gläser mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd, rothe Gläser mit Nickeloxydul und eisenhaltiger Antimonigsäure, braunes oder braunrothes Glas mit Kupferoxyd, blaues Glas mit Kobaltoxydul und in Folge von Reduction graue Gläser mit Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd.

3) Borax oder borsaures Natron. Dieses Flussmittel giebt mit fast allen unorganischen Stoffen glasartige Verbindungen, nemlich

a) in der oxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den Erden, mit Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd und Silberoxyd, die aber beim Ueberschuss durch die flatternde Flamme unklar werden, und mit Kieselerde, antimonigsaurem Antimonoxyd, Wismuthoxyd und Zinnoxyd, grüne Gläser mit Chromoxyd und Kupferoxyd, rothe Gläser mit Eisenoxyd und Nickeloxydul, blaues Glas mit Kobaltoxydul, und violettes Glas mit Manganoxydul, und

b) in der desoxydirenden Löthrohrflamme farblose Gläser mit den reinen und erdigen Alkalien und den Erden, mit Kieselerde, Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinnoxyd und Manganoxyd, grüne Gläser mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd, braunes oder braunrothes Glas mit Kupferoxyd, und in Folge von Reduction graue Gläser mit Antimonigsäure, Nickeloxydul, Wismuthoxyd und Silberoxyd.

Für besondere Fälle dienen bei Löthrohrversuchen als Hülfsreagentien:

1) Borsäure und Eisendraht gemeinschaftlich zur Auffindung von Phosphorsäure, indem dadurch in der reducirenden Löthrohrflamme sprödes und magnetisches Phosphoreisen gebildet wird;

2) Salpetersaures Kobaltoxydul in der wässerigen Lösung, dient auf den fraglichen Körper getröpfelt und dann geglüht zur Unterscheidung der dabei blau werdenden Thonerde

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0843-3

von der damit roth werdenden Magnesia und dem grün werdenden Zinkoxyd;

3) Flussspath dient zur Erkennung der schwefelsauren Salze von Kalk, Strontian und Baryt, indem er nur mit diesen zu farblosen, beim Erkalten milchweiss werdenden Gläsern zusammenschmilzt;

4) Nickeloxydulhaltiges Boraxglas dient für Kali, da es durch Spuren davon blau gefärbt wird;

5) Kupferoxyd mit Phosphorsalz verschmolzen ist ein ausgezeichnetes Unterscheidungsmittel für die Verbindungen des Chlors, Broms und Iods, denn bei Zusatz von Chlormetallen wird es mit einer schönen blauen Flamme umgeben und bei Brommetallen färbt es die Flammen durch und durch blau und bei Iodmetallen smaragdgrün.

B. Die Untersuchung auf nassem Weg.

Bei der chemischen Untersuchung auf nassem Weg hat man fürerst den fraglichen Körper, wenn er es nicht bereits ist, in den flüssigen Zustand überzuführen. Die Mittel dazu sind je nach der chemischen Natur jenes Körpers verschieden. Eine grosse Zahl der zusammengesetzten unorganischen Körper sind in Wasser löslich und lassen sich in diesen Lösungen nach ihren Bestandtheilen prüfen; die Löslichkeitsverhältnisse derartiger Körper werden gewöhnlich mit dem Steigen der Temperatur erhöht oder doch wenigstens die Lösung selbst beschleunigt; wesshalb man den fraglichen Körper gewöhnlich sogleich mit heissem Wasser behandelt, wenn man nicht etwa die Löslichkeitsverhältnisse zwischen gewöhnlicher Temperatur und der von 100° C. bestimmen will. Bei nur gemischten Körpern kann das Wasser als Scheidungsmittel wirken und muss die Behandlung damit so oft wiederholt werden, bis die löslichen Theile vollständig ausgezogen sind, der Rückstand hingegen in folgender Weise geprüft werden.

Wenn der in Untersuchung gebrachte Körper gar nicht oder nur theilweise in Wasser löslich ist, so wird er oder der ungelöst gebliebene Theil mit Salzsäure behandelt, wobei wiederum eine Erwärmung die Beschleunigung der etwaigen Lösung bedingt. Findet diese wirklich und durchaus statt, so kann man aus den Nebenerscheinungen auf die Natur des fraglichen Körpers schliessen; so ist derselbe ein Metall oder eine niedrigere Oxydationsstufe als das erste basische Oxyd desselben Metalles, wenn die Lösung mit der Entwicklung von Wasserstoffgas verbunden ist, hingegen ein Schwefelmetall, wenn Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, oder ein kohlensaures Salz, wenn Kohlensäuregas

auftritt, und endlich ein Superoxyd, wenn der Geruch des Chlors wahrnehmbar wird. Findet hingegen die Lösung ohne weitere Nebenerscheinung statt, so ist der fragliche Körper ein basisches Oxyd oder ein in Wasser unlösliches Salz.

Zeigt sich die Salzsäure ebenfalls wirkungslos oder bleibt ein Theil des fraglichen Körpers bei wiederholter Behandlung mit Salzsäure ungelöst, so wird er sorgfältig mit Wasser abgewaschen und nun mit Salpetersäure in gleicher Weise behandelt. Zeigt sich auch diese Säure ohne oder nur mit theilweisem Erfolg, so wird — nachdem der etwa gelöste Theil abgegossen worden und neue Säure wirkungslos ist — Königswasser, d. h. ein Gemische aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure darauf gegossen und gelinde erwärmt; das chlorausgebende Gemische wirkt auf Gold, Platin und einige Schwefelmetalle, die von keiner der Säuren für sich angegriffen werden, lösend.

In einigen Fällen muss dem Löslichkeitsversuch in Salzsäure ein Glühen des Körpers vorangehen, wodurch in Folge der besondern Natur gewisser Bestandtheile ihre vollständige Löslichkeit in Salzsäure bedingt wird; so sind z. B. die Thon-, Lehm- und gewisse Mergelarten mit Ausnahme eines Theiles ihrer Kieselerde nur durch Glühen in Salzsäure löslich zu machen.

Mitunter wird auch und dann concentrirte Schwefelsäure zur Lösung erfordert oder der Körper muss mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen werden.

Zeigen sich das Wasser und die genannten sauren Stoffe gänzlich oder theilweise indifferent gegen den fraglichen Körper, so muss derselbe oder sein unlöslicher Theil in ein höchst feines Pulver zerrieben und mit kohlensauren Alkalien behandelt werden. Diese Operation muss auf nassem oder auf trocknem Weg ausgeführt werden. Man kocht den Körper mit einer Lösung des kohlensauren Natrons etwa $^1/_4$ Stunde hindurch und wiederholt das Auskochen, wenn es mit Erfolg stattfindet (was man daran erkennt, dass eine Probe der hellen Abkochung beim Vermischen mit Schwefelsäure eine Trübung oder einen Niederschlag giebt oder der unlösliche Theil in Salzsäure löslich ist), bis zur vollständigen Erschöpfung oder Umwandlung des unlöslichen Theils in einen in Salzsäure löslichen Körper. Auf diese Weise wird die hydratische Kieselerde gelöst und schwefelsaurer Baryt oder Strontian in kohlensaures Salz, das in Salzsäure löslich ist, verwandelt. Hat das Kochen mit kohlensaurer Natronlösung keine Lösung oder Umwandlung veranlasst, so muss der fragliche Körper mit der 4 bis 6fachen Menge entwässerten kohlensauren Natrons innigst gemengt und 1 bis 2 Stunden hindurch der heftigsten Glühhitze in einem Platintiegel über der Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe ausgesetzt werden. Bei dieser Behandlungsweise werden die meisten der unorganischen Verbindun-

gen, die sich gegen die angegebenen Lösungsmittel indifferent verhalten, nemlich die Kieselerde und ihre einfachen und zusammengesetzten Verbindungen in einen Zustand übergeführt, dass sie sich in Salzsäure lösen. Die geglühte Masse wird mit Wasser angerührt oder vertheilt und mit so viel Salzsäure in der Wärme bei kleineren Portionen vermischt, dass sich Alles, mit Ausnahme eines Theiles Kieselerde und des etwa nicht umgeänderten Theils des Körpers, löst, worauf man die Flüssigkeit bis zur staubigen Trockene verdunstet; hierdurch wird der gelöst gewesene Theil der Kieselerde ebenfalls unlöslich gemacht und sie hinterbleibt beim Uebergiessen der durch einige Tropfen Salzsäure angesäuerten pulverigen Masse mit Wasser rein weiss, wenn das Aufschliessen des Körpers mit kohlensaurem Natron vollständig bewerkstelligt worden war. Die erhaltene wässerige Lösung wird dann auf die unten angegebene Weise näher untersucht.

Wenn die kieselerdehaltigen Körper, die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron in Salzsäure löslich werden, vermuthungsweise Kali oder Natron selbst enthalten, so muss man das Aufschliessen mit salpetersaurem Baryt vornehmen und sonst in derselben Weise verfahren, nur dass man aus der salzsauren Auflösung den Baryt fürerst mit Schwefelsäure entfernt.

Die weitere Untersuchung der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösungen ist nur dann einfach und leicht ausführbar, wenn man Verbindungen vor sich hat, die aus einer der bekannteren Sauerstoffbasen und der bekannteren Sauerstoffsäuren bestehen oder sich als chlorwasserstoffsaure, fluorwasserstoffsaure oder schwefelwasserstoffsaure Metalloxyde betrachten lassen. Finden sich hingegen in einem Körper mehrere Basen und Säuren, so wird die Untersuchung complicirter und zeitraubender. Für beide Fälle ist in folgenden Abschnitten (S. 835—842) die Anleitung gegeben, insofern nur auf nachstehende Basen, Säuren und Haloidsalze Rücksicht genommen wird.

1) Kali,	10) Zinkoxyd,	18) Kupferoxyd,
2) Natron,	11) Kobaltoxydul,	19) Silberoxyd,
3) Ammoniak,	12) Nickeloxydul,	20) Quecksilberoxydul,
4) Baryt,	13) Eisenoxydul,	21) Quecksilberoxyd,
5) Strontian,	14) Eisenoxyd,	22) Goldoxyd,
6) Kalk,	15) Kadmiumoxyd,	23) Zinnoxydul,
7) Magnesia,	16) Bleioxyd,	24) Zinnoxyd,
8) Alaunerde,	17) Wismuthoxyd,	25) Antimonoxyd;
9) Manganoxydul,		

1) Schwefelsäure,	3) Phosphorsäure,	5) Borsäure,
2) Salpetersäure,	4) Arsensäure,	6) Kohlensäure;

1) Chlor-, 2) Fluor- und 3) Schwefel-Metalle. Wegen der

Ermittlung der übrigen Basen, Säuren und Haloidsalze muss auf ein umfassendes Lehrbuch der chemischen Analyse verwiesen werden.

A. Untersuchung wässeriger Lösungen einfacher Sauerstoffsalze von genannten Basen und Säuren oder ungemischter Haloidsalze.

a. Auffindung der Base oder der metallischen Grundlage.

1) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 14 bis 25 (S. 834).

Eine Probe der Lösung wird mit einem Tropfen Salzsäure vermischt; ein dadurch entstehender Niederschlag zeigt

Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul

an. Löst sich der Niederschlag in vielem Wasser, so ist Bleioxyd vorhanden; ist er darin unlöslich und wird er durch Ammoniak gelöst, so zeigt dieses Silberoxyd an, wird er aber davon schwarz gefärbt, ohne sich zu lösen, so ist der basische Körper Quecksilberoxydul.

Entsteht durch Salzsäure keine Fällung, so vermischt man die mit noch etwas mehr Salzsäure angesäuerte Probe mit so viel kräftigen Schwefelwasserstoffwassers, dass das Gemische stark nach dem Gas riecht; wird dadurch ein Niederschlag verursacht, so ist er:

bei milchweisser Farbe: Schwefel, bedingt durch die Reduction von vorhandenem Eisenoxyd in Eisenoxydul auf Kosten des Wasserstoffes im Schwefelwasserstoff;

bei gelber Farbe: durch die Gegenwart von Kadmiumoxyd oder Zinnoxyd veranlasst, zu deren Unterscheidung man eine nicht angesäuerte Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium vermischt, durch welches, wenn der dadurch entstehende gelbe Niederschlag in einem Ueberschuss löslich ist, Zinnoxyd und, wenn er sich unlöslich verhält, Kadmiumoxyd festgestellt wird;

bei dunkelbrauner Farbe: durch Zinnoxydul,

bei orangerother Farbe: durch Antimonoxyd, und

bei schwarzer Farbe: durch Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd (oder in der mit Salpetersäure angesäuerten Probeflüssigkeit durch Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, deren Unterscheidung bereits angeführt) veranlasst. Zur Unterscheidung der ersteren vier Oxyde vermischt man besondere Proben der Flüssigkeit:

mit Ammoniak, das, wenn wenig davon einen blauen Niederschlag giebt, der in mehr Ammoniak mit lasurblauer Farbe löslich ist, Kupferoxyd anzeigt;

mit vielem Wasser, das bei Gegenwart von Wismuthoxyd einen weissen Niederschlag veranlasst;

mit viel Kalilauge, wodurch, wenn Quecksilberoxyd vorhanden ist, ein gelber Niederschlag gebildet wird, und

mit frisch bereiteter schwefelsaurer Eisenoxydullösung, wodurch bei Gegenwart von Goldoxyd ein braunes Pulver sich abscheidet, das bei starkem Druck Goldglanz annimmt.

2) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 8 bis 13 (S. 834).

Ist in der mit Salzsäure (oder Salpetersäure) angesäuerten Probe kein Niederschlag durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff veranlasst worden, so wird eine andere Probe der neutralen, nöthigen Falles durch Ammoniak in diesen Zustand übergeführten Flüssigkeit mit Schwefelammonium vermischt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist er:

bei fleischrother Farbe: durch Manganoxydul,
bei weisser Farbe: durch Alaunerde oder Zinkoxyd veranlasst, die man dadurch nachweist, dass eine andere Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak vermischt, bei Gegenwart von Alaunerde einen beständigen, bei Gegenwart von Zinkoxyd aber einen im Ueberschuss von Ammoniak löslichen Niederschlag verursacht, und
bei schwarzer Farbe: durch die Gegenwart von Eisenoxydul, Nickeloxydul oder Kobaltoxydul bedingt und diese werden in einer andern Probe durch Zusatz von kohlensaurem Natron unterschieden, indem dieses bei Gegenwart von Eisenoxydul einen anfangs weissen, bald grün und später braunwerdenden, bei Gegenwart von Kobaltoxydul einen schmutzig rothen und bei der von Nickeloxydul einen hellgrünen Niederschlag veranlasst.

3) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 4 bis 7 (S. 834).

Zeigen sich die unter 1 und 2 angegebenen Hauptreagentien indifferent gegen die Flüssigkeit, so wird eine andere Probe derselben mit kohlensaurem Natron vermischt. Entsteht hierdurch eine Fällung, so ist Magnesia, Baryt, Strontian oder Kalk vorhanden. Zur Unterscheidung dieser vier Körper vermischt man besondere Proben der Flüssigkeit

mit Ammoniak, das von diesen Basen nur die Magnesia niederschlägt,
mit Kieselfluorwasserstoffsäure, welche den Baryt fällt, und
mit Gypswasser, das bei Abwesenheit von Baryt den Strontian nach einiger Zeit niederschlägt.

Geben diese drei besonderen Reagentien keine Erscheinung, so ist Kalk vorhanden, dessen Gegenwart noch durch oxalsaures Ammoniak nachgewiesen werden kann.

4) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 1 bis 3 (S. 834).

Haben die unter 1, 2 und 3 angegebenen Hauptreagentien in der Flüssigkeit keine Fällung verursacht, so ist, wenn überhaupt ein basischer Körper vorhanden, dieser Ammoniak, Natron oder Kali. Um dieselben zu unterscheiden, vermischt man Proben der Flüssigkeit

mit concentrirter Kalilauge, wodurch bei Gegenwart von Ammoniak dessen durchdringender Geruch auftritt und bei Annäherung von Salzsäure weisse Dämpfe entwickelt werden;
mit antimonsaurem Kali, das bei Gegenwart von Natron einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag veranlasst, und
mit Platinchlorid, das bei Gegenwar: von Kali (und Abwesenheit von Ammoniak) eine gelbe, in sehr vielem Wasser verschwindende Fällung bedingt.

b. Auffindung der Säure oder der aciden Grundlage.

1) Ermittlung der Kohlensäure und des Schwefels.

Eine Probe der Flüssigkeit wird mit Salzsäure vermischt; entsteht dabei eine durch Aufbrausen sich kundgebende Gasentwicklung, so ist diese durch frei werdende Kohlensäure oder durch aus einem Schwefelmetall gebildeten Schwefelwasserstoff bedingt.

Diese beiden Gasarten unterscheiden sich schon hinreichend durch den Geruch; chemisch kann man sie dadurch bestimmen, dass man das Gas in Bleiessig leitet, worin Kohlensäure einen weissen, Schwefelwasserstoff aber einen schwarzen Niederschlag veranlasst.

2) Ermittlung der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Borsäure und des Fluors.

Hat sich Salzsäure in Betreff von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent gezeigt, so wird die vollkommen neutrale mässig verdünnte Flüssigkeit mit Chlorbaryum vermischt, wodurch die sämmtlichen genannten Säuren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0848-2

und das Fluor in weissen Niederschlägen gefällt und in folgender Weise erkannt werden.

Ist der Niederschlag nicht in Salpetersäure löslich, so ist Schwefelsäure vorhanden.

Eine Probe des trocknen Körpers oder der eingedampften Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure in einem Platin- oder Bleigefäss vermischt und auf diese eine einseitig mit Wachs überzogene und darin mit Radirungen bis auf die Grundfläche versehene Glasplatte mit der Wachsseite nach unten gedeckt, worauf man den Boden des Gefässes gelinde erwärmt; zeigen sich nach einigen Minuten die durch das Radiren blossgelegten Stellen der Glasplatte angefressen, so ist Fluor vorhanden.

Ist auf die angegebene Weise Fluor nicht nachzuweisen, so wird das Gemische des Körpers und der Schwefelsäure in demselben Gefäss mit Weingeist angerührt und dieser entzündet; hat die Flamme eine zeisiggrüne Farbe oder auch nur einen gleichgefärbten Saum, so zeigt diese Färbung die Gegenwart von Borsäure an.

Sind diese Versuche erfolglos ausgefallen, so kocht man eine Probe der angesäuerten Flüssigkeit mit kräftigem Schwefelwasserstoffwasser, wodurch bei Gegenwart von Arsensäure ein gelber Niederschlag gebildet wird.

Hat sich auch in diesem letzten Versuch keine Erscheinung eingestellt, so ist Phosphorsäure vorhanden, die man noch dadurch nachweisen kann, dass man eine Kleinigkeit des fraglichen, aber trocknen Körpers mit Borsäure vor dem Löthrohr einschmilzt und in die glühende Perle einen feinen Eisendraht einschmilzt, wobei sich ein sprödes und magnetisches Korn von Phosphoreisen bildet.

3) Ermittlung des Chlors.

Haben die unter 1 und 2 angeführten Hauptreagentien in der Flüssigkeit keinen Erfolg gehabt, so vermischt man eine andere Probe derselben, wobei jedoch die Lösung nicht mit Salzsäure bewerkstelligt und auch damit nicht angesäuert sein darf, mit salpetersaurem Silberoxyd, welches bei Gegenwart von Chlor einen weissen, am Licht dunkel werdenden, leicht in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag giebt.

Da das Brom und Iod mit dem salpetersauren Silberoxyd eine ähnliche Fällung geben, so muss man den fraglichen Körper auf ein Brom- oder Iodmetall auf die früher angegebene Weise vor dem Löthrohr mit kupferoxydhaltigem Phosphorsalz prüfen.

4) Ermittlung der Salpetersäure.

Ist keine der genannten Säuren oder aciden Radicale nachweissbar, so giebt man in eine Probe der Flüssigkeit Kupferfeile und concentrirte Schwefelsäure; entwickelt sich dadurch ein an der Luft roth erscheinendes Gas, so ist Salpetersäure vorhanden, die man noch dadurch nachweissen kann, dass eine Probe der fraglichen Flüssigkeit auf schwefelsaure Indiglösung, welche auf einer flachen Schale über siedendem Wasser erhitzt ist, getröpfelt gelbe Flecken verursacht.

Auch die Chlorsäure kann das Object einer chemischen Untersuchung sein und zu Täuschungen Anlass geben. Man erkennt sie in ihren Salzen leicht dadurch, dass diese beim Erhitzen Sauerstoffgas geben und dass dieselben mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag geben, wohl aber, wenn der durch Glühen von Sauerstoff befreite Körper in Wasser gelöst damit geprüft wird, weil er nun auf Chlormetall besteht.

Die Chromsäure giebt sich schon durch die gelbe oder rothe Farbe ihrer Salze und dadurch kund, dass in den Lösungen der-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0849-1

selben durch salpetersaures Silberoxyd ein braunrother und durch neutrale Bleisalze ein gelber Niederschlag gebildet wird.

Die organischsauren Salze mit feuerbeständigen Basen lassen sich im Allgemeinen dadurch erkennen, dass sie beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, mit Ausnahme der oxalsauren und ameisensauren Salze der edlen und einiger anderer Metalle, welche reines Metall hinterlassen, einen kohligen Rückstand geben.

Nachdem auf die angegebene Weise die Base oder die metallische Grundlage und die Säure oder das acide Radical erkannt worden sind, prüft man die übrige Probeflüssigkeit nach den bei den betreffenden Körpern in der zweiten Abtheilung angegebenen charakteristischen Eigenschaften weiter, um Sicherheit in den Resultaten zu erzielen.

B. Untersuchung der Flüssigkeiten mit gemischten Basen und Säuren oder Metallen und Radicalen.

a. Auffindung der Basen oder metallischen Grundlagen.

1) Ermittlung der Basen oder metallischen Grundlagen von 14 bis 25 der S. 834 angegebenen Basenreihe und der Arsensäure.

α. Die sauer gemachte Probeflüssigkeit wird so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis sie selbst nach längerem Stehen noch kräftig nach dem Gas riecht. Der dabei entstehende Niederschlag wird durch Abgiessen und Auswaschen mit destillirtem Wasser von allen noch gelösten Körpern getrennt (die Flüssigkeit aber, wie unten angegeben, weiter untersucht) und noch feucht einige Zeit mit der hinreichenden Menge Schwefelammoniums digerirt. Verschwindet er dadurch gänzlich oder theilweise, so können in Lösung übergegangen sein die Sulphide von

Gold, Zinn, Antimon und Arsen, so wie Schwefel,

der sich in Folge der Gegenwart von Eisenoxyd in der Probeflüssigkeit aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden hat. Enthält die Lösung in Schwefelammonium nur einen diesen Körper, so lässt sich derselbe erkennen, wenn man diese Lösung mit Salzsäure übersättigt; es wird dadurch bei Gegenwart von Gold ein schwarzer, bei der von Zinn oder Arsen ein gelber, bei der von Antimon ein orangerother und bei der von Schwefel, also von Eisenoxyd in der Probeflüssigkeit (das aber in Eisenoxydul verwandelt und nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt worden ist) ein schmutzig gelber Niederschlag gebildet. Da jedoch mehrere oder alle der genannten Stoffe von dem Schwefelammonium gelöst sein können, so muss man noch besondere Versuche anstellen und zwar:

in der sehr verdünnten ursprünglichen Probeflüssigkeit auf Gold mit Zinnchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, von denen ersteres Goldpurpur, letzteres reines braunrothes Gold fällt,

ebenfalls in der sehr verdünnten ursprünglichen Lösung auf Zinnoxydul mit Goldchlorid, wodurch Goldpurpur entsteht,

in einer Probe der Lösung in Schwefelammonium auf Antimon durch Fällen mit verdünnter Salzsäure, Kochen des gebildeten Niederschlags mit concentrirter Salzsäure und Vermischen der dadurch gebildeten Lösung mit vielem Wasser an dem entstehenden weissen Niederschlag und in der von diesem weissen Niederschlag getrennten Flüssigkeit auf Zinn (das als Oxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten gewesen sein kann) durch Schwefelwasserstoffgas an dem gelben, wegen eines Gehaltes an Antimon etwas röthlichen Niederschlag, und

in einer Probe der Schwefelammoniumlösung auf Arsen durch Fällen mit Salzsäure, Digeriren des Niederschlags mit Salpetersäure und

Prüfen dieser Lösung im Marsh'schen Apparat, wozu auch die ursprüngliche Lösung verwendet werden kann.

Ist bei der Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium ein Rückstand geblieben, so kann er eins oder mehrere der Schwefelmetalle von den Metallen der Basen 14 bis 25, mit Ausnahme des Goldes, Zinns und Antimons, enthalten. Eine geringe Quantität dieses Rückstandes wird getrocknet, mit Soda vermengt und vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, wobei sich nur Kadmium durch einen braunen Beschlag der Kohle kund giebt. Der übrige Theil des in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelniederschlages wird hingegen mit verdünnter Salpetersäure so lange digerirt, als noch rothe Dämpfe entweichen; bleibt dabei etwas ungelöst, so kann es Schwefelquecksilber oder schwefelsaures Bleioxyd sein.

Zur nöthigen Trennung beider und zur Bestimmung des Verbindungsverhältnisses, in welchen das Quecksilber in der ursprünglichen Lösung enthalten ist, wird der in Salpetersäure unlösliche Theil der Schwefelmetalle ausgewaschen, getrocknet und in einer einseitig zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt; verflüchtigt sich dabei ein Theil nicht, so zeigt dieses Blei (als schwefelsaures Salz im Rückstand, aber als gelöstes Bleioxyd in der ursprünglichen Flüssigkeit) an; entsteht ein Sublimat, so ist dieses Quecksilbersulphid und zeigt an, dass Quecksilberoxyd in der ursprünglichen Lösung enthalten ist; tritt aber zugleich Schwefel auf, so ist in jener Quecksilberoxydul enthalten.

Die salpetersaure Lösung der Schwefelmetalle kann, wenn überhaupt etwas gelöst worden ist, nur noch enthalten:

Kupferoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und Wismuthoxyd,

die, mit Ausnahme des Kupfer- und Wismuthoxydes schon vom Anfang der Untersuchung, beim Vermischen der durch Schwefelwasserstoffgas zu fällenden Flüssigkeit mit Salzsäure an dem weissen Niederschlag erkannt werden. In der salpetersauren Lösung der Schwefelmetalle unterscheidet und bestimmt man sie nach folgenden Versuchen:

eine Probe mit Salzsäure vermischt, zeigt bei einem weissen in vielem Wasser unlöslichen Niederschlag Silberoxyd an;

eine andere Probe, mit schwefelsaurem Kali einen weissen Niederschlag gebend, bestimmt die Gegenwart von Bleioxyd;

eine dritte Probe, die schon beim Verdünnen mit Wasser weiss gefällt wird, giebt die Gegenwart von Wismuthoxyd kund;

eine vierte Probe, welche mit wenig Ammoniak einen blauen Niederschlag, mit mehr Ammoniak aber eine lasurblaue vollkommene Lösung giebt, ist der Beweis für das Vorhandensein von Kupferoxyd.

β. Die von dem durch Schwefelwasserstoffgas unter 1. α. gebildeten Niederschlag erhaltene Flüssigkeit wird fürerst durch Verdampfen eines Theiles und Glühen des Rückstandes auf feuerbeständige Stoffe geprüft; sind diese vorhanden, so wird die übrige Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und dann so lange mit Schwefelammonium vermischt, als dieses in der hellgewordenen Flüssigkeit einen Niederschlag erzeugt. Der Niederschlag kann bestehen aus den Schwefelmetallen von

Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan und aus Thonerdehydrat.

Um das eine oder andere oder alle nachzuweisen, wird der Niederschlag nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser in verdünnter Salzsäure digerirt und, wenn diese nicht gänzlich lösend wirken sollte — wodurch schon Kobalt- oder Nickelsulphür angedeutet wird — unter Zusatz von etwas Salpetersäure erhitzt, wodurch sämmtliche gefällte Stoffe wieder gelöst werden müssen. Zur Erkennung und Unterscheidung derselben werden folgende Versuche angestellt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0851-8

Die salpetersaure Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak vermischt; bleibt hierbei ein braunrother Niederschlag, so ist auf Eisenoxyd zu folgern. Er wird mit Kalilauge digerirt, welche das Eisenoxyd ungelöst lässt, dagegen Thonerde aufnimmt, deren Gegenwart dadurch erkannt wird, dass die alkalische Lösung bei Zusatz von Salmiak einen weissen Niederschlag giebt.

Um zu erforschen, ob das Eisen in der ursprünglichen Lösung als Oxydul oder Oxyd enthalten ist, vermischt man eine Probe desselben mit Goldchlorid, durch welches nur bei Gegenwart von Eisenoxydul ein braunrother Niederschlag gebildet wird.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch überschüssiges Ammoniak das Eisenoxyd und die Thonerde gefällt worden ist, hat eine blaue Farbe, wenn sie Nickel- oder Kobaltoxydul enthält; das erstere, das Nickeloxydul, wird in ihr dadurch erkannt, dass Kalilauge darin einen rein äpfelgrünen Niederschlag verursacht. Hat dieser Niederschlag eine andere Farbe und bräunt er sich beim Stehen an der Luft, so kann auf Manganoxydul gefolgert und dieses dadurch constatirt werden, dass der trockne Niederschlag beim Einschmelzen mit Borax vor dem Löthrohr in der äusseren Flamme ein amethystrothes, in der inneren Flamme farblos, in der äusseren aber wieder amethystroth werdendes Glas giebt. In demselben Niederschlag lässt sich auch Zinkoxyd dadurch nachweisen, dass man ihn mit Soda vermengt, in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt, wodurch bei Anwesenheit von jenem ein weisser Rauch und Beschlag entsteht; oder man befeuchtet den Niederschlag mit salpetersaurem Kobaltoxydul und erhitzt das Gemenge, wobei es bei Gegenwart von Zinkoxyd eine grüne Farbe erhält.

In der ammoniakalischen Lösung über dem gefällten Eisenoxyd- und Thonerdehydrat lässt sich das Kobaltoxydul nur dann mit Bestimmtheit nachweisen, wenn kein anderer Körper vorhanden ist. Da dieses gewöhnlich nicht der Fall ist, so ermittelt man sein Vorhandensein in dem ursprünglich trocknen oder durch Verdampfen trocken erhaltenen Körper durch Einschmelzen mit Phosphorsalz oder Borax vor dem Löthrohr an der Bildung eines blau gefärbten Glases.

γ. Die unter 1. β. von dem durch Schwefelammonium gebildeten Niederschlag abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederum in einer kleinen Quantität eingedampft und durch Glühen des Rückstandes auf einen feuerbeständigen Körper geprüft. Ist dieser vorhanden, so wird die übrige Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt (wobei sich aus einem etwaigen Ueberschuss von Schwefelammonium aus der vorhergegangenen Fällung Schwefel abscheiden kann, der zu entfernen ist) und das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak vermischt und bis zum Sieden längere Zeit erhitzt. Hierdurch werden als kohlensaure Salze

Magnesia, Baryt, Strontian und Kalk

gefällt, die nun weiter dadurch ermittelt werden, dass man sie in Salzsäure löst und mit der Lösung folgende Versuche anstellt.

Eine Probe wird mit schwefelsaurem Kali vermischt; entsteht dadurch keine Fällung, so ist Magnesia anzunehmen und deren Gegenwart dadurch nachzuweisen, dass man eine andere Probe mit phosphorsaurem Natron vermischt, welches einen krystallinischen Niederschlag bilden muss.

Eine andere sehr mit Wasser verdünnte Probe wird mit Schwefelsäure geprüft; entsteht dadurch kein Niederschlag und ist auch keine Magnesia aufgefunden worden, so ist Kalk vorhanden, der noch

durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak constatirt wird. Entsteht jedoch durch Schwefelsäure selbst in der verdünnten salzsauren Lösung ein Niederschlag, so ist Baryt oder Strontian vorhanden. Um diese festzustellen, wird eine dritte Probe der salzsauren Auflösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt, wodurch bei einem entstehenden Niederschlag Baryt nachgewiesen wird; giebt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit nun mit schwefelsaurem Kali einen Niederschlag, so ist die Gegenwart von Strontian dargethan.

δ. Die Flüssigkeit von 1. γ. wird nochmals zum geringen Theil auf feuerbeständige Körper geprüft und — wenn diese vorhanden sind — vollständig eingedampft und der Rückstand geprüft. Er kann bestehen aus

Kali und Natron und einem Rückhalt von Magnesia,

da letztere, wenn das Kochen mit kohlensaurem Ammoniak nicht lange genug fortgesetzt worden ist, nicht vollständig gefällt wird. Zur genauen Ermittlung dieser Körper wird der geglühte Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung folgenden Versuchen unterworfen.

Eine Probe wird mit Platinchlorid vermischt, das bei Gegenwart von Kali einen gelben, in vielem Wasser auflöslichen Niederschlag hervorbringt.

Eine andere Probe wird mit antimonsaurem Kali auf Natron geprüft, indem ein krystallinischer Niederschlag entsteht.

Eine dritte Probe wird mit phosphorsaurem Natron vermischt, das bei Gegenwart von Magnesia ebenfalls einen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

ε. Die Gegenwart von Ammoniak in gemischten Körpern oder deren Lösung muss von vornherein, ehe noch andere Körper ermittelt worden sind, dargethan werden, und zwar dadurch, dass man den Körper oder die Lösung mit concentrirter Aetzlauge vermischt, wodurch der bekannte Geruch und bei Annäherung von Salzsäure ein weisser Dampf auftritt.

b. Ermittlung der Säuren oder aciden Radicale.

α. Eine Probe der Lösung wird mit Salzsäure vermischt, wodurch, wenn Schwefel als ein Schwefelmetall vorhanden ist, der Geruch nach faulen Eiern auftritt.

β. Eine andere Probe der Lösung wird im neutralen Zustand mit salpersaurem Baryt vermischt; entsteht dadurch ein Niederschlag, so besteht er aus einem Sauerstoffsalz oder Haloidsalz von

Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure oder Fluor

oder aus Gemischen derselben, die durch folgende Versuche ermittelt werden.

Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen; findet eine vollständige Lösung unter Aufbrausen statt, so ist Kohlensäure vorhanden, womit aber mit Ausnahme der Schwefelsäure, noch nicht die Abwesenheit der übrigen Säuren und des Fluors constatirt ist. Findet durch Salpetersäure gar keine Lösung statt, was man in der Flüssigkeit durch Neutralisiren mit Kali erkennt, indem dieses dann auch Nichts niederschlägt, so ist nur Schwefelsäure vorhanden; eine theilweise Löslichkeit ohne Aufbrausen deutet auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure oder Fluor.

Die Arsensäure wird in dieser salpetersauren Lösung durch Kochen mit mächtigem Schwefelwasserstoffwasser an dem entstehenden gelben Niederschlag, aber auch schon von vornherein durch Behandlung im Marsh'schen Apparat nachgewiesen. In der von dem vollständig ausgefällten Arsen getrennten Flüssigkeit oder, bei Abwesenheit von Arsen, in dem ursprünglichen Körper wird (nach dem Eindampfen) durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Einwirken der Dämpfe auf eine mit Wachs überzogene und radirte Glasplatte

das Fluor an dem Anätzen der blossgelegten Glasstellen erkannt. Das Gemenge aus dem ursprünglichen Körper oder der eingedampften salpetersauren Lösung des Barytniederschlages mit der Schwefelsäure wird dann vollständig eingedampft und ein Theil davon mit Weingeist angerührt und dieser abgebrannt; zeigt die Flamme eine grüne Färbung oder einen so gefärbten Saum, so ist Borsäure vorhanden. Der andere Theil dieser schwefelsauren Salzmasse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch etwas Salzsäure angesäuert und durch Chlorbaryum vollständig gefällt und das Filtrat mit Ammoniak genau neutralisirt, wobei die Gegenwart von Phosphorsäure durch einen Niederschlag kund gegeben wird. Diese kann auch dadurch ermittelt werden, dass die durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser vom Arsen befreite Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd auf einen entstehenden gelben Niederschlag geprüft wird. Ist keine Arsensäure und Borsäure und kein Fluor aufgefunden worden, so lässt sich die Phosphorsäure in der concentrirten Flüssigkeit dadurch nachweisen, dass der darin mit Chlorbaryum entstehende Niederschlag ohne Brausen in Salzsäure löslich ist und aus dieser salzsauren Lösung beim Sättigen mit Ammoniak wieder entsteht.

γ. Eine Probe der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt durch einen weissen, am Licht dunkel werdenden, leicht in Ammoniak, nicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag die Gegenwart von Chlor kund (Brom und Iod werden vor dem Löthrohr durch kupferhaltiges Phosphorsalz ermittelt).

δ. Der trockne Körper oder die eingetrocknete Lösung wird auf glühende Kohlen geworfen; entsteht hierbei ein Versprühen oder Verpuffen, so ist auf Salpetersäure zu folgern, die wie S. 837 angegeben, mittels Kupferfeile und Schwefelsäure oder mit schwefelsaurer Indiglösung constatirt wird.

Nachdem nun auf die angegebene Weise in einer Flüssigkeit verschiedene Basen oder metallische Grundlagen und verschiedene Säuren oder acide Radicale aufgefunden und die gefundenen Stoffe noch näher durch die Anstellung der charakteristischen Versuche geprüft worden, sind die gefundenen Basen mit den Säuren oder die metallischen Grundlagen mit den aciden Radicalen zu den Verbindungen zusammenzustellen, wie sie in den untersuchten Körpern enthalten sind. Hierzu gehört aber eine genaue Kenntniss der Verwandtschaftsverhältnisse zwischen den Basen und Säuren und zwischen den Metallen und aciden Radicalen, weshalb Anfänger in der chemischen Analyse und im chemischen Wissen am besten thun, nur die gefundenen Körper anzugeben.

Der geübte Chemiker stellt sich nach der Ermittlung der Bestandtheile eines Körpers den Gang der Analyse fest, den er zu einer genaueren quantitativen Bestimmung zu befolgen hat; für Anfänger muss derselbe durch Beispiele mit Körpern von bekannter Zusammensetzung angegeben werden. In Betreff einer quantitativen Untersuchungsweise, welche, da sie die Resultate nach den verbrauchten Raummengen der Reagentien berechnet, zum Unterschied von der gewöhnlichen oder Gewichtsanalyse die Raum- oder Maassanalyse, auch die Titriranalyse genannt wird, und die jetzt wegen ihrer Einfachheit eine mehr verbreitete Anwendung findet, sind die Principien derselben und die dabei in Anwendung kommenden Geräthschaften in näheren Betracht zu ziehen.

Das Princip dieser quantitativen Analyse ist Folgendes: Die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0854-5

Auflösung eines Reagens enthält in gleichen Räumen gleich viel desselben; sie bringt, zu der Lösung des zu prüfenden Körpers gesetzt, in derselben gewisse Veränderungen hervor, die eintreten, sobald die Reagenslösung in einem bestimmten Maass zugesetzt worden ist. So wie die gewisse Veränderung eingetreten oder beendigt ist, wird mit dem Zusatz der Reagenslösung aufgehört und das Maass des verbrauchten Theiles bestimmt und hieraus das Gewicht desjenigen Bestandtheiles der Flüssigkeit, welches die Veränderung durch die Reagenslösung erlitten hat, berechnet.

Die Erscheinungen, welche bei den Maassanalysen in Betracht zu ziehen sind, bestehen:

1) in der eintretenden Neutralisation bei Säuren oder Basen durch Zusatz basischer oder saurer Flüssigkeiten,

2) in Fällungen, welche durch die Reagenslösung in der zu prüfenden Flüssigkeit veranlasst werden, und

3) in Oxydationen und Reductionen, welche durch gewisse Reagentien an dem zu prüfenden Körper stattfinden,

und man hat demnach bei derartigen Analysen genau auf den Moment zu achten, wenn eine vollständige Neutralisation oder eine gänzliche Fällung oder eine vollständige Oxydation oder eine vollständige Reduction eingetreten ist, wofür die Merkmale bei jedem einzelnen Fall bestimmt sind.

Ausser der genauen Beachtung dieser Momente ist die Aufmerksamkeit des Analytikers noch auf 2 Punkte zu richten.

1) Ein genaues Abwiegen des gehörig trocknen Reagens und Auflösen desselben in einer Quantität reinen Wassers, so dass die Lösung, welche die Normalflüssigkeit, Probe- oder Titreflüssigkeit heisst, bei einer bestimmten normalen Temperatur ein gewisses Volumen misst. Man hat hierzu also nicht allein eine genaue Wage mit feinen Gewichten, sondern auch Messgefässe nöthig, wozu mehrere Cylindergläser mit Ausguss und Gradeintheilung, welche den Inhalt in $^1/_{10}$ Kubikcentimetern angeben, und ein gut justirtes Litremaass dienen.

2) Genaue Geräthschaften, um für die Ausführung der Maassanalyse zu wissen, wie viel von der Titreflüssigkeit zur Hervorrufung der bestimmten Erscheinung in der zu prüfenden Flüssigkeit verwendet worden ist. Das gebräuchlichste Gefäss dazu ist die sog. Bürette; diese besteht aus einer verschieden weiten und hohen cylinderartigen Glasröhre, welche am Boden zugeschmolzen und hier seitwärts mit einer an ihr bis fast an die Oeffnung steigenden und von da schnabelförmig gebogenen, an ihrer eigenen Oeffnung verengerten, etwa 2 Linien im Lichten haltenden Röhre versehen und in halbe, viertel oder zehntel Kubikcentimeter eingetheilt ist und 20 bis 40, für manche Fälle

selbst bis 100 Kubikcentimeter fasst. Da jedoch Büretten von letzterem Inhalt selten mit einem besonderen Ausgussrohr vorkommen, so wählt man für solche möglichst kalibrische Cylindergläser mit Fuss und setzt auf deren Oeffnung einen guten Kork, der in zwei Bohröffnungen Röhren enthält, von denen die eine bis zum Boden reicht und aussen in einem spitzen Winkel nach unten gebogen ist und in eine enge Spitze ausläuft, die andere aber nur eben bis unter den Kork langt und ausserhalb zuerst horizontal, dann rechtwinkelig abwärts und nochmals horizontal so gebogen ist, dass dieser Theil die Höhe der Spitze in der anderen Röhre hat.

Bei denjenigen Büretten, die mit einem angeschmolzenen Ausgussrohr versehen sind, muss man beim Füllen und Ablesen dahin operiren, dass das Niveau in der engen Röhre, welche mitunter ganz gefüllt bleibt, so viel als möglich dem der weiteren Röhre genähert wird. Bei den grösseren zusammengesetzten Büretten zieht man die Titreflüssigkeit, sobald sie nicht mehr abfliessen soll, durch Ansaugen an der dreimal gebogenen Röhre zurück und hebt die andere Röhre über die Flüssigkeit herauf, worauf man die verbrauchte Quantität abliest.

Ein anderes sehr wichtiges Messinstrument bei derartigen Analysen ist die Pipette, welche aus einer glatten oder auch am unteren Theil kugel- oder birnförmig erweiterten Gasröhre mit verengerter Spitze und ebenem Oeffnungsrand besteht und mit einer den Inhalt bis dahin bezeichnenden Marke versehen ist. Sie dient dazu, gewisse Maasse von Flüssigkeit auszuheben und nach einem anderen Gefäss zu transportiren.

Allgemeine Regeln bei der Anstellung chemischer Untersuchungen.

Bei der Anstellung chemischer Untersuchungen (und anderer Arbeiten) sind folgende Angaben zu berücksichtigen, wenn genaue zuverlässige Resultate erzielt werden sollen.

1) Die Reinheit der Reagentien, sie mögen Fällungs- oder Lösungsmittel sein, ist schon von vornherein in dieser Abtheilung als ein Haupterforderniss aufgestellt worden und hier nur noch zu bemerken, dass in allen Fällen, wo Wasser als Lösungsmittel oder zum Auswaschen angewendet wird, selbst wenn bei den späteren Angaben dieses nicht besonders hervorgehoben worden ist, das vollkommen reine destillirte Wasser angewendet werden muss.

2) Die Quantität des zu untersuchenden Körpers darf nicht zu gross sein und nur 50 bis höchstens 100 Gran desselben im

festen Zustand verwendet werden, weil grössere Quantitäten, ganz abgesehen von dem Aufwand an Reagentien, in Folge des Auswaschens der Niederschläge eine weit längere Zeit in Anspruch nehmen, ohne genauere Resultate zu gewähren. Flüssigkeiten, die nach der Quantität ihrer bereits vorhandenen festen Stoffe untersucht werden sollen, kommen je nach der Menge derselben in grösseren Massen in Anwendung und für die Bestimmung eines Körpers, der in einem festen Material nur in äusserst geringer Menge vorkommt, wird eine verhältnissmässig grössere Quantität des letzteren, aber eben nur für die Einzelbestimmung jenes Körpers in Arbeit genommen.

3) Die Art der Zertheilung des Körpers richtet sich nach der Art, in welcher er sich für die Untersuchung schicklich machen lässt. Diejenigen Körper, die sich in Wasser lösen und die meisten derjenigen, die durch Säuren zu lösen sind, brauchen nur grobpulverig zu sein, jedoch beschleunigt eine feine Zertheilung ihre Lösung ungemein. Diejenigen Körper aber, die nur durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien oder salpetersaurem Baryt in einen lösbaren Zustand übergeführt werden können, müssen in den feinsten Staub verwandelt werden und hierzu darf weder Zeit noch Mühe gespart werden, weil sich dieselben bei sonst gehörig ausgeführter Arbeit durch das Gelingen des Versuches mehr als ausgleichen und eine zweite neue Arbeit unnöthig machen.

4) Der Trockenheitszustand der in Untersuchung genommenen Körper und der daraus abgeschiedenen Stoffe, welcher in der Regel bei 100° angenommen wird, d. h. der Körper wird seiner Quantität nach nur dann bestimmt, wenn er längere Zeit dem Siedpunkt des Wassers (auf einer Porzellanschale im kochenden Dampfbad) keinen weiteren Gewichtsverlust erleidet. Nur bei denjenigen Körpern, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten oder nach ihrer Abscheidung kein solches enthalten sollen, wird zur Entfernung des hygroscopischen oder hydratischen Wassers eine höhere Temperatur angewendet, wobei man aber bei den abgeschiedenen Stoffen dahin zu achten hat, dass sie durch entweichenden Wasserdampf Staubtheilchen verlieren können, also in geringeren Massen resultiren würden, wenn gleich von vornherein eine zu starke Erhitzung statt fände; diese ist vielmehr nur sehr stetig bis zu dem Punkt zu steigern, wo alles Wasser ausgetrieben ist. Diejenigen wasserfreien Körper, welche bei hoher Temperatur Sauerstoff abgeben oder beim Zutritt der Luft Sauerstoff aufnehmen würden, dürfen für das Trocknen nicht bis zu diesem Punkt erhitzt werden. Mit den Verhältnissen des Austrocknens fällt

5) die Art des Wägens zusammen. Für Uebungsarbeiten

der quantitativen Analyse ist es hinreichend, eine Wage zu gebrauchen, die bei einer Belastung von 200 bis 500 Gran noch wenigstens für $^1/_{20}$ Gran einen Ausschlag giebt. Auch eine derartige Wage muss unter einem dichten Glaskasten stehen, damit ihre Stahltheile nicht durch Einfluss saurer Dämpfe corridirt und weniger empfindlich werden. Nach jedesmaligem Gebrauch ist die Wage wieder in Ruhe zu setzen, d. h. der Hebel, an welchem dieselbe aufgehängt ist, so weit niederzulassen, dass die Schalen auf der Unterlage ruhen. Ein längeres einseitiges Belasten ohne Stützpunkt ist durchaus unzulässig, weil dadurch der Schwerpunkt der Wage und somit deren Genauigkeit am meisten leidet. Die Gewichte für diese Wage müssen so genau gearbeitet sein, dass sie unter einander entsprechen, d. h. ein 100 Gran Stück zum Beispiel darf nicht schwerer oder leichter sein, als die kleineren Gewichtstücke bis zu 100 Gran zusammen u. s. w. — Beim Abwiegen selbst bringt man die Körper auf ein abtarirtes Uhrglas oder eine leichte Porzellanschale, welche für das Wasserbad passend ist, um hierauf in ihr die Körper auszutrocknen. Körper, die zu glühen sind, werden in dem abtarirten Glühgefäss gewogen. Das Gewicht der Körper wird nicht eher als richtig angenommen, bis dieselben nach dem wiederholten Aufsetzen ins Dampfbad (und Abtrocknen der äusseren Fläche des Gefässes, in welchem der Körper befindlich ist) oder nach wiederholtem Glühen ein gleiches Gewicht behalten, wobei noch zu beachten ist, dass die Glühgefässe stets äusserlich frei von Russ sind. Die Gefässe mit den erhitzten Körpern dürfen nicht heiss, noch weniger glühend, auf die Wagschale gesetzt werden, weil theils die an ihnen aufströmende Wärme einen Einfluss auf das Gesammtgewicht ausübt, theils aber und besonders durch die aufsteigende Wärme der betroffene Theil des Wagbalkens ausgedehnt und dadurch ein grösseres Gewicht gefunden wird. Nur mässig warm noch sind die Körper dem Gewicht nach zu bestimmen.

6) Die Behandlung der Niederschläge erfordert viel Aufmerksamkeit, wenn Zeit erspart und ein genaues Resultat erzielt werden soll. In keinem Fall darf man die gebildeten Niederschläge sofort nach ihrer Bildung von der Flüssigkeit durch Filtriren zu trennen suchen, weil sie sich dann an das Papier so fest anlegen, dass das Filtriren sehr verlangsamt, wenn nicht gar ganz unmöglich gemacht wird. Man lässt vielmehr die trübe Flüssigkeit in dem bedeckten, in manchen Fällen sogar dicht verschlossenen Gefäss so lange stehen, bis sie sich vollkommen abgesetzt hat. Mitunter will sich die Flüssigkeit gar nicht oder nur unvollständig klären; in solchen Fällen hilft man entweder durch Erhitzen des trüben Gemisches und Erkalten in der Ruhe oder durch eine

zitternde Bewegung des Gefässes, indem man dasselbe auf der Tischplatte hin und her so dreht, dass es sich fibrirend bewegt oder auch an seinem Rand mit dem Geigenbogen auf und niederzieht, bis ein Klang eintritt, der eine fibrirende Bewegung der Flüssigkeit zur Folge hat. Führen auch diese Operationen nicht zum Ziel, so versucht man es mit einem geringen Zusatz von pulverigem Salmiak oder Kochsalz, wenn diese Stoffe nicht auf den Gang der Untersuchung störend wirken; durch diese Stoffe wird nicht selten die Abscheidung geringer Quantitäten schwefelsauren Baryts allein ermöglicht. Hilft keiner dieser Wege und Mittel, so muss man die trübe Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäss so lange an einem mässig warmen Ort stehen lassen, bis mit der Zeit, oft erst nach Tagen oder Wochen, die Klärung stattgefunden hat. Die in dem einen oder anderen Fall hell gewordene Flüssigkeit wird nun durch vorsichtiges Neigen des Gefässes möglichst vollständig, aber durchaus ungetrübt von dem gebildeten Bodensatz abgegossen und dieser auf das mit derselben reinen Flüssigkeit, die als Lösungsmittel verwendet wurde, gleichmässig genässte Filter vollständig gebracht. Hat der Niederschlag sich theilweise festgesetzt und ist er nicht durch Spülen und Schwenken mit der Waschflüssigkeit ablösbar, so wird er mit der kurzgeschnittenen Fahne eines Federkieles abgerieben und diese selbst durch mehrmaliges Spülen von den anhängenden Theilen befreit. Ist der Niederschlag für den Gang der Untersuchung zu bestimmen, so wählt man ein glattes Filter, ist es hingegen Abfall, d. h. nicht zu bestimmen und nur das Filtrat weiter zu bearbeiten, ein mehrfaltiges Filter (vergl. S. 24), weil auf letzterem das Filtriren rascher von Statten geht. In jedem Fall muss der Niederschlag vollständig ausgewaschen und diese Operation ununterbrochen fortgesetzt werden, damit er nicht antrocknet, wodurch das Auswaschen sehr verlangsamt, zum Theil unmöglich gemacht wird. Muss das Auswaschen unterbrochen werden, so setzt man den Trichter mit dem Filter und bedeckt tief in die Flüssigkeit ein, die zum Auswaschen dient und verwendet dieselbe beim Wiederbeginn des Aussüssens als Waschflüssigkeit. Das Auswaschen selbst ist beendigt, wenn ein Tropfen des Filtrates auf einem Uhrglas an einen warmen Ort gestellt vollständig verdunstet. Ist der Inhalt des Filters der Gegenstand der Bestimmung, so ist es — abgesehen von dem unter 7 Gesagten — zweckmässig, jenen mittels der Spritzflasche schliesslich von der oberen Filterwand abzulösen und nach der Spitze zu treiben, wo er dann nach dem Trocknen sich leichter vollständig abnehmen lässt.

7) In Betracht der Papierfilter hat man solche aus einem Papier zu machen, das beim Verbrennen die geringste Quantität

Asche giebt, damit für solche Fälle, wo das Ablösen des Niederschlags nicht vollständig bewerkstelligt werden kann und derselbe erst nach dem Glühen bestimmt wird, möglichst wenig Asche ins Spiel kommt, deren Quantität zur Sicherstellung des Resultates auch dadurch bestimmt und von dem Gewicht des geglühten Niederschlags abgezogen werden kann, dass man ein dem zu verbrennenden Filter gleich grosses Stück desselben Filtrirpapiers für sich vollkommen einäschert und wiegt. Wird das Filter mit geglüht, so muss man zuvor seinen Inhalt möglichst ablösen und bei steigender Wärme erhitzen und zuletzt das Filter selbst auf den Tiegelinhalt geben und so lange weiter glühen, bis durchaus nichts Kohliges mehr bemerkbar ist. — Wenn hingegen das Trocknen der Niederschläge nur bei 100 bis 120° auszuführen ist, so bringt man den Niederschlag nebst dem Filter und ein diesem gleich grosses Stück desselben Bogens Filtrirpapiers auf den Trocknenraum und bei der Bestimmung des Gewichtes dieses letztere auf die Schale der Wage, wo das Gewicht aufgelegt wird, wo dann das Plus der Gewichtsmasse, welches zur Ausgleichung der anderen Schale, auf welcher das Filter mit dem Inhalt befindlich ist, das Gewicht des Inhaltes ausdrückt.

8) Die Art der Gefässe, die für qualitative und quantitative Untersuchung zu wählen sind, richtet sich nach der physischen und chemischen Natur des zu prüfenden Körpers und der Lösungsmittel. Zur Zerkleinerung wählt man je nach der geringeren oder grösseren Cohäsion Mörser von Glas, Porzellan, Stahl und Achat oder Chalcedon und zum Lösen Gefässe von Glas, welches an das Lösungsmittel weder Kieselerde noch eine Base abgiebt. Zum Eindampfen alkalischer Flüssigkeiten dürfen keine Porzellangefässe genommen werden, da deren Glasur Kieselerde abgeben würde und man muss desshalb, da auch Glasgefässe nicht gänzlich in der Wärme dem Einfluss der Alkalien widerstehen, solche von Silber oder Platin wählen. Auch die Glühgefässe müssen je nach der chemischen Natur des zu glühenden Körpers in Anwendung kommen; die meisten Salze und Oxyde lassen sich ohne Störung des Resultates in Tiegeln von Porzellan glühen, eben so das Aufschliessen der Körper durch Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali in solchen Gefässen vornehmen, während das mit kohlensauren Alkalien oder salpetersaurem Baryt in Platintiegeln ausgeführt werden muss.

9) Die zum Trocknen und Glühen nöthige Hitze wird durch verbrennende Holzkohlen in passenden Oefen oder durch die Weingeistflamme in den verschiedenartigen Lampenvorrichtungen erregt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0860-8
DFG

Beispiele analytischer Untersuchungen,
zum Theil mit Bezug auf gerichtlich-chemische Arbeiten.

Die Untersuchung des Wassers.

Alles in der Erdrinde enthaltene und daraus hervorquellende, zu Brunnen, Bächen und Flüssen, zu Sümpfen, Teichen und Seen zusammenfliessende Wasser, besonders aber das Meerwasser hat von den Bestandtheilen der Gebirgsmassen und Erdarten, über welche es sickert, fliesst oder steht, stets gewisse Stoffe gelöst, die zum Theil seine Verwendung für gewisse Zwecke verhindern, zum Theil aber auch ihm gewisse Heilkräfte ertheilen.

Als häufiger vorkommende Bestandtheile der verschiedenen Arten des Wassers hat man bis jetzt gefunden: Freie Kohlensäure, Stickstoffgas und Sauerstoffgas, kohlensaure und schwefelsaure Salze der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls und die Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium; als seltener Bestandtheile: Freien Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalimetalle, salpetersaure und phosphorsaure Salze der Alkalien, des Ammoniaks und der Thonerde, sowie Baryt- und Strontiansalze, Fluor-, Brom- und Iodmetalle, Kieselerde, Arsenigsäure, Mangan und gewisse saure organische Stoffe, die sog. Quellsäuren. Das Wasser bietet also ein Beispiel der Lösung der verschiedenartigsten Körper für die Anstellung qualitativer und quantitativer Untersuchungen dar.

1) Qualitative Ermittlung der Wasserbestandtheile.

Das in Untersuchung zu nehmende Wasser wird in eine entsprechende Anzahl von Probegläsern vertheilt und auf folgende Weise geprüft:

a. Mit Lackmustinctur; erleiden einige Tropfen derselben in das Probewasser gebracht, eine Farbenveränderung nach Roth, so ist eine freie Säure (oder ein sauer reagirendes Metallsalz) vorhanden.

b. Ebenfalls mit Lackmustinctur; wird durch einige Tropfen derselben in dem einige Zeit hindurch gekochten Probewasser keine Röthung veranlasst, so ist die bei a. hervorgebrachte Röthung durch das Vorhandensein von Kohlensäure oder einem sauren kohlensauren Salz bedingt; tritt jedoch auch in dem gekochten Probewasser eine Röthung ein, so ist eine freie Mineralsäure oder ein sauer reagirendes Metallsalz vorhanden.

c. Mit Kalkwasser; verursacht ein Tropfen desselben in dem Probewasser eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung, so ist ein neutrales kohlensaures Alkali vorhanden; verschwindet jedoch die Trübung wieder, so deutet dieses ein saures kohlensaures Alkali oder ein gleich zusammengesetztes Salz der Magnesia, der alkalischen Erden, der Magnesia oder des Eisenoxyduls an, und verschwindet die Trübung selbst nach vielen Tropfen zugesetzten Kalkwassers wieder, so kann man annehmen, dass ausser einem oder mehreren jener sauren kohlensauren Salze noch ungebundene Kohlensäure vorhanden ist.

d. Mit Chlorbaryum; verursacht dieses in dem Probewasser einen Niederschlag, der von Salpetersäure durchaus nicht gelöst wird, so ist

ein schwefelsaures Salz vorhanden; verschwindet hingegen der Niederschlag durch Salpetersäure gänzlich oder theilweise und ruhig, so deutet dieses auf die Gegenwart von phosphorsaurem Salz, bei der Lösung unter Aufbrausen aber auf die von kohlensaurem Alkali, womit natürlich die des phosphorsauren Salzes noch nicht ausgeschlossen ist.

e. Mit salpetersaurem Silberoxyd wird in dem Probewasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, durch einen weissen, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag die Gegenwart von einem Chlormetall, in der nicht angesäuerten Probe durch einen schwarzen die von Schwefelwasserstoff oder einem Schwefelalkalimetall und durch eine entstehende röthliche Färbung der Flüssigkeit die Anwesenheit einer organischen Materie dargethan.

f. Mit oxalsaurem Ammoniak giebt sich in dem Probewasser durch einen weissen Niederschlag die Gegenwart einer Verbindung des Kalks kund.

g. Mit basisch phosphorsaurem Ammoniak erkennt man in dem nach f vollständig vom Kalk befreiten und abfiltrirten Probewasser das Vorhandensein einer Verbindung der Magnesia an dem weissen Niederschlag.

h. Mit Galläpfeltinctur: wird durch diese in dem Probewasser eine bläuliche Färbung veranlasst, so zeigt diese irgend ein Eisenoxyd an; entsteht sie aber nicht wieder in einem längere Zeit gekochten Probewasser, so war sie durch kohlensaures Eisenoxydul, das in der Kohlensäure gelöst gewesen, bedingt.

Zur Ermittlung des Kalis, Natrons und Ammoniaks der Kieselerde und Salpetersäure und des Fluors in dem Probewasser wird eine grössere Quantität desselben, etwa 2 bis 4 Quart, in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne verdunstet.

i. Eine Quantität des Rückstandes wird mit Salzsäure befeuchtet und dann in vielem Wasser aufgelöst, wobei die Kieselerde, wenn sie vorhanden ist, als ungelöst zurückbleibt.

k. Eine andere Quantität wird in einem kleinen Bleigefäss, das mit einer mit Wachs überzogenen und bis auf den Grund darin radirten Glasplatte bedeckt wird, mit Schwefelsäure angerührt und sehr gelinde erwärmt, wobei die Gegenwart von Fluor durch das Anätzen der blossgelegten Glasstellen dargethan wird.

l. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes wird in wenig Wasser gelöst und auf eine Platte getröpfelt, auf welcher eine schwache Schicht schwefelsaurer Indiglösung über Wasserdampf erhitzt ist; eine Färbung der betröpfelten Stellen in Gelb zeigt Salpetersäure an.

m. Eine Quantität des trocknen Rückstandes in Wasser gelöst und mit Weinsäure vermischt, zeigt bei einem weissen Niederschlag Kali an.

n. Eine andere Quantität des trocknen Rückstandes in wenig Wasser gelöst und mit antimonsaurem Kali vermischt, zeigt bei einem entstehenden Niederschlag Natron an.

o. Eine andere Quantität des eingetrockneten Rückstandes oder zweckmässiger des nur stark concentrirten Probewassers in einer Retorte mit Kalilauge vermischt und erhitzt, zeigt in dem in einer angelegten und gut abgekühlten Vorlage befindlichen, in Weingeist gelösten Platinchlorid durch einen Niederschlag Ammoniak an.

p. Auch die Quellsäuren können in dem zur Trockne verdunsteten Probewasser dadurch nachgewiesen werden, dass man den Rückstand mit Kalilauge kocht, die klar abgegossene Lauge mit Essigsäure versetzt und dann essigsaures Kupferoxyd zumischt, durch welches die Quellsatzsäure braun, die Quellsäure aber grün niedergeschlagen wird.

Wenn das in Untersuchung genommene Wasser aus Gebirgen quillt, in

welchen Grubenbau getrieben wird, also ein Grubenwasser ist, so kann es Metallsalze und Arsenigsäure enthalten; man prüft dann ferner:

q. Mit Blutlaugensalz; das in dem Probewasser bei Gegenwart von Eisen einen blauen, bei Gegenwart von Kupfer einen röthlichen Niederschlag oder gleichgefärbte Trübungen veranlasst.

r. Mit Ammoniak; giebt dieses einen blauen, im Ueberschuss mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag, so ist Kupfer vorhanden; ist der Niederschlag weiss, so kann Zinkoxyd oder Thonerde vorhanden sein und diese sind dadurch zu unterscheiden, dass der Zinkoxydniederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak, der Thonerdeniederschlag aber in Kalilauge löslich ist; bei Gegenwart von Eisen oder Mangan entsteht durch Ammoniak ein weisslicher oder grünlicher und bald braun werdender oder sogleich ein brauner Niederschlag.

s. Im Marsh'schen Apparat (vergl. bei Arsenermittlung) wird Arsen in dem fast gänzlich eingedampften Probewasser ermittelt.

Sollen die luftförmigen Beimengungen des Wassers ermittelt werden, so muss man das Wasser an der Quelle in einem Kolben, der davon angefüllt wird, sammeln und diesen, nach Aufsetzen eines durchbohrten Korkes mit einer zweischenkelig gebogenen Glasröhre, so lange erhitzen, als noch durch das Kalkwasser, in welchen der äussere Schenkel der Gasleitungsröhre bis an den Boden des Gefässes befindlich ist, Luftblasen in die Höhe steigen. Wird das Kalkwasser getrübt, so ist freie Kohlensäure oder ein saures kohlensaures Salz vorhanden und verschwinden die Luftblasen darin gänzlich, so ist kein anderer luftförmiger Körper vorhanden. Steigen jedoch in dem Kalkwasser und besonders vom Anfang Luftblasen unabsorbirt in die Höhe, so sind andere Gasarten, gewöhnlich Stickstoffgas und Sauerstoffgas vorhanden. Man muss in diesem Fall die Vorrichtung dahin abändern, dass man auf den Kolben mit frischem Probewasser mittels eines Korkes eine S förmig gebogene Gasleitungsröhre setzt und das beim Erhitzen auftretende Gas nach einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestürzten Gefäss leitet. Ist die Luftaustreibung beendigt, so lässt man in dem umgestürzt bleibenden Gefäss ein Stück trocknen Aetzkalis aufsteigen, welches sich in dem mit übergegangenen Wasser löst und bei einiger Bewegung die vorhandene Kohlensäure absorbirt, aber das Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas zurücklässt, welches dann nach dem unten bei der Ermittlung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft angegebenen Verfahren weiter untersucht wird.

2) Quantitative Ermittlung der Bestandtheile des Wassers.

Nachdem auf die angegebene Weise die Bestandtheile des Wassers ihrer Qualität nach bestimmt worden sind, schreitet man zu der quantitativen Untersuchung, für die wir im Nachstehenden das Bild eines Wassers mit den verschiedenartigsten Bestandtheilen geben.

a. Eine grössere Quantität des Probewassers, wenigstens 10 Pfund, wird mit so viel Essigsäure vermischt, dass eine saure Reaction eintritt, und nach und nach in einer gegen einfallenden Staub geschützten Porzellanschale bis auf $^1/_{10}$ verdunstet, der Rückstand in ein geräumiges Glasgefäss gegeben, die Schale mit etwas essigsauren Wassers vollständig ausgespült und das Evaporat nebst dem Spülwasser so lange mit essigsaurem Baryt vermischt und zwar in kleinen Quantitäten, als in der hellgewordenen Flüssigkeit ein neuer Zusatz desselben noch eine Trübung veranlasst. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle Flüssigkeit abgegossen, der trübe Theil aber, um den Niederschlag dichter zu machen, bis zum Sieden erhitzt, auf ein genässtes Filter gebracht und hier mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen des Ablaufenden beim Verdunsten auf einem reinen Platinblech oder Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird dann mit

seinem Inhalt getrocknet und auf einer gewogenen Platinschale so lange geglüht, bis der Rückstand weiss geworden ist; er besteht aus schwefelsaurem Baryt, dessen Menge durch die Gewichtszunahme der Platinschale ermittelt wird: in 100 Theilen desselben sind 34,33 Theile Schwefelsäure enthalten.

b. Die Flüssigkeit und das Waschwasser von schwefelsaurem Baryt (in a.) wird gelinde erwärmt und so lange mit einer Lösung von essigsaurem Silberoxyd vermischt, als diese eine Trübung verursacht, dann das Gemische in einem bedeckten Gefäss an einem dunklen Ort der Ruhe überlassen, bis sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hat, hierauf die helle Flüssigkeit abgegossen und jener auf ein Filter gebracht, wo er wie zuvor mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Man löst ihn von dem Filter nach einem gewogenen Porzellantiegel ab, bedeckt ihn mit der Asche des verbrannten Filters und bringt den Tiegel zum Glühen; sein Inhalt ist Chlorsilber und 100 Theile desselben entsprechen 24,74 Theilen Chlors.

c. Die Flüssigkeit und das Waschwasser vom Chlorsilber wird zur Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure vermischt und das Filtrat und Waschwasser vom schwefelsauren Baryt zur Beseitigung des überschüssigen Silberoxydes bis zur vollständigen Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und dann der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit hell abgegossen und mit dem Waschwasser des auf ein Filter gebrachten Schwefelsilbers (welches dann ausser Arbeit kommt) so weit verdunstet, dass ohngefähr $^1/_{20}$ der zur Untersuchung genommenen Quantität Wassers übrig bleibt. Das sauer reagirende Evaporat wird nun vollständig durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der aus oxalsaurem Kalk bestehende Niederschlag nach dem Abgiessen der hellgewordenen Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet und in einer abgewogenen Platinschale bei nach und nach gesteigerter Erwärmung bis zum Glühen so lange erhitzt, bis er vollkommen weiss erscheint, dann aber der Abkühlung überlassen, mit etwas kohlensaurer Ammoniaklösung befeuchtet und wieder, aber schwächer erhitzt. Der Rückstand ist nun in kohlensauren Kalk verwandelt, der genau 56% reinen Kalks enthält.

d. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom oxalsauren Kalk (in c.) wird mit so viel Barytwasser vermischt, dass eine stark alkalische Reaction eintritt, dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand einige Zeit mit einer kleinen Quantität Wassers digerirt, hierauf auf ein Filter gebracht und der aus phosphorsauren Salzen des Baryts, der Magnesia und Thonerde bestehende unlösliche Theil vollständig mit Wasser ausgewaschen. Zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Basen und der Phosphorsäure ist der Filterinhalt folgenden Arbeiten zu unterwerfen:

α. Das ausgewaschene Gemenge wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure längere Zeit digerirt, dann mit Wasser vermischt, der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen und der aus schwefelsaurem Baryt bestehende und ausser Arbeit kommende Absatz auf einem Filter ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit kohlensaurem Kali übersättigt und eingedampft, das Salz in einer Platinschale geglüht und der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, der darin unlösliche Theil auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen (die Flüssigkeit aber nach β. weiter behandelt), dann auf dem Filter selbst mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und ausgewaschen und dieses saure Filtrat verdunstet und der Rückstand in einer gewogenen Platinschale geglüht, wobei wasserfreie schwefelsaure Magnesia hinterbleibt, welche genau $^1/_3$ reiner Magnesia enthält.

β. Die Flüssigkeit, welche in α. aus der basischen Salzmasse mit reinem Wasser erhalten wird, ist mit Salpetersäure beinahe zu sättigen

und (um die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure zu verwandeln) einige Zeit aufzukochen; nach dem Erkalten wird sie mit salpetersaurem Silberoxyd bis zur vollständigen Fällung vermischt, das Ganze der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus phosphorsaurem Silberoxyd, 34,15 Procent Phosphorsäure enthaltend.

γ. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser vom phosphorsaurem Silberoxyd wird bis zur sauren Reaction mit Salzsäure vermischt und erwärmt, hierauf das gebildete Chlorsilber auf einem Filter getrennt und abgewaschen, das gesammte Filtrat vom Chlorsilber aber mit überschüssigem Ammoniak vermischt, wodurch Thonerde hydratisch als eine weisse Gallerte gefällt wird; nach dem Auswaschen wird sie getrocknet, geglüht, gewogen und nach der gefundenen Quantität in Rechnung gebracht.

Gewöhnlich ist die Thonerde in so geringer Menge vorhanden, dass man zur quantitativen Bestimmung derselben eine weit grössere Quantität Wassers — 50 bis 100 Pfund und darüber — anfangs in einem blanken kupfernen Kessel, zuletzt in einer Porzellanschale bis auf einen geringen wässerigen Rückstand verdampfen muss, um wägbare Mengen von Thonerde abscheiden zu können. Dieser wässerige Rückstand wird mit überschüssiger Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, das Gemische filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt, der entstehende Niederschlag aber gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als reine Thonerde berechnet. Ueber die Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit vergl. unter h.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von den unlöslichen phosphorsauren Salzen (unter d.) wird mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit digerirt, der Niederschlag (aus schwefelsaurem Baryt bestehend) durch Filtriren beseitigt und ausgewaschen, das gesammte Filtrat in eine Retorte gegeben, diese in ein Chlorcalciumbad (Wasser mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Chlorcalciums) gesetzt und hier bis zur Trockne ihres Inhalts abdestillirt, das Destillat aber in einer gut abgekühlten, zum Theil mit Barytwasser angefüllten Vorlage aufgesammelt. Hierbei gehen die in a. zugesetzte freie und die in b. und c. aus den zugesetzten essigsauren Salzen abgeschiedene Essigsäure und die Salpetersäure des Probewassers selbst über und werden von dem Baryt gebunden. Das Gemische des Destillates mit dem Barytwasser muss nach beendigter Destillation noch alkalisch reagiren, gegentheils aber Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt werden; man verdampft es nach der Sättigung mit Essigsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist, welcher den essigsauren, aber nicht den salpetersauren Baryt löst, vollständig aus, löst das darin Unlösliche in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure; aus dem Gewicht des gewaschenen, getrockneten und geglühten schwefelsauren Baryts berechnet man die Menge der an den Baryt gebunden gewesenen Salpetersäure, indem 100 Theile schwefelsauren Baryts 46,35 Theilen wasserfreier Salpetersäure entsprechen.

f. Der Rückstand der Destillation von e. enthält nur noch die schwefelsauren Alkalien; man spült ihn mit wenig Wasser vollständig aus der Retorte und verdampft die Lösung in einer gewogenen Platinschale, die nach dem Eintrocknen des Inhalts geglüht wird; ihre Gewichtszunahme drückt die Menge des schwefelsauren Alkalis aus, das aber meist nicht oder wenigstens nicht gänzlich als diese Verbindung, sondern als ein anderes Sauerstoffsalz oder auch als ein Haloidsalz in dem Probewasser enthalten ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0865-6

Wenn das Alkali nur aus Natron besteht, so entsprechen 100 Theile des geglühten Salzes 43,66 Theilen wasserfreien Natrons. Das geglühte Salz muss jedoch auch auf Kali untersucht werden, was auf folgende Weise geschieht; es wird mit dem doppelten Gewicht Chlorbaryums und einigen Tropfen Wassers zusammengerieben, nach einiger Zeit das Gemenge mit Weingeist übergossen und auf einem Filter vollständig damit ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale durch Verdunsten concentrirt und das Evaporat mit einer weingeistigen Lösung des Platinchlorides gefällt (durch die Behandlung des schwefelsauren Alkalis mit Chlorbaryum wird nemlich schwefelsaurer Baryt und Chloralkalimetall gebildet und — wenn Kali vorhanden ist — Chlorkalium in Verbindung mit Platinchlorid niedergeschlagen). Das gefällte Doppelsalz wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und stark erhitzt, wobei reines Platin erhalten wird. 100 Theile desselben entsprechen 89,54 Th. schwefelsauren Kalis und die berechnete Menge des letzteren wird von der gefundenen Quantität des schwefelsauren Alkalis abgezogen (und der Rest als schwefelsaures Natron auf reines Natron berechnet); 100 Theile des berechneten schwefelsauren Kalis entsprechen aber 54,0 Th. reinen Kalis.

g. Für die Bestimmung des Ammoniaks, Mangans und Eisens wird eine besondere Quantität des Wassers bis auf $^1/_{20}$ seines Volumens verdampft, das Evaporat mit dem Spülwasser nach einer Retorte gespült, hier mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron vermischt und, nach Anlegung einer theilweise mit wässeriger Salzsäure, in welche der Retortenhals einmündet, angefüllten Vorlage vorsichtig der Destillation unterworfen, bis etwa die Hälfte übergegangen ist. Bei dieser Behandlung wird vorhandenes Ammoniaksalz zersetzt und als kohlensaures Ammoniak nach der Salzsäure in der Vorlage geführt, um hier in Salmiak überzugehen. Das saure Destillatgemische wird durch Verdampfen concentrirt und mit einer weingeistigen Platinchloridlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, wobei reines Platin hinterbleibt, das gewogen wird. 100 Theile desselben entsprechen 17,27 Theilen Ammoniaks oder vielmehr 18,28 Theilen Ammoniums in einem Haloidsalz oder 26,4 Theilen Ammoniumoxydes in einem Sauerstoffsalz.

α. Der Rückstand in der Retorte wird mit Salzsäure übersäuert, nach einer Porzellanschale mit Wasser gespült, bis auf $^1/_{40}$ des in Untersuchung genommenen Wassers eingedampft, das Evaporat mit einem Ueberschuss von Kalilauge vermischt, das Ganze auf ein Filter gebracht, mit destillirtem Wasser gehörig der Niederschlag ausgewaschen, dieser dann auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser nachgespült, das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand in etwas Wassers aufgenommen, die Lösung mit $^1/_4$ ihres Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt und bis zum Kochen erhitzt, worauf man das Ganze der Ruhe überlässt, die heisse helle Flüssigkeit abgiesst und den Eisenoxydniederschlag auf einem Filter mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet, an der Luft glüht und sein Gewicht bestimmt. 100 Theile erhaltenen Eisenoxydes entsprechen genau 90 Theilen Eisenoxyduls, als welches gewöhnlich das Eisen in einem Wasser und zwar in der Regel als saures kohlensaures Salz enthalten ist.

β. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird etwas concentrirt, nöthigen Falles genau durch Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium vermischt; ist Mangan vorhanden, so wird dieses als Schwefelmanganhydrat gefällt. Man

wäscht dasselbe, wenn seine Menge wägbar ist — denn gewöhnlich sind nur Spuren vorhanden — mit Wasser gehörig aus und erhitzt es bis zur Zersetzung mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag aus; nach dem Trocknen wird er an der Luft geglüht und gewogen; er ist nun Manganoxydoxydul und 100 Theile desselben entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

k. Wenn (nach d. γ. im Zusatz) bei der Bestimmung der Thonerde aus einer besonderen eingedampften Quantität des mit überschüssigem Kali verdampften Wassers eine dunkle Färbung eintritt, so kann man auf das Vorhandensein von Quellsäuren schliessen. Diese werden aus der von der Thonerde getrennten Flüssigkeit dadurch ermittelt, dass man letztere mit Kalilauge vermischt, durch Verdunsten concentrirt, dann etwas Essigsäure zusetzt und nun mit essigsaurem Kupferoxyd fällt; entsteht hierbei kein brauner, sondern ein grüner Niederschlag, so muss man noch so lange Essigsäure zusetzen, bis ein rein brauner Niederschlag entsteht, der nach Beendigung der Fällung auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wird. Das Filtrat davon wird dann mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und abermals mit essigsaurem Kupferoxyd vollständig gefällt; der nun entstehende Niederschlag ist grün und die Verbindung der Quellsäure, der braune dagegen die der Quellsatzsäure mit Kupferoxyd; jeder der ausgewaschenen Niederschläge wird stark getrocknet und gewogen, dann aber an der Luft geglüht und der Gewichtsverlust ermittelt, welcher die Menge der Quellsäuren angiebt.

i. Zur quantitativen Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure wird eine besondere Probe des (am sichersten für diesen Versuch unmittelbar an der Quelle geschöpften) Wassers in einem damit beinahe angefüllten Kolben von $1^1/_2$ bis 2 Quart Inhaltes gegeben und in dieses mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine zweischenkelig gebogene Gasleitungsröhre und ein langröhriger Trichter so eingesetzt, dass der Schenkel der ersteren nur eben unter den Kork, die Röhre des Trichters aber bis nahe am Boden des Kolbens langt. Der Kolben wird im Sandbad bis zum Sieden erhitzt, der äussere Schenkel der Röhre aber vom Anfang an in ein fast dicht verschlossenes Gemische von Kalkwasser und Ammoniak geführt, worin die Kohlensäure gebunden wird, und das Sieden $^1/_2$ Stunde hindurch unterhalten. Dann wechselt man das Gefäss, das das ammoniakalische Kalkwasser enthält, mit einem anderen, ein gleiches Gemische enthaltendes Gefäss, und giesst durch den Trichter ohngefähr $^1/_{100}$ von dem angewandten Wasser Salzsäure zu dem Kolbeninhalt, der nun weiter $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten wird. Der Inhalt der beiden Gefässe mit ammoniakalischem Wasser wird jeder für sich, aber auf gleiche Weise behandelt. Man prüft fürerst die überstehende helle Flüssigkeit, ob sie noch durch Kalkwasser gefällt wird und — wenn dieses der Fall ist — setzt von diesem so viel zu, dass die von Ammoniak gebundene Kohlensäure vollständig an den Kalk zu unlöslichem kohlensauren Kalk tritt. Ist die Fällung beendigt, so wird das Gefäss wohl verschlossen der Ruhe überlassen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat; sie wird dann abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (ist ein Theil desselben so fest mit den Glaswänden verbunden, dass er sich durch Umschwenken und Reiben mit der kurzbeschnittenen Fahne eines Federkiels nicht ablösen lässt, so giebt man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wassers in das Gefäss, wodurch er gelöst wird, fällt diese Lösung nebst dem Spülwasser mit der nöthigen Menge kohlensauren Natrons und bringt den einige Male mit reinem Wasser abgespülten Niederschlag zu dem ersten auf dem Filter), gehörig ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht; er besteht aus kohlensaurem Kalk, der 44 % Kohlensäure enthält. Ist bei dem Kochen des Probewassers für sich gar kein kohlensaurer Kalk aus dem ammoniakalischen Kalkwasser niedergeschlagen worden und doch ein solcher nach dem Zusatz der Salzsäure erzeugt worden, so ist nur

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0867-7

neutrales kohlensaures Alkali in dem Wasser enthalten, was jedoch äusserst selten der Fall ist. Beträgt die Menge des kohlensauren Kalkes aus beiden Kalkwassergemischen gleich viel, so sind saure kohlensaure Salze vorhanden und ist die Menge des durch die Dämpfe des für sich gekochten Wassers gefällten kohlensauren Kalks grösser, als die, welche nach dem Zusetzen der Salzsäure entstanden ist, so ist ausser sauren kohlensauren Salzen auch freie Kohlensäure vorhanden.

k. Für die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases (und eines Schwefelalkalimetalles) im Wasser werden ebenfalls zwei besondere Proben verwendet. Eine gewogene Menge Wassers wird mit schwefelsaurem Silberoxydammoniak (d. h. einer schwefelsauren Silberoxydlösung, die im Ueberschuss mit Ammoniak vermischt ist) gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der hellen Flüssigkeit auf ein trocken gewogenes Filter gebracht und hier fürerst mit Ammoniak, dann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Theile des erhaltenen Schwefelsilbers entsprechen 13,74 Theilen Schwefelwasserstoffes oder 12,9 Theilen Schwefels in irgend einem Schwefelmetall. Eine andere gleiche Quantität des Probewassers wird bei Abschluss der Luft $^1/_2$ Stunde hindurch gekocht und nach dem Erkalten ebenfalls mit schwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak vermischt; entsteht dadurch gar kein Niederschlag, so ist das im ersten Versuch erhaltene Schwefelsilber nur durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebildet worden. Bildet sich aber ebenfalls ein Niederschlag, so ist er wie zuvor zu behandeln und sein Gewicht von dem im ersten Versuch erhaltenen abzuziehen. Was am Gewicht übrig bleibt, ist für freien Schwefelwasserstoff und die Gewichtsmenge des zuletzt erhaltenen Niederschlags auf an Metall gebundene Schwefel in Rechnung zu bringen.

l. Nachdem die Quantitäten der einzelnen Basen und Säuren oder aciden Bestandtheile nach den unter a bis k und den in den Zusätzen gemachten Angaben ermittelt, sie nach ihrer gegenseitigen Affinität zu Sauerstoff- und Haloidsalzen zusammengestellt und berechnet und die Gesammtmasse der Resultate durch Addition gefunden worden, schreitet man zur Controlle der Gesammtmasse dadurch, dass man eine Quantität Wassers für sich fürerst in einer Porzellanschale und zuletzt, nach dem gehörigen Abspülen der an der Schale festgesetzten Theile mit reinem Wasser, in einer abgewogenen Platinschale bis zur staubigen Trockne eindunstet und dann die Gewichtszunahme der Platinschale bestimmt. Das gefundene Gewicht muss nahe mit dem Gesammtgewicht der nach den Affinitäten geordneten Bestandtheile zusammentreffen und gewöhnlich etwas geringer sein, weil bei jenem Staub und Filterasche mit ins Spiel kommen. Die eingedampfte Salzmasse wird schliesslich zur Bestimmung der Kieselerde in der Platinschale selbst mit salzsaurem Wasser aufgerührt und nochmals zur staubigen Trockne verdunstet, dann mit Salzsäure durch und durch befeuchtet und hierauf in Wasser gelöst, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, hell abgegossen und die ungelöste Kieselerde auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Zusätze.

1) Manche Mineralwässer enthalten neben in Kohlensäure gelöstem Kalk auch kohlensauren Baryt und Strontian. Um diese zu ermitteln und zu bestimmen, kocht man eine Portion des Probewassers längere Zeit für sich, wobei jene durch das Entweichen der Kohlensäure unlöslich werden; der Absatz wird auf ein Filter gespült und ausgewaschen, getrocknet, schwach erhitzt, gewogen und in wässeriger Salpetersäure gelöst, das Filtrat zur staubigen Trockne verdunstet und der Rückstand vollständig mit Weingeist ausgezogen, der nur den salpetersauren Kalk löst; der ungelöste Theil wird in Wasser gelöst, durch

kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen; was nun an dem Gewicht des obigen Absatzes fehlt, ist als kohlensaurer Kalk in Rechnung zu bringen. Das etwaige Gemenge von kohlensaurem Strontian und Baryt wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure vom Baryt befreit und nach der Entfernung und Auswaschung des Niederschlags das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei der Strontian resultirt; das Gewicht des kohlensauren Strontians nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen von dem des Gemenges abgezogen, giebt das des kohlensauren Baryts an.

2) In einigen Mineralwässern kommen geringe Quantitäten Lithions vor, das bei der quantitativen Untersuchung in f. mit auftritt und aus dem schwefelsauren Alkaligemische durch Weingeist getrennt werden kann, indem nur das schwefelsaure Lithion, aber nicht das schwefelsaure Kali oder Natron in Weingeist löslich ist. Man zerreibt das geglühte und gewogene schwefelsaure Alkaligemische, digerirt es einige Zeit mit Weingeist und wäscht es damit vollständig auf einem Filter aus, worauf das Unlösliche getrocknet, geglüht und gewogen wird; sein Gewichtsverlust drückt die Menge des gelösten schwefelsauren Lithions aus, welches 27,27 Procent reinen Lithions enthält. Zur Controlle wird auch der weingeistige Auszug verdunstet, des Rückstand geglüht und gewogen.

3) In den salinischen Wässern finden sich in der Regel neben Chlor geringe Mengen von Brom und Iod. Zur Bestimmung derselben wird eine grössere Quantität des Wassers so weit verdunstet, dass beim Erkalten eine Krystallisation eintritt. Die dabei bleibende Mutterlauge wird abgegossen und das Krystallisirte mit Wasser abgespült, die Mutterlauge und das Spülwasser aber nochmals concentrirt, um möglicher Weise eine neue Krystallisation zu beseitigen, die letzte Mutterlauge nebst dem Spülwasser aber lange Zeit hindurch mit Chlorgas behandelt, wodurch die Brom- und Iodmetalle zersetzt werden. Hierauf wird das Gemische mit Aether einige Male geschüttelt und die ätherische Schicht so oft abgelassen, bis frischer Aether keine Färbung mehr erleidet. Die gesammte ätherische Flüssigkeit wird mit soviel Kalilauge vermischt und geschüttelt, dass jene vollkommen farblos erscheint, worauf sie beseitigt, die alkalische Flüssigkeit aber eingedampft und der Rückstand bei Abschluss der Luft stark geglüht wird. Das zurückbleibende Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag fürerst mit reinem Wasser ausgesüsst und dann mit Ammoniak digerirt, hierauf auf einem Filter mit Ammoniak vollständig ausgewaschen und scharf getrocknet; er besteht aus Iodsilber, das 54 % Iod enthält. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure schwach übersättigt, wodurch bei Gegenwart von Bromsilber dieses wieder gefällt, mit reinem Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet wird; es enthält 42,6 % Brom.

4) Ueber die Ermittlung des Arsens in Wasser wird auf diesen Artikel selbst verwiesen und es ist hier nur noch die des Kupfers und Zinks, die neben Eisenoxydul und Thonerde, für die die quantitative Bestimmung schon im Vorhergehenden sub d und g angegeben, in manchen Grubenwässern vorkommen zu beschreiben. Eine bestimmte, nöthigen Falles durch Verdampfen concentrirte Quantität des Wassers wird mit etwas Salzsäure vermischt und so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis das Wasser kräftig danach riecht. Man überlässt nun das Ganze der Ruhe, giesst die helle Flüssigkeit ab, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn mit ausgekochtem reinem Wasser aus, löst ihn dann in der nöthigen Menge Salpetersäure, fällt die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge, erhitzt den entstehenden Niederschlag mit der Flüssigkeit bis zum Sieden und bis er vollkommen schwarz geworden ist, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn bei Zutritt der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0869-2

Luft, wobei Kupferoxyd hinterbleibt, das gewogen und als solches in Rechnung gebracht wird. Die von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei Thonerdehydrat und Schwefelzinkhydrat (nebst geschwefeltem Mangan und Eisen) niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen und dann durch Erwärmen in Salzsäure gelöst, die Lösung aber mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der Niederschlag (von Eisen, Mangan und Thonerde) anfangs mit Ammoniak, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat von dem Niederschlag aber mit Salzsäure neutralisirt, bis zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei kohlensaures Zinkoxydhydrat gefällt wird; man bringt es auf ein Filter, worauf es ausgewaschen und getrocknet, dann aber geglüht und gewogen wird; hierbei bleibt Zinkoxyd zurück, das als solches in Rechnung kommt. Das Gemenge von Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans, das man bei der Isolirung des Zinks erhält, kann schliesslich noch nach den oben gegebenen Regeln geschieden und jeder einzelne Theil bestimmt werden.

Die Untersuchung der Aschenarten.

Alle Pflanzenkörper und die vorweltlichen Ueberreste derselben, die Braunkohlen und Steinkohlen, hinterlassen beim Verbrennen unter hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft diejenigen Mineralstoffe, die während des Vegetationsprocesses der lebenden Pflanzen aus dem Boden aufgesaugt worden sind oder die sich aus der umgebenden Erdart den Lagern von Braunkohlen und Steinkohlen (auch von Torf) den pflanzlichen Ueberresten beigemischt haben. In der Asche der Pflanzen selbst sind aber stets verschiedene Alkalisalze enthalten, die in den übrigen Aschenarten fehlen. Die weiteren Bestandtheile der Aschenarten sind aber derartig, dass sie nur in verschiedenen Flüssigkeiten löslich und dadurch scheidbar sind, wesshalb die Untersuchungen derselben Beispiele für die mannichfaltigste Behandlungsweise bei analytischen Arbeiten sind.

Die Ermittlung der feuerbeständigen Theile in den brennbaren Körpern muss der Untersuchung der Aschen selbst in der Regel vorangehen. Man erhitzt die lufttrocknen Pflanzentheile, die Braunkohle u. s. w. auf einem flachen Teller bei 120° so lange, bis sie nichts mehr am Gewicht verlieren; der Verlust besteht meist in Wasser, von dem bei solchen mit flüchtigen Bestandtheilen etwa 1 % für diese in Rechnung gebracht werden kann. Hierauf wird eine abgewogene Quantität — etwa 1000 Gran — der vollkommen ausgetrockneten Substanz auf einem blanken Eisenblech über freiem Kohlenfeuer unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange erhitzt, bis sich Alles in eine grauweisse Asche verwandelt hat. Ist die Substanz für sich zu schwierig oder nur in einer sehr hohen Temperatur einzuäschern, so begünstigt man die Verbrennung durch von Zeit zu Zeit stattfindendes Aufstreuen von reinem salpetersaurem Ammoniak, wobei man jedoch vorsichtig verfahren muss, damit nicht durch die auftretenden Gasarten Aschentheile weggerissen werden. Nach vollendeter Einäscherung wird der Rückstand gewogen und bei seiner quantitativen Untersuchung nach folgenden Regeln verfahren.

a. Die frisch dargestellte oder — bei gegebenem Material — die noch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0870-3
DFG

mals geglühte Asche wird mit der 10fachen Menge Wassers ¼ Stunde hindurch gekocht, dann das Ganze auf ein Filter gebracht und hier so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum getrübt wird, worauf man das Filter mit seinem Inhalt trocknet, glüht und dem Gewicht nach bestimmt.

α. Das gewonnene Filtrat von der Asche, dessen Bestandtheile aus einer anderen Probe bereits wie die des Wassers (s. S. 819 ff.) qualitativ erforscht worden sind, wird nebst dem Waschwasser bis zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Das gefundene Gewicht drückt die Menge der in Wasser löslichen Aschenbestandtheile aus und muss mit dem Gewichtsverlust, den die Asche selbst durch das Erschöpfen mit kochendem Wasser erlitten hat, übereinstimmen.

β. Da in den Pflanzenaschen vorzugsweise lösliche kohlensaure Salze in Betracht kommen und deren Werth bestimmen, so wird in der Hälfte oder in dem Viertheil der eingedampften und geglühten Salzmasse deren Kohlensäure in der Weise bestimmt, dass man diese Portion in Wasser gelöst von einer genau abgewogenen Menge wässeriger Salzsäure und zuletzt davon nur tropfenweise vollständig neutralisirt und dann die verbrauchte Menge Salzsäure dem Gewicht nach bestimmt. Dann wird genau dieselbe Quantität wässeriger Salzsäure abgewogen und sie, wie bereits S. 564 bei der Prüfung des Essigs angeführt ist oder später bei der Acetimetrie angegeben wird, mit einem hinreichend schweren abgewogenen Stück Marmors in Berührung gesetzt und — wenn keine weitere Gasentwicklung davon mehr bemerkbar ist — die Flüssigkeit abgegossen, das übrig gebliebene Marmorstück in reinem Wasser abgespült, scharf getrocknet und gewogen. 100 Theile an ihm stattgefundenen Verlustes drücken 44 Th. Kohlensäure aus, welche genau durch dieselbe Quantität Säure aus den eingedampften Aschenbestandtheilen entwickelt worden sind. — Oder man behandelt die eingedampfte Salzmasse ganz in der Weise, wie bei der Wasseruntersuchung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in den sauren kohlensauren Salzen S. 855 unter i angegeben worden ist, indem man die Lösung in einem Kolben giebt, auf den eine Trichterröhre und eine zweischenkelig gebogene Gasleitungsröhre mittels eines dichtschliessenden Korkes gesetzt ist, jenen im Sandbad erhitzt, durch das Trichterrohr die nöthige Menge Salzsäure nachlaufen lässt, das Gas in ammoniakalisches Kalkwasser leitet und den sich hier bildenden kohlensauren Kalk daraus bestimmt.

γ. Die andere Hälfte oder dreiviertel Portion des eingedunsteten und geglühten Salzes wird in der hinreichenden Menge reinen Wassers gelöst und nun in der Lösung die Schwefelsäure, das Chlor, die Alkalien, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w. nach den oben beim Wasser gegebenen Regeln ermittelt und bestimmt.

b. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil der Asche wird in einem hohen Cylinderglas mit der dreifachen Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und einer grösseren Quantität Wassers längere Zeit unter Umrühren digerirt, dann auf ein Filter gebracht und hier ausgewaschen, der Rückstand nach c (s. unten) und das Filtrat mit dem Waschwasser auf folgende Weise behandelt.

α. Die Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Gefäss mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak vermischt der Ruhe überlassen, bis sich derselbe vollkommen geklärt hat, dann von dem Bodensatz abgegossen, dieser — aus phosphorsaurem Kalk und Thonerde be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0871-9

stehend — auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen und das Filtrat nach β behandelt, der Inhalt des Filters aber mit Kalilauge digerirt und dann wieder ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, die alkalische Flüssigkeit dagegen durch Salzsäure neutralisirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Thonerde berechnet.

β. Die von dem Gemenge aus Thonerde und phosphorsaurem Kalk (in α) abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, nach dem Erkalten mit festem kohlensaurem Ammoniak vermengt, nochmals schwächer erhitzt, gewogen und als kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht, das Filtrat nebst dem Waschwasser von dem oxalsauren Kalk aber mit kohlensaurem Natron vermischt unter Aufkochen bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Magnesia berechnet.

c. Der in Salpetersäure unlösliche Theil von b wird in einem Platintiegel mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser zu einem Brei angerührt und bedeckt 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt, hierauf aber allmälig bis zum anfangenden Glühen erhitzt und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dabei hinterbleibt die mit dem Alkali verbunden gewesene Kieselerde, welche nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen wird.

α. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit $^1/_4$ des Volumens essigsaurer Kalilösung vermischt, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, auf ein Filter gebracht, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Eisenoxyd berechnet, die von diesem abfiltrirte essigsaure Mischung aber mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der ausgewaschene, getrocknete, geglühte und gewogene, aus Manganoxydul nun bestehende Niederschlag auf Mangenoxydul berechnet; 100 Theile von jenem entsprechen 93 Theilen Manganoxyduls.

β. Die von dem gefällten Eisen- und Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedunstet, geglüht und gewogen; der Rückstand ist schwefelsaures Alkali, das auf die bei der Untersuchung des Wassers unter f S. 854 angegebene Weise auf Kali und Natron weiter untersucht wird.

Bei der Untersuchung der Stein- und Braunkohlenaschen treten die im Wasser löslichen Bestandtheile sehr in Hintergrund, wesshalb die Analyse des wässerigen Auszuges weit einfacher ist; dieser Auszug besteht gewöhnlich nur aus schwefelsaurem Kalk und Eisenoxyd, wird jedoch wie Wasser näher qualitativ untersucht.

a. Zur Scheidung der genannten Bestandtheile der angegebenen Aschenarten wird diese mit kochendem Wasser vollständig erschöpft und das Filtrat, welches bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxyd sauer reagirt und durch Blutlaugensalz blau gefärbt wird, mit Chlorbaryum gefällt, wodurch

schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen $34^1/_3$ Procent Schwefelsäure anzeigt.

α. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure vom überflüssigen Baryt befreit und das Filtrat von diesem letzten Niederschlag mit Ammoniak gesättigt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei oxalsaurer Kalk resultirt, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen in kohlensauren Kalk mit 56% Kalk verwandelt wird.

β. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als Eisenoxyd berechnet.

Finden sich bei der qualitativen Untersuchung noch andere Bestandtheile in dem wässerigen Auszug, so werden die Quantitäten desselben nach denselben Regeln, wie sie für die Ermittlung der Bestandtheile des Wassers angegeben sind, bestimmt.

b. Der in Wasser unlösliche Theil der Braun- und Steinkohlenasche wird mit kohlensaurem Natron geschmolzen und dann weiter behandelt, wie für die Torfasche angegeben ist.

c. Zur Ermittlung des Kaligehaltes wird eine gewogene Quantität der Asche mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt, dann bis zur Verflüchtigung der überflüssigen Säure und bis zum Glühen erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit essigsaurem Baryt gefällt, die Flüssigkeit von dem Niederschlag durch Filtriren getrennt, dieser gehörig ausgewaschen, das gesammte Filtrat zur Trockne verdunstet und geglüht; hierbei hinterbleibt ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und Kali, das noch heiss gewogen, dann mit Wasser ausgezogen, der kohlensaure Baryt ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Die erhaltene Gewichtsdifferenz drückt die Menge des kohlensauren Kalis aus, das 67,8 Procent reinen Kalis enthält.

Bei der Torfasche treten die in Wasser löslichen Bestandtheile so in den Hintergrund, dass sie gewöhnlich für sich gar nicht, sondern nur in Verbindung mit denen der unlöslichen Bestandtheile bestimmt werden, wobei nach folgenden Regeln verfahren wird.

a. Die Asche wird mit der dreifachen Menge entwässerten kohlensauren Natrons in einem Tiegel bis zum ruhigen Fluss geglüht, die Masse mit Wasser ausgekocht, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser gelöst, wobei die Kieselerde ungelöst bleibt, welche ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man weiter:

α. Sie wird nöthigen Falles mit Salzsäure angesäuert und die in der Mischung enthaltene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und die Schwefelsäure darin berechnet.

β. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt nebst dessen Waschwasser wird zur Verflüchtigung der freien Salzsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit einem Gemische von Chlorbaryum und Ammoniak gefällt und der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht; er besteht aus basisch phosphorsaurem Baryt, der 31,7 Procent Phosphorsäure enthält.

b. Der in Wasser unlösliche Theil der mit kohlensaurem Natron geschmolzenen Asche wird mit Salzsäure digerirt und bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Filtrat durch Vermischen mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0873-0

Ammoniak bis zur alkalischen Reaction von Eisenoxyd und Thonerde, die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak vom Kalk und das Filtrat von oxalsaurem Kalk durch Vermischen mit kohlensaurem Natron und Einkochen bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser von der Magnesia getrennt, die man auf die angegebene Weise (nach vorheriger weiterer Zerlegung) behandelt und bestimmt.

c. Der auch in Salzsäure unlösliche Theil der Torfasche, welche aus freier und an Alkali gebundener Kieselerde besteht, wird endlich mit Schwefelsäure und Wasser digerirt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, in Wasser gelöst und die unlösliche Kieselerde nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, die Flüssigkeit davon aber verdampft und geglüht, wobei schwefelsaures Alkali hinterbleibt, das auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron geprüft und darin nöthigen Falles zerlegt wird.

Die Untersuchung der Kalk- und Mergelarten.

Die hierher gehörenden Stein- und Erdarten enthalten eigentlich keine in Wasser löslichen Bestandtheile und sind theilweise oder gänzlich in Salzsäure löslich. Nur bei den Mergelarten hat man die Aufmerksamkeit auf in Wasser lösliche Theile zu richten, wesshalb und wegen der besonderen Natur einzelner Bestandtheile die chemische Untersuchung complicirter wird.

Bei den Kalksteinarten kommen in der Regel nur der Gehalt von kohlensaurem Kalk und Magnesia in Betracht, zu deren quantitativen Bestimmung auf folgende Weise verfahren wird, zu der unter b ff. noch die Regeln gegeben werden, die bei mehr zusammengesetzten Kalksteinen zur Ausführung der chemischen Untersuchung befolgt werden müssen.

a. Die abgewogene Quantität des zerriebenen Kalksteins wird in einem hohen Cylinderglas mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, bis sich bei weiterem Zusatz von Salpetersäure Nichts mehr löst, worauf die Flüssigkeit hell abgegossen und der Bodensatz auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet gewogen und als unlöslicher Theil berechnet wird.

α. Das Filtrat wird mit oxalsaurem Kalk gefällt und das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten, geglühten und nach dem Erkalten nochmals mit festem kohlensaurem Ammoniak schwächer erhitzten Niederschlages als kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht.

β. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit kohlensaurem Natron unter Aufkochen eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht, das Unlösliche mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; es besteht aus Magnesia, welche bei 100 Theilen 220 Theilen kohlensaurer Magnesia entspricht.

Haben sich bei der qualitativen Prüfung einer besonderen Lösung des Kalksteins in Salpetersäure noch andere basische Bestandtheile vorgefunden, die man in derselben Weise wie die Bestandtheile des Wassers ermittelt, so wird in Betracht der Bestimmung dieser Basen und des Kalks nebst der Magnesia derselbe Gang befolgt, wie er für die quantitative Untersuchung des Wassers angegeben ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0874-6

b. Ist der in Salpetersäure unlösliche Theil der Kalksteine bedeutend, beträgt er z. B. gegen und über 5 % und sollen die zu untersuchenden Kalksteine zu gewöhnlichem oder hydraulischem Kalk verwendet werden, so ist eine genaue Ermittlung der Bestandtheile des unlöslichen Theiles nothwendig und dieses geschieht auf die Weise, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kocht, die Abkochung mit Salzsäure schwach übersättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser aufnimmt, wodurch derjenige Theil von Kieselerde, welcher bei der Einwirkung der Salpetersäure abgeschieden wurde, gelöst und wieder abgeschieden wird.

c. Der mit kohlensaurer Natronlösung erschöpfte Theil des Kalksteinrückstandes wird mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser 24 Stunden hindurch in heissem Sand digerirt und dann bis zur Verjagung der überschüssigen Säure nach und nach bis zum Glühen erhitzt, worauf man den Rückstand in Wasser aufnimmt, wobei die an Basen gebunden gewesene Kieselerde zurückbleibt, die nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen wird. Sollte hierbei die Kieselerde noch nicht rein erscheinen, so wird sie nochmals mit Schwefelsäure behandelt oder der Kalksteinrückstand wird mit der 3- bis 4fachen Menge kohlensauren Natrons bis zum ruhigen Fluss erhitzt, die Masse in kochendem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure übersättigt, das Gemische zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand gleichmässig mit Salzsäure befeuchtet und dann im Wasser gelöst, wobei die Kieselerde zurückbleibt.

In der in dem einen oder andern Fall von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit können wiederum die gewöhnlicheren Basen, nemlich Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten sein; sie wird nach den oben angegebenen Regeln behandelt.

Die Untersuchung der Mergelarten verfällt in eine annähernde und in eine genaue Bestimmung der Bestandtheile.

Die annähernde Untersuchungsweise der Mergelarten besteht darin, dass man zu einer bestimmten Quantität Salpetersäure, deren Gehalt an wasserfreier Säure nach den späteren Angaben ermittelt worden ist, von einer abgewogenen Menge des gleichmässig und feingeriebenen Mergels in kleinen Portionen zusetzt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf das Gewicht des übrig gebliebenen Mergels ermittelt und nach dem Sättigungsvermögen der Salpetersäure die Menge des kohlensauren Kalks in der verbrauchten Quantität Mergels berechnet wird; sind z. B. zur Sättigung ein und derselben Quantität Salpetersäure 100 Th. Marmors oder 230 Th. Mergels erforderlich, so sind in letzterer Quantität nur 100 Th. kohensauren Kalkes enthalten oder der Mergel zeigt 43,5 % Gehalt an kohlensaurem Kalk. Nach der Sättigung der Säure mit Mergel wird die Flüssigkeit mit Wasser angerührt und nach einigem Stehen noch trüb abgegossen, worauf man noch einige Male den Bodensatz mit Wasser anrührt und die trübe Flüssigkeit abgiesst, bis er als reiner Sand erscheint; er wird dann getrocknet und gewogen, das, was nun nach Zurechnung des kohlensauren Kalks an der Totalsumme des Mergels fehlt, wird als Thon in Rechnung gebracht.

Bei der genauen Untersuchungsweise der Mergelarten will man Das, was bei der vorigen als Kalk, Sand und Thon gefunden, näher nach den Bestandtheilen ermitteln und verfährt dann auf folgende Weise.

a. Eine Quantität des gleichmässig gemengten und feingeriebenen Mergels wird zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, bis diese Abkochung nicht

mehr durch Chlorbaryum und durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird. Die filtrirte Abkochung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 60 procentigem Weingeist erschöpft, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, der getrocknet, geglüht und gewogen wird. 100 Theile des geglühten Rückstandes entsprechen 126,45 Theilen wasserhaltigen schwefelsauren Kalks.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Evaporates der wässerigen Abkochung des Mergels kann auch schwefelsaure Alkalien und Magnesia enthalten, welche dadurch ermittelt werden, dass man ihn mit Wasser auflöst und durch oxalsaures Ammoniak den Kalk, dann aus dem Filtrat durch Einkochen mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Trockne und Wiederlösen in Wasser die Magnesia und aus der von dieser erhaltenen Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes die schwefelsauren Alkalien abscheidet, welche letztere auf die beim Wasser unter f angegebene Weise auf Kali und Natron untersucht werden.

b. Die weingeistige Lösung von a enthält die Chlorkalimetalle (und salpetersauren Kalk); sie wird verdunstet, in Wasser aufgenommen, die Lösung mit essigsaurem Silberoxyd gefällt und aus der Gewichtsmenge des gewaschenen, getrockneten und geglühten Chlorsilbers die des Chlors berechnet, indem 100 Theile Chlorsilbers 24,74 Theile Chlors enthalten.

c. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser fürerst durch Salzsäure vom Silber befreit und das Filtrat davon verdunstet, geglüht und gewogen, der Rückstand in Weingeist gelöst und, wenn die Lösung dadurch fällbar ist, mit Chlorplatin niedergeschlagen, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist abgewaschen, getrocknet, geglüht und mit Wasser ausgelaugt, die Lösung aber eingedampft, geglüht nnd gewogen; hierbei hinterbleibt Chlorkalium, dessen Gewicht von der eingedampften und geglühten Masse abgewogen, der etwaige Rest aber als Chlornatrium in Rechnung gebracht wird.

d. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Mergels (von a) wird mit Wasser angerührt und nach einiger Ruhe die trübe Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz noch so oft mit Wasser angerührt und abgegossen, bis er als reiner Sand erscheint. Dieser selbst wird noch mit so viel verdünnter Salpetersäure übergossen und damit digerirt, dass die Flüssigkeit sauer bleibt, worauf man dieselbe auf den inzwischen vollständig abgesetzten und von der hellen Flüssigkeit durch Abgiessen getrennten abgeschlemmten Mergel giesst, den Sand auswäscht, scharf trocknet und dem Gewicht nach bestimmt.

e. Die salpetersaure Mischung von d wird nöthigen Falles noch mit mehr Salpetersäure vermischt, bis das Brausen aufhört, gelinde erwärmt, der Ruhe überlassen, dann die Flüssigkeit hell abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, gewogen und als Thon, d. h. als ein Gemenge von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Alkali nebst Kieselsäurehydrat und Eisenoxyd, in Rechnung gebracht.

Soll dieser Thon weiter nach seinen Bestandtheilen untersucht und diese dem Gewicht nach ermittelt werden, so wird er fürerst von dem Kieselsäurehydrat dadurch getrennt, dass man ihn noch feucht zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht und die helle Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, zur staubigen Trockne verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser auflöst und das unlösliche Kieselerdehydrat auswäscht und trocknet. Dann wird der übrig bleibende Thon mit gleich viel Schwefelsäure und Wasser in einem Platintiegel zu einem Brei angerührt, dieser 24 Stunden hindurch in heissen Sand gesetzt und endlich bei bis zum Glühen gesteigerter Erhitzung die freie Säure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0876-7
DFG

verjagt, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, in Wasser aufgenommen, auf ein Filter gebracht und die daselbst zurückbleibende Kieselerde ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als gebunden gewesene in Rechnung gebracht. Die von dieser Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird endlich nach den bereits mehrere Male gemachten Angaben durch Ammoniak auf Eisenoxyd und Thonerde, dann durch Verdunsten und Glühen auf schwefelsaures Alkali untersucht.

f. Die von dem Thon (unter e) abgegossene Flüssigkeit und dessen Waschwasser wird in einem verschlossenen Gefäss mit Ammoniak übersättigt der Ruhe überlassen, wobei sich etwa vorhandener phosphorsaurer Kalk nebst Thonerde abscheidet. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen, dann mit Kalilauge digerirt, dann wieder auf ein Filter gebracht, gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als phosphorsaurer Kalk in Rechnung gebracht, das alkalische Filtrat aber mit Salzsäure neutralisirt und durch Ammoniak gefällt, wobei Thonerde resultirt, die ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird.

g. Die von der Thonerde und dem phosphorsauren Kalk getrennte Flüssigkeit und das Waschwasser wird mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdampfen etwas concentrirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber durch Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt und als solcher berechnet, während die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensaurem Natron kochend zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen auf ein Filter gebracht, das Unlösliche gehörig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird; es besteht in Magnesia, von der 100 Theile 220 Theilen kohlensaurer Magnesia entsprechen.

In ähnlicher und nachfolgender Weise werden die Thon- und Lehmarten untersucht, nur dass bei diesen keine in Wasser löslichen Theile in Betracht zu ziehen sind.

Die Untersuchung der Cemente und gebrannten Steine.

Diese Körper haben die Eigenthümlichkeit, welche aber auch die Thon- und Lehmarten erhalten, dass mit Ausnahme der Kieselerde die übrigen Bestandtheile nach stattgefundenem Glühen löslich in Salzsäure werden. Bei ihrer Untersuchung verfährt man auf folgende Weise:

a. Das höchst fein zerriebene Material wird in einer Platinschale so lange stark geglüht, bis kein weiterer Gewichtsverlust stattfindet, der in Kohlensäure und Wasser besteht.

Sollen die einzelnen Mengen der Kohlensäure und des Wassers bestimmt werden, so giebt man eine andere Quantität des Materiales in einen Glaskolben, auf welchem eine Trichterröhre bis zum Boden und eine zweischenkelige Gasleitungsröhre mittels eines Korkes eingesetzt ist, füllt den Kolben theilweise mit Wasser, erhitzt ihn im Sandbad zum Sieden, setzt an den äusseren Schenkel der Gasleitungsröhre ein mit ammoniakalischem Kalkwasser gefülltes Glas und giesst durch die Trichterröhre die hinreichende Menge Salzsäure, welche die Kohlensäure nach dem Kalkwasser treibt, worin sich kohlensaurer Kalk niederschlägt, der nach $\frac{1}{2}$stündigem Kochen des Kolbeninhaltes auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und scharf getrocknet wird; er enthält 44% Kohlensäure und die berechnete Menge wird von

dem beim Glühen stattgefundenen Verlust abgezogen und der Rest als Wasser berechnet.

b. Die geglühte Quantität des Materiales wird mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in einer Porzellanschale übergossen, diese lose bedeckt auf heissen Sand gesetzt, der Inhalt bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand in der 20fachen Menge Wassers ausgenommen, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen und hell abgegossen und der ungelöste Theil nochmals mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Salzsäure eingedampft, in Wasser aufgerührt, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Kieselerde in Rechnung gebracht.

c. Die beiden von der Kieselerde abgegossenen Flüssigkeiten und das Waschwasser derselben werden zusammengegossen, worauf man sie mit Ammoniak übersättigt in einem verschlossenen Glas einige Zeit digerirt und der Ruhe überlässt, den hellen Theil abgiesst und den Bodensatz gehörig auswäscht.

α. Dieser aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Absatz wird mit Kalilauge digerirt, dann auf einem Filter ausgewaschen, getrocknet, geglüht und der gewogene Rückstand als Eisenoxyd berechnet.

β. Die von dem Eisenoxyd getrennte alkalische Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird durch Salzsäure neutralisirt und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Thonerde in Rechnung gebracht.

d. Die von dem Gemenge aus Eisenoxyd und Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt, der 56% reinen Kalk enthält.

e. Die Flüssigkeit nebst dem Waschwasser von oxalsaurem Kalk wird fürerst durch Schwefelammonium auf Mangan geprüft und — wenn es vorhanden — davon befreit, dann aber mit kohlensaurem Ammoniak kochend eingedampft, und der geglühte Rückstand in Wasser aufgenommen, die unlösliche Magnesia ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

f. Die Flüssigkeit von der Magnesia wird mit Schwefelsäure übersäuert, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht und gewogen; er besteht aus schwefelsaurem Alkali, das nach den oben beim Wasser unter f angegebenen Regeln auf Kali und Natron untersucht, darin geschieden und darauf berechnet wird.

Die Untersuchung der kieselsauren Verbindungen.

Unter allen Mineralien, welche der Einwirkung chemischer Agentien sehr widerstehen, stehen die Verbindungen der Kieselerde, die sog. Silicate voran und in derselben Reihe diejenigen Kunstproducte, welche Glasarten heissen. Nur in wenigen Fällen äussern die gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser, Säuren und Alkalien, eine Wirkung darauf und dann auch nur eine schwache und auf einzelne Bestandtheile sich beschränkend. Die Mehrzahl dieser natürlichen und künstlichen kieselsauren Verbindungen können nur dadurch löslich gemacht und nach ihren Bestandtheilen qualitativ und quantitativ untersucht werden, wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur mit einem Alkali oder Erdalkali in Berührung sind, wodurch die in ihnen enthaltene Kieselerde in eine weit basischere Verbindung tritt, welche nun in Wasser oder in Säuren löslich ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0878-8
DFG

Die Körper, welche in dieser Weise — welche das Aufschliessen heisst — behandelt werden müssen, vermengt man als höchst feines Pulver mit der 3- bis 6fachen Menge wasserfreien kohlensauren Natrons, worauf man das Gemenge in einem Platintiegel die nöthige Zeit hindurch der möglichst hohen Temperatur einer kräftigen Weingeistflamme oder — und dann den Platintiegel in einen andern Tiegel gesetzt — zwischen Kohlenfeuer aussetzt. Der Platintiegel wird nach dem Abkühlen mit seinem Inhalt in eine Porzellanschale gelegt und hier mit der zur Lösung und Sättigung nöthigen Menge Wassers und Salzsäure erwärmt, worauf der Tiegel vollkommen von seinem Inhalt befreit herausgenommen, die trübe Flüssigkeit bis zur staubigen Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, dann in Wasser aufgenommen und der unlösliche Theil auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen als Kieselerde in Rechnung gestellt wird.

Zeigt sich die Kieselerde nicht als ein vollkommen weisses Pulver, so enthält sie noch von den übrigen Bestandtheilen des Materials und sie muss dann nochmals sehr fein zerrieben mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen werden u. s. w., bis sie vollkommen weiss auftritt.

Die häufiger vorkommenden basischen Oxyde in den natürlichen und künstlichen kieselsauren Verbindungen sind Kalk, Magnesia, Thonerde, Manganoxyde und Eisenoxyde, in manchen Glasarten auch Bleioxyd; sie sind sämmtlich in der salzsauren (bei Bleioxyd in der salpetersauren) Lösung enthalten und werden — nach der Entfernung des Bleioxydes durch Schwefelwasserstoff — in der oben angegebenen Weise geschieden und bestimmt.

In verschiedenen natürlichen Silicaten und in allen Glasarten sind aber zum Theil nicht unwesentliche Quantitäten von Alkali enthalten. Die Ermittlung seiner Qualität und Quantität kann aber nicht in dem mit kohlensaurem Natron aufgeschlossenen Material oder nur dann geschehen, wenn es bloss aus Kali besteht. Ist hingegen Natron oder dieses und Kali vorhanden, so muss das Aufschliessen mit Baryt unternommen werden, zu welchem Zweck das feinzerriebene Material mit der 3- bis 6fachen Menge salpetersauren Baryts vermengt und in einem Platintiegel einer nur langsam steigenden Erhitzung ausgesetzt, zuletzt aber weiss geglüht wird; dabei wird schon anfangs die Salpetersäure ausgetrieben und dadurch der Baryt aufschliessend auf die Silicate gemacht. Man behandelt die geglühte Masse genau wie die mit kohlensaurem Natron erhaltene und erhält hierbei ebenfalls die Kieselerde, in der Lösung aber neben den ursprünglichen Basen auch Baryt. Da die Bestimmung jener in der Regel in dem mit kohlensaurem Natron aufgeschlossenen Material ausgeführt wird und die Barytaufschliessung nur zur Bestimmung der Alkalibestimmung dient, so wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss gefällt, das Filtrat und Waschwasser von dem Niederschlag mit Schwefelsäure vermischt zur Trockne verdunstet und bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure erhitzt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung vollständig durch essigsauren Baryt gefällt, die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit dessen Waschwasser wiederum verdunstet, der Rückstand geglüht und dann mit Wasser ausgezogen, das nun bloss kohlensaure Alkalien auszieht, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der nun aus Chloralkalimetallen bestehende Rückstand schwach geglüht und gewogen, hierauf in wenig Wasser gelöst und mit weingeistiger Platinchloridlösung geprüft und bei Entstehung eines Niederschlages vollständig damit gefällt, das gebildete Doppelsalz mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, vorsichtig bis zur vollständigen Zersetzung geglüht und gewogen und der metallische Rückstand mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und abermals gewogen. Das, was Wasser ausgezogen hat, besteht in Chlorkalium, das von dem Gewicht der gemengten Chloralkalimetalle abgezogen, der Rest aber als Chlor-

natrium angenommen wird. 100 Theile Chlorkaliums entsprechen 63,1 Th. Kalis und 100 Theile Chlornatriums 53 Th. Natrons, als welche die Alkalien in den Silicaten enthalten sind.

Ermittlung des Alkaligehaltes.

Alkalimetrie.

Die Alkalimetrie ist die Kunst, den Gehalt an reinem oder kohlensaurem Kali oder Natron in Pottasche, Holzasche oder Soda zu ermitteln, ohne die Alkalien selbst abscheiden zu müssen, sie vielmehr aus der Menge der aus ihnen auszutreibenden Kohlensäure oder aus der Quantität irgend einer Säure, die zur Bildung eines neuen neutralen Salzes erforderlich ist, zu berechnen.

Bei den Untersuchungen dieser Art ist aber ein Haupterforderniss, dass der zu prüfende Körper keine anderen Verbindungen enthält, die gasförmige Bestandtheile entlassen oder Säuren neutralisiren können und dass nur eines der Alkalien vorhanden ist. Man muss in Betreff der ersteren also ein Material vor sich haben, das keine kohlensauren Erdalkalien und Magnesia, keine unterschwefligsaure und schwefligsaure Alkalien und keine Schwefelalkalimetalle enthält. In der gewöhnlichen Soda und Pottasche der Fabriken, besonders aber in der Holzasche sind kohlensaure Erdalkalien enthalten, die vor Anstellung der alkalimetrischen Untersuchung durch Lösen des Materials in Wasser und Filtriren beseitigt werden müssen. Die Soda enthält nicht selten unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium, die durch Erhitzen der filtrirten Lösung mit neutralem chromsaurem Kali oder des trocknen Salzes mit chlorsaurem Kali in schwefelsaure Salze verwandelt werden müssen.

Bei der Ermittlung des Gehalts an kohlensaurem Alkali durch Bestimmung der Kohlensäure kann man messend oder wiegend verfahren, und in letzterem Fall entweder die Kohlensäure als solche oder als kohlensauren Kalk bestimmen.

1. Das nach obiger Weise gereinigte Material wird in einer geeigneten bestimmten Menge der concentrirten Lösung in eine nach Kubikzollen eingetheilte Glasröhre gegossen, dann der leere Theil derselben mit Quecksilber gefüllt, die Oeffnung der Röhre mit dem Finger so verschlossen, dass Nichts von der Flüssigkeit verloren geht, jene nun umgekehrt und in ein Gefäss mit Quecksilber eingesetzt; man bringt dann die hinreichende Quantität zerriebener Weinsäure, welche in wenig Fliesspapier eingeschlagen ist, in die unter dem Quecksilber befindliche Oeffnung der Röhre, wo jene in die Höhe steigt, in der Flüssigkeit das Papier sich zertheilt und die Säure auf das kohlensaure Salz zersetzend wirkt, was durch gelindes Hin- und Herwenden der Röhre begünstigt wird. Die auftretende Kohlensäure verdrängt das Quecksilber und wird, nachdem die Zersetzung beendigt ist, ihre Raummenge abgelesen und diese der Correction unterworfen, d. h. auf die reducirt, die sie bei 0° Temperatur und einem Luftdruck von 336 pariser Linien Quecksilberstand im Barometer und im wasserfreien Zustand einnehmen würde, wobei in Betracht des Luftdruckes

auch die Höhe der Quecksilbersäule in der Proberöhre über den äusseren Quecksilberstand in Berechnung gezogen werden muss und in Bezug auf die Correction auf das bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft Angegebene (S. 878 ff.) verwiesen wird, wegen der Kohlensäure selbst aber die Bemerkung ausreichend ist, dass 1 Rheinländischer Duodecimalkubikzoll corrigirten Kohlensäuregases 0,58 Gran Nürnberger Medicinalgewichts wiegt. Gesetzt es wären aus 12 Gran Soda nach ihrer Behandlung mit chlorsaurem Kali, Lösen in Wasser und Filtriren 7 Kubikzolle Kohlensäuregases bei einer Temperatur von 20° C., einem Barometerstand von 330 Linien und einem 20 Linien höheren Stand des Quecksilbers in der Proberöhre erhalten worden, so hat man folgende Berechnung zu machen:

$$(267 + 28 =)\ 287 : 267 = 7 : x\ (= 6{,}512)$$
$$336 : (336 - 6 - 20 - 7{,}4) = 302{,}6 = 6{,}512 : x\ (= 5{,}86)$$
$$1{,}0 : 0{,}58 = 5{,}86 : x\ (= 3{,}3988 \text{ oder } 3{,}4)$$

Die letzte Zahl (3,4) drückt das Gewicht der Kohlensäure aus und zeigt, dass — da das wasserfreie kohlensaure Natron aus 22 Th. Kohlensäure und 31 Th. Natrons besteht — in 12 Gran der untersuchten Soda 8,2 Gran oder 68 $^1/_3$ Procent kohlensauren Natrons enthalten sind. Würde statt der Soda eine gleiche Quantität der gereinigten Pottasche eine gleiche Menge Kohlensäure gegeben haben, so würden in derselben, da das kohlensaure Kali aus 22 Th. Kohlensäure und 47 Th. Kali besteht, 10,66 Gran oder 88,83 Procent kohlensauren Kalis enthalten sein.

2. Das von kohlensauren Erdalkalien und von unterschwefligsaurem Natron u. s. w. gereinigte, in Wasser gelöste Material wird auf seinen Gehalt an kohlensaurem Alkali durch den Gewichtsverlust, den es in Berührung mit Säuren erleidet, also die Kohlensäure dem Gewicht nach bestimmt und zwar in folgender Weise und Vorrichtung. Man bringt die concentrirte Lösung in einen 5 bis 6 Loth fassenden Setzkolben mit weiter Oeffnung und spült das in der Schale befindliche mit wenig Wasser nach. In die Oeffnung werden mittels eines zweimal durchbohrten Korkes eine senkrechte bis zum Boden langende und eine zweischenkelig gebogene Röhre, mit dem kürzeren Schenkel nur einige Linien unter den Kork langend, eingesetzt. Der längere Schenkel ist mittels eines Korkes, in welchem noch eine andere gerade Röhre bis eben unter dem Kork eingesetzt ist, mit einem andern Setzkolben, von gleicher Grösse und zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt, so verbunden, dass der Schenkel hier bis zum Boden reicht. Diese ganze Vorrichtung hat in der Verbindungsröhre nur eine solche Ausdehnung, dass sich beide Kolben bequem auf die Schale einer Tarirwage setzen lassen, wo ihr Gesammtgewicht bestimmt wird. Nach dem luftdichten Verschluss wird die senkrechte Röhre, die in dem Kolben mit der alkalischen Lauge befindlich ist, durch etwas Wachs verschlossen und aus der senkrechten Röhre in dem Schwefelsäurekolben so viel Luft angesaugt, dass auch etwas derselben aus dem Alkalikolben durch die Schwefelsäure treten muss. Beim Aufhören des Saugens tritt statt der aus dem Alkalikolben gezogenen Luft die entsprechende Quantität Schwefelsäure dahin zurück und veranlasst hier die Entwicklung der Kohlensäure, welche nicht anders als durch die Schwefelsäure entweichen kann und an diese den mit übergerissenen Wasserdunst abgeben muss. So wie die Luftentwicklung beendigt ist, saugt man auf die angegebene Weise Luft an und wiederholt diese Operation, bis keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure steigen. Man entfernt nun den Wachsverschluss und saugt an der geraden Röhre des Schwefelsäurekolbens so viel Luft an, dass die in dem Alkalikolben befindliche Kohlensäure durch die Schwefelsäure treten muss und statt ihrer atmosphärische Luft eintritt, worauf der Gewichtsverlust der ganzen Vorrichtung bestimmt und als Kohlensäure nach den angegebenen Verhältnissen auf kohlensaures Kali oder Natron berechnet wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0881-4

Zusatz. Es kommen Pottaschen- und Soda-Arten im Handel vor, die zum Theil aus reinem Kali oder Natron bestehen. Für solche Fälle ist weder die unter 1 oder 2, noch die unter 3 angegebene Methode zuverlässig, weil weniger Kohlensäure abgeschieden wird, als die vorhandene Menge Kali oder Natron zur Bildung des neutralen Salzes bedarf. Solche Pottaschen oder Sodaarten müssen vor Ausführung der gehörigen Reinigung und Anstellung der Kohlensäureermittlung in gewogenen Quantitäten zu wiederholten Malen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak eingedampft und geglüht werden, bis keine weitere Gewichtsvermehrung (durch Bindung von Kohlensäure) stattfindet; aus dieser Gewichtsvermehrung lässt sich die Menge des vorhanden gewesenen freien Kalis oder Natrons berechnen, indem man für je 22 Theile stattgefundener Vermehrung 47 Theile Kalis oder vielmehr 56 Th. Kalihydrates und 31 Theile Natrons oder 40 Theile Natronhydrates anzunehmen hat. Nach dieser Neutralisation des freien Alkalis schreitet man zur Bestimmung der Kohlensäure und damit zu der des ganzen Alkalis in der unter 1, 2 und 3 angegebenen Weise.

3. Die Kohlensäure und hiermit das Alkali kann aus dem Gewicht einer neu erzeugten kohlensauren Verbindung bestimmt werden und zwar in folgender Weise. Das abgewogene und gehörig gereinigte (auch mit Kohlensäure durch Eindampfen und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak gesättigte Materialı) wird mit Wasser in einem Kolben gespült, auf dessen Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine bis zum Boden langende Trichterröhre und eine mit dem kürzeren Schenkel bis eben nur unter den Kork reichende zweischenkelig gebogene Gasleitungsröhre aufgesetzt wird; der Kolben kommt in ein Sandbad, das angeheizt wird, und der längere äussere Schenkel langt in ein Gemische von 1 Theil Ammoniaks mit 4 Theilen Kalkwassers, das in einem geräumigen, lose verschlossenen Glas befindlich ist. Nach der Zusammensetzung der Vorrichtung und dem Anheizen des Sandbades wird in kleinen Quantitäten Salzsäure durch die Trichterröhre nachgegossen, bis ein neuer Zusatz kein weiteres Aufbrausen verursacht, und dann der Inhalt des Kolbens noch $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Hierauf unterbricht man die Erhitzung und nimmt sofort das Glas mit dem ammoniakalischen Kalkwasser weg, verschliesst dieses gut und überlässt es einige Zeit der Ruhe. Wird in der hell gewordenen Flüssigkeit durch Kalkwasser ein Niederschlag verursacht, so setzt man von diesem so viel zu, bis in der hellgewordenen Mischung keine weitere Fällung veranlasst wird. Nachdem sich das Gemische geklärt hat, wird die Flüssigkeit hell abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht (der etwa im Glas festsitzende Theil in wässeriger Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der abgesetzte Niederschlag zu dem Inhalt des Filters gebracht), gut ausgewaschen, getrocknet, einer schwachen Glühhitze bis zur Einäscherung des Papiers ausgesetzt und gewogen. 100 Theile des so erhaltenen kohlensauren Kalks enthalten 44 Theile Kohlensäure oder entsprechen 138 Theilen kohlensauren Kalis oder 106 Theilen kohlensauren Natrons in wasserfreiem Zustand.

4. Die Menge des freien oder an Kohlensäure gebundenen Alkalis wird aus der Raummenge einer wässerigen Säure von bekanntem Säuregehalt, welche zur genauen Neutralisation oder Zersetzung nothwendig ist, berechnet, also messend bestimmt, zu welchem Zweck man auf folgende Weise verfährt. Bei vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Arten von Soda, Pottasche oder Holzasche macht man sich eine Probesäure aus 1 Theil reinen wirklichen Schwefelsäurehydrates (von der genauen Zusammensetzung SO_3, HO) mit 9 Theilen Wassers, welche den ganzen Raum einer zwischen 1 und 100 getheilten und für jede Theilung genau $^1/_2$ Gramm Wassers fassende Bürette ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0882-0
DFG

nimmt. 5 Gramme der zu prüfenden Pottasche oder der (nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelten) Soda oder 10 Gramme Holzasche werden mit heissem Wasser übergossen, auf einem Filter vollständig ausgesüsst und das Filtrat und Waschwasser in ein geräumiges Gefäss gegeben, worauf man aus der Bürette in kleinen Portionen und zuletzt nur tropfenweise von der Probesäure zufliessen lässt und jedesmal mittels eines Rührstabes gut vermischt, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet und die Mischung nicht mehr rothes Lackmuspapier blau, aber auch blaues Lackmuspapier nur vorübergehend, d. h. beim Erwärmen verschwindend roth färbt. Je mehr Probesäure verwendet wird, um so reicher sind die Materialien an freiem oder kohlensaurem Alkali und jeder Grad der verbrauchten Probesäure zeigt bei der Soda und Pottasche 1, bei der Holzasche $^1/_2$ Procent Alkalis an.

Bei der Ermittlung des absoluten Gehaltes von Alkalien in den genannten Materialien mischt man für die Natronprüfung 158, für die Kaliprüfung nur 104 Theile reinen Schwefelsäurehydrates mit so viel Wassers, dass der von 0 bis 100 getheilte Raum der Bürette genau von dem Gemische angefüllt wird (die Probesäure hält man am zweckmässigsten für viele Versuche vorräthig und bezeichnet sie als Natronprobesäure und Kaliprobesäure). 100 Theile des zu prüfenden Materiales, das nöthigen Falles mit chlorsaurem Kali behandelt wird, übergiesst man mit kochendem Wasser, bringt das Ganze auf ein Filter, wäscht hier vollständig aus und setzt nun zu dem Filtrat vorsichtig von der Probesäure aus der bis 100 gefüllten Bürette, bis kein Aufbrausen weiter erfolgt und die Lackmuspapiere nicht mehr dauernd verändert werden. Die Zahl der verbrauchten Probesäuregrade drückt genau die Procente der wasserfreien reinen Alkalien aus. 100 Procente berechneten Kalis entsprechen 119 Theilen Kalihydrats oder 147 Theilen kohlensauren Kalis und 100 Procente berechneten Natrons 129 Theilen Natronhydrates oder 171 Theilen kohlensauren Natrons.

Auf gleiche Weise lässt sich der Gehalt an reinem Ammoniak in dessen wässeriger oder kohlensauren Lösung ermitteln, nur dass man eine Probesäure anwenden muss, die auf 288 Theile reinen Schwefelsäurehydrates so viel Wasser enthält, dass die 100 Grade der Bürette genau davon angefüllt werden.

Bei der Verwendung der Soda, Pottasche und Holzasche zur Glasfabrikation (oder zur Gewinnung von Alaun) ist es nothwendig, neben dem Gehalt an reinem und kohlensaurem Alkali auch den von schwefelsaurem Alkali und Chloralkalimetall zu ermitteln, was ebenfalls nach der Titriranalyse geschehen kann. Für die Bestimmung der schwefelsauren Alkalien verwendet man eine Probeflüssigkeit, welche aus 104 Theilen geglühten Chlorbaryums und so viel Wasser zu bereiten ist, dass die Bürette genau zwischen 0 und 100 davon angefüllt wird; für die Bestimmung der Chloralkalimetalle löst man 170 Theile salpetersauren Silberoxydes in der zur Erfüllung der Bürette nöthigen Menge Wassers. 100 Theile des zu prüfenden Materiales werden für jede der Proben in kochendem Wasser gelöst und auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, worauf man die eine der Lösungen mit Salzsäure übersättigt und mit der Chlorbaryumlösung, die andere aber mit Salpetersäure übersättigt und mit der salpetersauren Silberoxydlösung aus der Bürette in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umrühren, zuletzt tropfenweise vermischt, bis in der hellgewordenen Flüssigkeit bei Zusatz eines neuen Tropfens keine Trübung weiter veranlast wird. Jeder verbrauchte Grad der Chlorbaryumlösung zeigt 0,68 Procent wasserfreien schwefelsauren Natrons oder 0,827 Procent schwefelsauren Kalis und jeder Grad der Silberlösung 0,344 Procent Chlornatriums oder 0,44 Procent Chlorkaliums an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0883-6

Ermittlung des Säuregehaltes.

Oxymetrie.

Die Oxymetrie ist die Kunst, den Gehalt rein saurer Flüssigkeiten an wasserfreier Säure zu ermitteln, ohne diese selbst zu isoliren; man kann dabei auf verschiedene Weise und zwar wiegend oder messend verfahren.

Die saure Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss eines neutralen kohlensauren Salzes zusammengebracht und die dadurch in Freiheit gesetzte Kohlensäure entweder gemessen und berechnet, oder durch den Gewichtsverlust des kohlensauren Salzes selbst oder des Gemisches ermittelt oder in ein neues kohlensaures Salz verwandelt und hierin gewogen.

Im ersteren Fall bringt man die abgewogene Quantität der Säure in eine nach kubischen Zollen eingetheilte Röhre, füllt diese mit Quecksilber so viel an, dass ihre Oeffnung durch den Finger verschlossen werden kann, ohne dass etwas der Flüssigkeit verloren geht, aber auch keine Luft übrig bleibt, stürzt dann die Röhre in Quecksilber um und lässt nun eine mehr als ausreichende Quantität wasserfreien kohlensauren Natrons in etwas Fliesspapieres eingeschlagen durch das Quecksilber nach der Flüssigkeit in der Röhre steigen, wodurch alsbald die Entwicklung der Kohlensäure veranlasst wird, und die Säure gesättigt ist, wenn eine nachfolgende kleinere Quantität kohlensauren Natrons ruhig in der Flüssigkeit bleibt oder ohne Brausen gelöst wird. Man bestimmt nun die Raummenge der Kohlensäure, corrigirt sie mit Berücksichtigung eines etwaigen höheren Quecksilberstandes innerhalb der Röhre und des Feuchtigkeitszustandes auf 0° C. und 336 Linien Barometerstand (nach der bei der atmosphärischen Luft angegebenen Weise), berechnet aus dem Resultat (mit Berücksichtigung, dass 1 corrigirter Kubikzoll 0,58 Gran wiegt) das Gewicht und vergleicht die chemische Verhältnisszahl der Kohlensäure zu der der wasserfreien Säure in der geprüften Flüssigkeit mit dem gefundenen Gewicht der Kohlensäure zu dem gesuchten an wasserfreier Säure. Gesetzt, es wäre durch 100 Gran saurer Flüssigkeit aus dem kohlensauren Natron 10 Gran Kohlensäure erhalten worden, so würden diese für wässerige Salpetersäure 24,54, für wässerige Salzsäure 16,6, für wässerige Schwefelsäure 18,18, für wässerige Phosphorsäure 32,28 Procent wasserfreier Säure anzeigen.

Wenn die Menge der wasserfreien Säure in einer gegebenen Quantität wässeriger Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust, den ein kohlensaures Salz darin erleidet, bestimmt werden soll, so muss man ein solches Salz wählen, das weder in Wasser löslich ist, noch in Flüssigkeiten zu Stücken zerfällt. Der kohlensaure Kalk in Form des dichten Marmors ist der geeignetste Körper für Prüfungen dieser Art. Man nimmt eine abgewogene Menge der wässerigen Säure und verdünnt sie mit dem 2- bis 6fachen Wassers, worauf man das Gemische in ein hohes Cylinderglas giebt und hier mit einem hinreichend schweren, aber genau abgewogenen Stück festen Marmors unter sehr gelinder Erwärmung und öfterem vorsichtigem Umschwenken in Berührung lässt, bis durchaus die Gasentwicklung beendigt ist; dann wird die Flüssigkeit abgegossen, der übrig gebliebene Marmor in reinem Wasser abgespült, scharf getrocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt. 1 Theil gelösten Marmors entspricht 1,08 Theilen wasserfreier Salpetersäure, 1,02 Theilen wasserfreier Essigsäure, 0,73 Theilen wasserfreier Salzsäure u. s. w.

Wenn eine Säure auf diese Weise geprüft werden soll, die mit dem Kalk ein schwer- oder unlösliches Salz bildet, so ist das Resultat unsicher, da die an dem Marmor sich niederschlagenden Theile des

neugebildeten Salzes sowohl die weitere Einwirkung der noch sauren Flüssigkeit verhindern, als auch das Gewicht des übrig bleibenden Marmors erhöhen können. Es wird jedoch auf einem Umweg möglich, diese an und für sich so einfache und ganz sichere Resultate gebende Methode doch in Anwendung zu bringen, wie z. B. für die Ermittlung der wasserfreien Säure in wässeriger Schwefelsäure; man vermischt diese nemlich mit einem Ueberschuss von Chlorbaryumlösung, wodurch die entsprechende Quantität Salzsäure gebildet und in Freiheit gesetzt wird; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird nebst dem Waschwasser fürerst etwas concentrirt und dann mit dem Marmor in Berührung gesetzt, dieser nach Beendigung der Gasentwicklung in reinem Wasser abgespült, scharf getrocknet und sein Gewichtsverlust bestimmt; 1 Theil gelösten Marmors entspricht 0,80 Th. ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefelsäureanhydrites oder 0,98 Theilen Schwefelsäurehydrates.

Soll die wasserfreie Säure einer sauren Flüssigkeit durch den Gewichtsverlust von Kohlensäure, den jene bei der Vermischung mit einem kohlensauren Alkali erleidet, bestimmt werden, so bedient man sich folgender Vorrichtung. Eine kleine dünnwändige zweihalsige Flasche oder statt deren ein dünnwändiger, mit einem zweimal durchbohrten Kork verschliessbarer Kolben dient zur Aufnahme der abgewogenen Menge der zu prüfenden Säure und ist in dem einen Hals oder Bohrloch mit einer kurzen, aber ausserhalb erst nach rechts, dann aufwärts und nun wieder nach links horizontal gebogenen Glasröhre, an welche eine leichte, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre angesetzt ist, und in dem anderen Hals oder Bohrloch mit einem bis zum Boden langenden Röhrentrichter versehen. Nachdem die Säure eingewogen und Alles dicht verschlossen ist, wird die Vorrichtung gleichzeitig mit einem anderen leichten Gefäss, in welchem die concentrirte Lösung des kohlensauren Natrons enthalten, auf der Wage abtarirt, das Ganze von derselben abgenommen und nun mit Vermeidung irgend eines Verlustes von der Natronlösung in kleinen Portionen so lange durch den Röhrentrichter nachgegossen, bis kein weiteres Aufbrausen stattfindet. Die freiwerdende Kohlensäure muss durch die gebogene Röhre nach dem Chlorcalcium, an welches sie den Wasserdunst abgiebt und von hier ins Freie treten und wird vollständig dadurch aus dem Gefäss und der Flüssigkeit entfernt, dass man jenes längere Zeit bei 60 bis 70° hinstellt; dann lässt man es erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust durch Aufsetzen beider Gläser auf die Schale; er besteht in Kohlensäure, von der 1 chemischer Antheil 1 Aequiv. irgend einer wasserfreien Säure entspricht.

Will man endlich die Menge von wasserfreier Säure auf die Weise ermitteln, dass man die von ihr aus einem kohlensauren Alkali ausgetriebene Kohlensäure an Kalk bindet und den kohlensauren Kalk bestimmt, so bedient man sich derselben Vorrichtung, wie sie S. 870 angegeben, giebt aber in den Kolben die abgewogene Säure und lässt eine hinreichende Menge kohlensaurer Natronlösung zufliessen, während dem erhitzt und die Kohlensäure in ammoniakalisches Kalkwasser geleitet wird. 50 Theile erhaltenen kohlensauren Kalks zeigen dann genau den Gehalt an vorhanden gewesener wasserfreier Säure in deren Verhältnisszahl an.

Bei der Ermittlung des Säuregehaltes durch das Titrirverfahren stellt man fürerst eine Probeflüssigkeit dar, die auf 100 Gran wasserfreien kohlensauren Natrons so viel Wassers enthält, dass dadurch der Raum in der Bürette zwischen 0 und 100 genau angefüllt wird, also jeder Grad 1 Gran kohlensauren Natrons enthält. Dann wird eine genau abgewogene Quantität, am besten 100 Gran der fraglichen Säure mit der 2- bis 6fachen Menge Wassers verdünnt und zu ihr unter jedesmaligem Umrühren in kleinen Portionen, zu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0885-7

letzt aber nur tropfenweise die Probeflüssigkeit zugegossen, bis diese kein Aufbrausen mehr verursacht und in dem Gemische blaues Lackmuspapier nicht mehr dauernd roth, rothes Lackmuspapier aber noch nicht blau gefärbt wird. Die verbrauchten Grade der Probeflüssigkeit drücken die Menge des gesättigten kohlensauren Natrons in Granen aus und aus der Vergleichung seiner Verhältnisszahl zu dem der fraglichen wasserfreien Säure mit der gefundenen zu der gesuchten Zahl wird die Menge jener berechnet.

Die Untersuchung der atmosphärischen Luft.

Die unseren Erdball umgebende luftige Hülle ist, wie bereits S. 230 ff. angegeben, ein gleichmässiges Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas, welches stets, aber veränderliche Mengen von Wasserdunst und Kohlensäuregas und unter gewissen Umständen auch verschiedene andere wägbare und unwägbare luftige Körper beigemischt enthält. Die Ermittlung und Bestimmung der vier genannten Stoffe wird hier als das einzige Beispiel einer pneumatischen Untersuchung angeführt und diesem die Art der Correction bei der Gewichtsberechnung der Gasmengen beigefügt.

Die Differenzen, die man in den Verhältnissen zwischen Stickstoffgas nnd Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft, dieselbe mag aus der Tiefe eines Bergwerkes oder von dem höchsten erreichbaren Punkt, aus dem Freien oder einem gewöhnlich verschlossenen Raum gewonnen worden sein, gefunden hat, sind so geringfügig, dass man sie wohl zum grossen Theil Beobachtungsfehlern zuschreiben kann und es wäre demnach unnöthig, die Art und Weise der Bestimmung derselben anzugeben, wenn diese nicht eben als eine Anweisung für pneumatische Arbeiten dienen sollte. Bei diesen Arheiten kann man wegen der chemischen Indifferenz des freien Stickstoffs ihn nur aus der übrig bleibenden Raummenge der auf die eine oder andere Weise vom Sauerstoff befreiten Luft berechnen und dadurch bestimmen, dass er eben bei der mannichfaltigsten Behandlung mit den verschiedenartigsten chemischen Agentien keine Erscheinung und keine Veränderung veranlasst. Es sind desshalb nur die Methoden anzugeben, durch welche das Sauerstoffgas gebunden wird.

1) Die Bestimmung des Sauerstoffgases durch Phosphor ist zwar eine der ältesten, aber auch die am wenigsten zuverlässige Methode. Man giebt in einen trocknen langhalsigen luftenthaltenden Kolben von bekanntem Rauminhalt und nicht zu schwacher, aber gleichwandiger Beschaffenheit ein Stück gut abgetrockneten Phosphors und verschliesst denselben sofort durch eine befeuchtete Blase mit gehöriger Umschnürung, worauf man ihn über der Flamme einer Weingeistlampe gleichmässig erwärmt und dann die Stelle, wo der Phosphor liegt, stärker erhitzt. Derselbe entzündet sich und schmilzt und wird, um möglichst alle Theile der in dem Kolben enthaltenen Luft seiner Einwirkung auszusetzen, durch Schwenken und Hin- und Herdrehen des Kolbens möglichst an der inneren Kolbenwand verbreitet, wobei man natürlich darauf zu achten hat, dass die Blase nicht davon berührt wird, weil diese zerstört

und dadurch ein Austausch der inneren und äusseren Luft veranlasst werden würde. Wenn keine weitere Verbrennung selbst bei neuer Erhitzung stattfindet, so ist die eingeschlossene Luft, so weit es unter diesen Verhältnissen geht, entsauerstofft und man lässt nach dem Erkalten des Kolbens Wasser eintreten, indem man diesen mit der Oeffnung nach unten in ein geräumiges Gefäss mit Wasser stürzt und innerhalb dessen die Blase durchschneidet. Das dabei in den Kolben dringende Wasser beträgt dem Raum nach genau so viel, als der Phosphor Sauerstoffgas gebunden hat; man misst seine Raummenge ab und wird dabei finden, dass sich die verschwundene Luft (das Sauerstoffgas) zu der übrig bleibenden (Stickstoffgas) wie 18 oder 19 zu 82 oder 81 verhält.

2) Ein anderweites früher häufig in Anwendung gebrachtes Bestimmungsmittel des atmosphärischen Sauerstoffgases ist das Stickstoffoxydgas, das bekanntlich schon in gewöhnlicher Temperatur den freien Sauerstoff sehr begierig zu der rothen dampfförmigen Salpetrigsäure anzieht. Da jedoch die Anwendung des Stickstoffoxydgases für die genaue Ausführung der Sauerstoffsbestimmung einige Schwierigkeiten hat und das Stickstoffoxydgas in seiner damit gesättigten Eisenvitriollösung die Eigenschaft beibehält, Sauerstoffgas anzuziehen, so wendet man eine derartige Flüssigkeit für die pneumatischen Untersuchungen dieser Art an. Man giebt diese Flüssigkeit in ein weithalsiges Glas und stürzt in die Oeffnung desselben und bis fast am Grund eine gleichmässig eingetheilte, mit Luft erfüllte Röhre, die mittels eines durchbohrten Korkes ziemlich luftdicht in den Flaschenhals eingesetzt wird. Man lässt dann das Ganze stehen, wobei die in der Röhre befindliche Luft nach und nach theilweise verschwindet; findet keine weitere Verminderung derselben statt, so wird die übrig gebliebene Luft als Stickstoffgas bestimmt, wobei man aber darauf zu sehen hat, dass Temperatur und Luftdruck, also auch die Tension des Wasserdampfes, bei Anstellung und bei Beendigung des Versuches ein und dieselbe sind. Da dieses aber gewöhnlich nicht zu ermöglichen ist, so muss man die bei Beendigung des Versuches stattfindende Temperatur, Tension des Wasserdampfes und den Luftdruck auf die bei der Anstellung stattgefundenen Verhältnisse nach den unten angegebenen Regeln zurückführen.

3) Das genaueste Hülfsmittel, den Sauerstoff in der atmosphärischen Luft vollständig zu binden und zum Verschwinden zu bringen, ist das Wasserstoffgas, indem dessen Verbindung mit dem Sauerstoff durch Verbrennen und zwar entweder rasch durch den elektrischen Funken oder langsamer durch fein zertheiltes Platin ausgeführt wird. Bei der raschen Verbindung durch den elektrischen Funken bedient man sich einer gleichmässig eingetheilten Glasröhre, die in der Nähe ihres zugeschmolzenen Endes mit zwei sich gegenüber stehenden, bis auf eine Linie sich nähernden, eingeschmolzenen Platindrähten und der eine dieser Drähte mit einem langen breiten Draht versehen ist, bei der langsameren aber einer gleichmässig eingetheilten Röhre, die an dem einen Ende durch eine Metallhülse verschlossen ist, in welcher sich ein hahnartiges Gedrehe befindet, das in einer Höhlung auf Platindraht befestigten Platinschwamm enthält, welcher durch Umdrehung im Inneren der Röhre frei gelegt oder abgeschlossen werden kann. Man füllt eine derartige Röhre, die mit Platin nach Abschluss desselben, mit Wasser und lässt nun an dem Ort, von dem man die vorhandene atmosphärische Luft untersuchen will, so viel davon herauslaufen, dass ohngefähr $^1/_4$ der Röhre entleert, d. h. mit Luft angefüllt wird, stürzt die Röhre in ein weiteres, tiefes, mit Wasser erfülltes Cylinderglas, lässt ohngefähr die Hälfte der eingeschlossenen Luft reinen Wasserstoffgases zutreten, bestimmt die ganze Raummenge und nimmt nun entweder den verlängerten Draht um die Belegung einer mit Elektricität beladenen Leidner Flasche, welche man, während dem die Röhre mit der anderen Hand frei im Wasser gehalten wird, mit dem Kopf dem entgegengesetzten Draht nähert, wo-

bei der elektrische Funken an diesen und von ihm innerhalb der Röhre nach dem anderen überspringt und das Gemenge entzündet, oder bringt den Platinschwamm durch Umdrehung mit dem Luftgemische in unmittelbare Berührung, wodurch die Verbindung des Wasserstoffgases mit dem atmosphärischen Sauerstoffgas mehr oder minder schnell ausgeführt wird. Nach der Beendigung der Verbindung und der Abkühlung der zurückgebliebenen Luft wird die Raumverminderung derselben bestimmt und mit der Zahl 3 dividirt, wobei das Product die Raummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases ausdrückt. Es wären z. B. 50 Raumtheile atmosphärischer Luft in Untersuchung genommen und 25 Raumtheile Wasserstoffgases zugelassen, die Verminderung des Ganzen nach Ausführung des Versuches zu 31,5 Raumtheilen gefunden worden, so würde letztere Zahl durch 3 dividirt, 10,5 Raumtheile oder 21 Volumenprocente Sauerstoffgases ausdrücken und nahe dieser letzteren Zahl werden bei gehöriger Ausführung der Versuche die Volumenprocente an Sauerstoffgas in der atmosphärischen Luft stets gefunden werden. Findet man eine grössere Zahl bei den Versuchen mittels des elektrischen Funken, so kann man annehmen, dass während der Verbrennung durch die plötzliche Ausdehnung der eingeschlossenen Luft in Folge der hohen Temperatur ein Theil der unverbrannten Luft (des Stickstoffgases) aus der Röhre gestossen worden ist und man muss den Versuch mit einer geringeren Menge des Gasgemisches wiederholen.

In der neueren Zeit bestimmt man auch häufig die Menge des in einem gewissen Raum enthaltenen Sauerstoffgases dem Gewicht nach, indem man die atmosphärische Luft über einen leicht oxydirbaren und erhitzten Körper strömen lässt und nachher dessen Gewichtszunahme bestimmt.

Die Ermittlung des Wasserdunstes in der atmosphärischen Luft geschieht mittels der Hygrometer, die aber zum Theil so unsicher sind, dass sie sich gar nicht für die Bestimmung der Quantität brauchen lassen, zum Theil aber eine so genaue Beobachtung (und ausserdem eine weitläufige Berechnung) erfordern, dass man bei dem geringsten Fehler zu einem ganz falschen Resultat kommt. Den Gehalt an Kohlensäure findet man aus der Verminderung, die eine bestimmte Quantität atmosphärischer Luft in Berührung mit Kalk oder Kali erleidet; da jedoch die Menge der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft immer sehr gering ist, so müssen sehr grosse Quantitäten derselben dem Versuch unterworfen werden, wenn nur ein annäherndes Resultat erzielt werden soll. Ueberhaupt ist es zweckmässiger, die Kohlensäure dem Gewicht nach zu bestimmen und hiermit die Gewichtsbestimmung des Wasserdunstes und des Sauerstoffgases zu verbinden.

Die gleichzeitige Bestimmung des Wasserdunstes, der Kohlensäure und des Sauerstoffgases in der atmosphärischen Luft erfordert einen complicirten, aber trotzdem billigen Apparat. Ein luftdichtes Fass oder Blechgefäss von ermitteltem Rauminhalt ist am Boden mit einem Hahn so versehen, dass eine in ihm befindliche Flüssigksit vollständig abfliessen kann; unterhalb des Deckels enthält es ein etwas steigendes Rohr, welches mit einem Hahn versehen ist und nach aussen hin sich verengert; auf dem Deckel selbst ist eine verschliessbare Röhre zur Einfüllung des Wassers ange-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0888-4
DFG

bracht. An die Verengerung des oberen Hahnrohres wird mittels einer umschnürten Caoutchoucröhre der verengerte Theil einer langen mit Kupferdrehspänen angefüllten und genau abgewogenen Glasröhre gesetzt und diese mit einer anderen, geglühtes Chlorcalcium enthaltenden Röhre verbunden, deren entgegengesetztes Rohr rechtwinkelig abgebogen in den einen Hals einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, die bis $^3/_4$ mit gesättigtem Barytwasser angefüllt ist, so eingesetzt ist, dass es eben unter den den Verschluss bedingenden Kork reicht; in dem zweiten Hals der Woulff'schen Flasche befindet sich eine bis zum Grund des Barytwassers reichende, durch einen Kork eingefügte Röhre, deren äusserer rechtwinkelig gebogener Theil in eine andere, aber genau abgewogene, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre luftdicht eingesetzt ist. Nach der vollständigen Füllung des Fasses mit Wasser und der luftdichten Verschliessung der übrigen Theile des Apparates wird die Röhre, in welcher die Kupferdrehspäne befindlich sind, bis zum Glühen mittels einer hinreichend breitflammigen Weingeistlampe, aber so erhitzt, dass die die Verbindung bedingenden Caoutchoucröhren oder Korke nicht von der Hitze getroffen werden. Nach eintretendem Glühen der Kupferdrehspäne öffnet man die beiden Hähne am grossen Gefäss, den untern aber nur so weit, dass das Wasser nur in der Stärke einer schwachen Stricknadel oder in schnell auf einander folgenden Tropfen abfliessen kann. Durch diesen Abfluss des Wassers wird die atmosphärische Luft der Umgebung, zweckmässiger aber von ausserhalb des Arbeitsraums (weil hier durch die Verbrennung des Weingeistes Kohlensäure und Wasserdunst gebildet wird), zu welchem Zweck man an die äusserste Chlorcalciumröhre noch einen hinreichend langen Caoutchoucschlauch dicht befestigt, bestimmt, fürerst durch die Chlorcalciumröhre zu strömen, um hier den Wasserdunst abzugeben, dann in das Barytwasser zu treten, wo die Kohlensäure gebunden wird, von da über das Chlorcalcium zu streichen, an das sie den im Barytwasser aufgenommenen Wasserdunst wieder abgiebt, dann die Kupferdrehspäne zu durchwandern, wo sie bei fortgesetztem glühendem Erhitzen das Sauerstoffgas verliert, um endlich als reines Stickstoffgas in das grosse Holz- oder Blechgefäss einzudringen. Nachdem aus diesem das Wasser vollständig abgeflossen ist, wird sofort der untere und obere Hahn desselben geschlossen und die Erhitzung der das Kupfer enthaltenden Röhre unterbrochen, der Apparat nach dem Erkalten der Kupferröhre auseinander genommen, die Woulff'sche Flasche gut verkorkt und der Ruhe überlassen und sowohl die das Kupfer, als auch die äusserste, das Chlorcalcium enthaltende Röhre mit allen den Theilen, die zuvor mit gewogen waren, auf ihre Gewichtszunahme schnell untersucht und diese für die Chlorcalciumröhre als Wasserdunst, für die Kupferröhre als Sauerstoff in Rechnung gebracht. Inzwischen hat sich das Stickstoffgas in dem grossen Gefäss abgekühlt und man bestimmt die dabei stattfindende Raumverminderung dadurch, dass man an den unteren Hahn ein Gefäss mit Wasser ansetzt und nun den Hahn öffnet, wobei so viel Wasser eintritt, als das Gas durch die Abkühlung dichter geworden ist. Um die Grösse der Verdichtung kennen zu lernen, wechselt man das an dem Hahn liegende Gefäss mit einem anderen, in kubische Zolle eingetheilten Gefäss und öffnet dann den oberen Hahn, wodurch das eingedrungene Wasser wieder abfliesst und seiner Raummenge nach bestimmt werden kann, die dann von dem Gesammtinhalt des grossen Gefässes abgezogen wird. Endlich giesst man den hellgewordenen Inhalt der Woulff'schen Flasche vorsichtig ab (das Abgegossene wird mit Barythydrat in Berührung gesetzt und wieder als Barytwasser benutzt), giesst auf den Bodensatz ausgekochtes Wasser und wiederholt das Abgiessen der hellgewordenen Flüssigkeit und Aufgiessen des Wassers, wobei aber jedesmal die Flasche gut verkorkt werden muss, so oft, bis das Abgegossene kaum noch alkalisch reagirt, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht ihn vollständig aus, trocknet, glüht und wiegt ihn; er besteht aus koh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0889-3

lensaurem Baryt, der in 10 Granen 2,2336 Gran Kohlensäure enthält oder 3,51 corrigirten Kubikzollen Kohlensäuregases entspricht. Die Gewichtszunahme des Kupferrohrs drückt für jeden Gran derselben 2,382 corrigirter Kubikzolle Sauerstoffgases, die der Chlorcalciumröhre für jeden Gran der Gewichtszunahme 4,275 auf 0° C. und 336 Linien Barometerstandes berechneter Kubikzolle Wasserdunstes aus. Schliesslich wird die erhaltene Raummenge Stickstoffgases bloss in Betracht der Tension des Wasserdunstes corrigirt, die berechnete Raummenge des Sauerstoffgases und Wasserdunstes auf die Temperatur und den Luftdruck corrigirt, bei welchem das Stickstoffgas gemessen worden ist und das Ganze als gefundenes Resultat zusammengestellt.

In Betreff der Veränderlichkeit der Lufträume durch den Wechsel der Temperatur, des Luftdruckes und der Spannung durch Wasserdampf ist in der Wissenschaft die Annahme sanctionirt worden, das Gewicht der verschiedenen Gasarten für einen Raum zu bestimmen, den dieselben als vollkommen wasserfrei, bei 0° C. und bei einem Barometerstand von 336 Linien einnehmen würden. Da aber gewiss nur sehr selten die Menge irgend einer Gasart unter allen drei Verhältnissen gemessen wird, so muss man die Abweichung davon Berechnungen unterwerfen, um das gefundene Volumen auf diese Normalverhältnisse zu reduciren, was die Correction der Gasarten genannt wird, und der folgende Sätze zu Grunde liegen.

1) Alle Luftarten dehnen sich zwischen — 10 und + 100° C. ganz gleichmässig und zwar für jeden Grad des 100theiligen Thermometers um $^{375}/_{100,000}$ oder nahe $^{1}/_{267}$ (genau $^{1}/_{266,666}$ . . .) aus. Um nun die Dichtigkeit, die ein bei einer höheren oder niederen Temperatur gemessenes Gasvolumen bei 0° einnehmen würde, zu berechnen, wird zu der Zahl 267 die der über 0° liegenden Temperaturgrade addirt oder die der unter dieser Temperatur liegenden Grade abgezogen und das Verhältniss der gefundenen Zahl zu der das Normalverhältniss ausdrückenden Zahl (267) mit dem gefundenen zu dem gesuchten Volumen verglichen. Gesetzt, es wäre ein Gas bei + 20° C. zu 130 Raumtheilen gefunden worden, so hätte man

(267 + 20 =) 287 : 267 = 130 : x (= 121,6)

aufzustellen, wenn hingegen jene 130 Raumtheile bei — 9° gemessen worden wären,

(267 — 9 =) 258 : 267 = 130 : x (= 134,54),

in Rechnung zu bringen.

2) Das Volumen irgend eines Gases steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Luftdruck, d. h. es ist kleiner bei hohem, grösser bei niedrigem Luftdruck. Da nun der Luftdruck, welcher im luftleeren Raum (im Barometer) einer Quecksilbersäule von 28 Zoll oder 336 Linien Pariser Maasses das Gleichgewicht hält, als ein solcher mittlerer Stand am Meeresufer für den Normaldruck bei der Bestimmung der Gasarten angenommen worden ist, so wird bei Gasmessungen der beobach-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0890-8
DFG

tete Luftdruck zu dem Normaldruck mit dem beobachteten zu dem gesuchten Gasvolumen verglichen, nachdem dasselbe bereits nach den Wärmeverhältnissen reducirt worden ist. Es wären z. B. jene 130 Volumentheile bei + 20° C. und 330 Linien Barometerstand gefunden worden, so hätte man, da

$$287 : 267 = 130 : 121{,}6 \text{ und}$$

$$336 : (336 - 6 =) 330 = 121{,}6 : x \; (= 119{,}42\ldots)$$

ist, für die Normalverhältnisse nur 119,42 Volumentheile zu berechnen, wenn jene aber bei — 9° C. und 342 Linien Barometerstand gemessen wären, so würde man

$$258 : 267 = 130 : 134{,}54 \text{ und}$$

$$336 : (336 + 6 =) 342 = 134{,}54 : x \; (= 136{,}94)$$

erhalten. — Bei Messungen von Gasarten über Quecksilber muss man, wenn der Stand desselben im Messgefässe höher als ausserhalb ist und diese nicht bis zum gleichen Niveau eingetaucht werden können, die Höhe dieser Quecksilbersäule bestimmen und die Linienzahl derselben, da sie einen soviel verminderten Luftdruck auf das eingeschlossene Gas bedingt, von der des beobachteten Barometerstandes abziehen, ehe die barometrische Correction ausgeführt wird.

3) Alle Luftarten nehmen in Berührung mit Wasser eine von den Temperaturverhältnissen abhängige Quantität Wasserdunstes auf und werden dadurch in ihrem Volumen vergrössert. Die Grösse dieser Ausdehnung, welche die Spannung oder Tension des Wasserdunstes genannt wird, ist gleich einem verminderten Luftdruck und zwar

für Eisdunst	von	— 10°C.	=	1,059	Linien	einer Quecksilbersäule
„ „	„	— 5° „	=	1,486	„	„ „
„ „	„	— 0° „	=	2,073	„	„ „
„ Wasserdunst		+ 5° „	=	2,887	„	„ „
„ „	„	+ 10° „	=	3,963	„	„ „
„ „	„	+ 15° „	=	5,425	„	„ „
„ „	„	+ 20° „	=	7,383	„	„ „
„ „	„	+ 25° „	=	9,961	„	„ „
„ „	„	+ 30° „	=	12,338	„	„ „
„ „	„	+ 35° „	=	17,703	„	„ „
„ „	„	+ 40° „	=	23,161	„	„ „
„ „	„	+ 45° „	=	30,540	„	„ „
„ „	„	+ 50° „	=	39,409	„	„ „
„ „	„	+ 60° „	=	64,400	„	„ „
„ „	„	+ 70° „	=	101,810	„	„ „
„ „	„	+ 80° „	=	155,910	„	„ „
„ „	„	+ 90° „	=	233,880	„	„ „
„ „	„	+ 100° „	=	336,000	„	„ „

Wenn also Luftarten über Wasser befindlich oder aus Wasser entwickelt worden sind, muss die durch den aufgenommenen Wasserdunst vergrösserte Raummenge nach der angegebenen Tension corrigirt werden. Diese Reduction verbindet man sogleich mit der barometrischen Correction, indem man das *minus* der Linienzahl am Barometer und die Zahl der Linien der bei der beobachteten Temperatur stattfindenden Wasserdunsttension von dem normalen Luftdruck (von 336 Linien) abzieht und dann wie oben vergleichend rechnet. So wurden die thermometrisch corrigirten 121,6 (von den bei 20° C. beobachteten 130) Raumtheile einer Dunsttension von = 7,383 Linien ausgesetzt, also, da der beobachtete Barometerstand 330 Linien beträgt, 336 — 6 — 7,383 = 322,617 als vergleichende Zahl zu setzen sein und dann 116,76 durchaus corrigirte Raumtheile erhalten, also nur ganz nahe $^9/_{10}$ der gemessenen Raummenge einer Luft auf ihr Gewicht berechnet werden.

Ermittlung des Arsens.

Die Arsenverbindungen, bekannt nach ihren äusserst giftigen Wirkungen und in Künsten und Gewerben, auch als Vertilgungsmittel für Ratten, Mäuse u. s. w. vielfach im Gebrauch, geben sehr oft zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Anlass, die bei Erkenntniss gerichtliche Untersuchungen zur Folge haben, mit denen nicht selten Apotheker beauftragt werden. Da die Art der Verbindung des Arsens, mit der die Vergiftung stattgefunden hat, nicht immer als solche aufgefunden werden kann, so ist jetzt als Grundsatz maassgebend, dass eine Entscheidung und hiermit ein richterliches Erkenntniss oder schwurgerichtliches Votum von dem stattgefundenen Nachweis des reinen Arsens abhängig gemacht wird. Der Apotheker oder der mit der Untersuchung betraute Chemiker hat mit der strengsten Gewissenhaftigkeit dabei zu verfahren, dahin zu sehen, dass ihm die zur Untersuchung übergebenen Substanzen mit einem Amtssiegel verschlossen sind, und dass sie während der Untersuchung für Jedermann unzugänglich bleiben, auch das Arbeitslocal während seiner etwaigen Abwesenheit sicher verschlossen ist, muss von der absoluten Reinheit seiner Reagentien und der bei der Untersuchung in Anwendung kommenden Geräthschaften überzeugt sein und darf sich, wenn er wirklich Arsen aufgefunden hat, weder durch Interesse noch durch Aengstlichkeit verleiten lassen, die gefundenen Resultate zu verleugnen oder zu bemänteln. Dem mit der Untersuchung beauftragten Sachverständigen müssen aber auch alle verdächtigen Gegenstände, wie Speisen und Getränke, das Ausgebrochene der Vergifteten und der Mageninhalt der Verstorbenen übergeben wer-

den, damit er alle diese Theile der chemischen Untersuchung unterwerfen kann.

Diese Untersuchung beginnt mit einer genauen Besichtigung der in einem flachen Gefäss ausgebreiteten Substanzen; was in denselben Aussergewöhnliches und Grobkörniges beobachtet wird, ist herauszunehmen, mit reinem Wasser abzuspülen, zu trocknen und zu wiegen, das Gewicht aber zu bemerken. Sind diese ungewöhnlichen Körper weiss, so kann man bei einer stattgefundenen Vergiftung auf Arsenigsäure folgern, weil diese, im gemeinen Leben weisser Arsenik benannt, gewöhnlich zu Vergiftungen an sich selbst oder an Anderen angewendet wird. Zur Constatirung dieser Folgerung stellt man mit sehr geringen Quantitäten des aufgefundenen festen Körpers auf trocknem und auf nassem Weg folgende Versuche dar.

1) Eine Probe dieses Körpers wird in den engsten Theil einer kleinen, an dem einen Ende zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgezogenen Glasröhre und in dem darüber befindlichen etwas weiteren Theile frisch geglühte Kohle in einigen Splittern gegeben und der die Kohle enthaltende Theil durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und darin erhalten, während nun auch der Theil der Röhre, wo der fragliche Körper liegt, durch die Flamme einer zweiten Weingeistlampe erhitzt wird. Ist der Körper wirklich Arsenigsäure, so wird er verflüchtigt und sein Dampf beim Streichen über die glühende Kohle zu Arsen desoxydirt, das als ebenfalls bei dieser Temperatur dampfförmig sich an dem kalten Theil der Röhre zu einem spiegelnden Metallring absetzt, welcher, wenn der engere Theil der Röhre nach der Abkühlung abgeschnitten und die Kohle entfernt wird, bei weiterer Erhitzung der schief gehaltenen Röhre unter Entwicklung des Knoblauchgeruches wieder zu Arsenigsäure verbrennt, die bei hinreichend langer Röhre sich in dem kälteren Theil als ein weisses Sublimat verdichtet.

2) Eine andere Probe des fraglichen Körpers wird mit der hinreichenden Menge Wassers bis zur vollständigen Lösung gekocht; ist er Arsenigsäure, so giebt die in Proberöhren vertheilte Lösung

a. mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung oder Trübung, die auf Zusatz von Schwefelammonium oder reinen und kohlensauren Alkalien vollständig wieder verschwindet,
b. mit einem Ueberschuss von Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der sich in der eigenen Probeflüssigkeit, d. h. in freier Arsenigsäure, und in Ammoniak, auch etwas in Chlornatrium und Salpeter löst,
c. mit Chlorbaryum (nach stattgefundener Neutralisation der Probeflüssigkeit durch Ammoniak) einen weissen Niederschlag,
d. mit schwefelsaurem Kupferoxyd (in der ebenfalls durch Ammoniak neutralisirten Probeflüssigkeit) einen schön zeisig-grünen Niederschlag, der in Ammoniak und den anderen Alkalien, so wie auch in Säuren löslich ist, und
e. mit salpetersaurem Silberoxyd, das in der natürlich sauren Probeflüssigkeit eine gelbe Trübung, in der durch Ammoniak neutralisirten einen gelben Niederschlag, der von Ammoniak und von Salpetersäure gelöst wird, und
f. in dem in Thätigkeit begriffenen Marsh'schen Apparat ein Wasserstoffgas, das an der Luft entzündet mit weissem Licht und unter Verbreitung eines weissen Rauches verbrennt und bei Abschluss der Luft erhitzt in sich verdichtendes und dann spiegelartig glänzendes Arsen und Wasserstoffgas zerfällt.

Der erwähnte Marsh'sche Apparat kann auf die Weise zusammengesetzt werden, dass man in eine kleine Woulff'sche Flasche, in welche chemisch

reines Zink gegeben worden ist, einerseits einen langröhrigen Trichter bis an den Boden, andrerseits eine sehr kurze, ausserhalb rechtwinkelig gebogene Röhre einsetzt (statt der Woulff'schen Flasche kann man sich eines weithalsigen Kolbens oder dergl. mit einem zweimal durchbohrten Kork bedienen); mit dem äusseren Schenkel wird ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr und mit diesem eine sehr lange Gasleitungsröhre, die zu einer engen Spitze ausgezogen ist, verbunden. Ist die ganze Vorrichtung dicht verbunden, so giesst man durch den langröhrigen Trichter eine kleine Portion eines erkalteten Gemisches aus 1 Theil chemisch reiner Schwefelsäure und 5 bis 6 Theilen reinen Wassers; das dadurch in Freiheit gesetzte reine Wasserstoffgas verdrängt die atmosphärische Luft und entlässt in der Chlorcalciumröhre den Wasserdunst, so dass es vollkommen trocken durch die lange Röhre geht. Sobald man sich nach der S. 224 angegebenen Prüfungsweise überzeugt hat, dass nur Wasserstoffgas im Inneren des Apparates enthalten ist, ermittelt man die Reinheit desselben dadurch 1., dass man es an der Spitze der Röhre entzündet, wobei es eine Flamme geben muss, die kaum wahrnehmbar sein, durchaus keinen sichtbaren und riechenden Dampf verbreiten und gegen einen schwachen kalten Porzellanscherben gehalten, an diese nichts Anderes, als Wasser verdichten darf, und 2., dass man irgend einen Theil der langen Röhre durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, wobei in der Röhre Nichts wahrgenommen werden darf. Tritt in dem einen oder anderen Fall und besonders bei dem Erhitzen der Röhre in dieser Etwas auf, so ist das Zink oder die Schwefelsäure nicht rein und wenn auch die Verunreinigung nicht in Arsen besteht, so giebt doch der darauf anzustellende Versuch kein sicheres Resultat. Man muss dann die Materialien, die Schwefelsäure und das Zink, nach den S. 283 und 379 gemachten Angaben reinigen, resp. darstellen, bis man Präparate erhält, die in Betreff des aus ihnen zu entwickelnden Wasserstoffgases allen Anforderungen entsprechen. Chemisch reines Zink, welches bereits zu einem Versuch gedient hat, in welchem wirklich Arsen gefunden worden, ist für spätere Prüfungen darauf untauglich, da es trotz der Bildung von Arsenwasserstoff doch auch eine Portion Arsen aufnimmt, das bei den späteren Arbeiten mit verdünnter Schwefelsäure als Arsenwasserstoff auftritt.

Wenn man die vollkommene Ueberzeugung erlangt hat, dass unter gegebenen Verhältnissen reines Wasserstoffgas resultirt und die Entwicklung desselben, sein Verbrennen an der Spitze der langen Röhre und das Glühen eines Theiles derselben im Gang ist, so giesst man von der unter 2 (S. 881) angeführten Lösung einige Tropfen durch den langröhrigen Trichter in das Entwicklungsgefäss. Ist in dieser Lösung Arsenigsäure (oder Arsensäure oder ein Salz beider Säuren) enthalten, so treten fast augenblicklich sehr charakteristische Erscheinungen auf; die Flamme des Wasserstoffgases wird weiss, verbreitet einen weissen knoblauchartig riechenden Dampf, der sich an kalten Gegenständen zu einem weissen Mehl verdichtet, und ein gegen und in die Flamme gehaltener Porzellanscherben wird an der betroffenen Stelle mit einem metallischen Anflug bedeckt, während sich in der Röhre kurz hinter der glühenden Stelle ein metallisch spiegelglänzender Ring absetzt. In diesem Fall setzt man von der Lösung der Arsenigsäure (oder des oxydirten Arsen) unter fortwährender, nicht zu stürmischer Entwicklung des Wasserstoffgases in kleinen Portionen zu dem Gemische und erhitzt die lange Röhre von hinten nach vorn hin an verschiedenen Stellen, um möglichst viele der spiegelglänzenden Ringe darin absetzen zu lassen, die nach Beendigung der Arbeit durch Zerschneiden der Röhre gesondert und zum Theil weiter geprüft, zum Theil der richterlichen Behörde mit dem schriftlichen Aufsatz über den Gang und die Resultate der Untersuchung übergeben werden.

Wird bei der Ocularinspection ein anderer verdächtiger weisser oder farbiger Körper in den Speisen, Getränken u. s. w. gefunden, so wird er eben-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0894-1
DFG

falls möglichst gesondert, abgewaschen, getrocknet und gewogen; ist er ein arsenigsaures oder arsensaures Salz oder ein Schwefelarsen, so wird ersteres ebenfalls auf die angegebene Weise nach der Lösung eines geringen Theiles des gefundenen Körpers in Salzsäure im Marsh'schen Apparat, letzteres aber auf die S. 884 angegebene Weise untersucht.

Es mögen nun bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände fremde ungewöhnliche Körper aufgefunden worden sein oder nicht, so muss in jedem Fall der Gegenstand einer weiteren Untersuchung unterworfen werden, da die Arsenverbindungen zum Theil durch die Gegenwart des Wassers, zum Theil durch die anderen Substanzen gelöst oder auch so fein zertheilt sein können, dass ihre mechanische Absonderung unmöglich ist.

Hat man es mit einer reinen farblosen Flüssigkeit zu thun, so ist die Nachweisung der etwa vorhandenen Arsenigsäure und Arsensäure oder der vorhandenen Salze dieser Säuren leicht auszuführen, wenn nicht zugleich Stoffe vorhanden sind, welche die Reactionen mit den einen oder anderen der bezüglichen Reagentien aufheben. Solche Stoffe sind Salpeter, Kochsalz und Salmiak, welche die Erscheinungen durch Kalkwasser oder Metallsalze verhindern; aber in solchen Fällen giebt die Prüfung im Marsh'schen Apparat und das Resultat derselben den Ausschlag. In Betreff der Arsenigsäure unterwirft man kleine Quantitäten der hellen Flüssigkeit den Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Kalkwasser, Chlorbaryum, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd, wobei man jedoch, im Fall die Arsenigsäure mit einer Base verbunden ist, die Schwefelwasserstoffreaction in der mit Salzsäure angesäuerten Probe vornehmen muss; schliesslich wird die Prüfung im Marsh'schen Apparat angestellt. Bei der Vermuthung, dass die Vergiftung mit Arsensäure oder einem arsensauren Salz stattgefunden habe, prüft man die Flüssigkeit mit den unten angegebenen Reagentien und ebenfalls im Marsh'schen Apparat.

Selbst in ziemlich farbigen Flüssigkeiten, z. B. im Kaffee oder Bier, lässt sich mikrochemisch sehr leicht auf die Gegenwart von Arsenigsäure durch deren Reaction gegen Schwefelwasserstoff folgern. Wenn man nemlich mit einer derartig verdächtigen Flüssigkeit einen Streifen weissen Papieres benässt, so erscheint dieses nur sehr wenig gefärbt, wird aber bei Gegenwart von Arsenigsäure gelb, wenn man ihn in einen mit Schwefelwasserstoffgas erfüllten Raum hält und verliert diese Gelbfärbung wieder, wenn man ihn in einen Raum taucht, der ammoniakalische Dünste enthält. Auch im Marsh'schen Apparat lässt sich in solchen farbigen Flüssigkeiten das etwa vorhandene Arsen noch nachweisen, wenn dieselben nicht durch einen Gehalt gewisser organischer Stoffe die Eigenschaft haben, stark und in zusammenhängenden Blasen aufzuschäumen.

Bei verdächtigen Gegenständen, in denen durch die Ocularinspection fremde Körper gefunden, oder in Folge ihrer Beschaffenheit die Reagentien gar keine oder nur sehr ungenügende Aufschlüsse geben, muss man dieselben in einer Weise behandeln, dass die fremden giftigen Körper (das Arsen) chemisch isolirt oder in neue Verbindungen, die leicht zu untersuchen sind, verwandelt werden. Dieses kann nach verschiedenen Methoden geschehen.

1) Der zu untersuchende Gegenstand wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, bis die gerinnbaren Theile gehörig abgeschieden sind und die Flüssigkeit sich hell durchseihen lässt, worauf das Gemische mit Salpetersäure schwach übersäuert und nach dem Erkalten durchgeseihet, das Filtrat aber durch kohlensaures fast neutralisirt und mit einer grossen Menge Kalkwassers vermischt, in einem verschlossenen Gefäss der Ruhe überlassen wird. Der hierbei sich bildende (aus arsenigsaurem oder arsensaurem Kalk bestehende) Niederschlag wird nach dem Abgiessen der hellen Flüssigkeit auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und mit $^1/_3$ Kohlenpulvers vermengt, in einem lang-

halsigen Kolben der Erhitzung unterworfen, wobei jener, wenn er wirklich aus den genannten Salzen besteht, zersetzt wird und Arsen ausgiebt, das sich in dem kalten Hals des Kolbens verdichtet.

Diese Methode ist unzweckmässig, besonders wenn nur geringe Mengen Arsens vorhanden sind, weil der arsenigsaure Kalk in dem vorhandenen Salpeter etwas löslich ist. Es ist daher besser, wenn einmal das Kochen der verdächtigen Substanzen mit Kalilauge gewählt worden ist, die alkalische Abkochung mit Salzsäure zu übersäuern und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, wodurch vorhandener Arsen als Schwefelarsen gefällt wird.

2) Der verdächtige Gegenstand wird mit wässeriger Salzsäure gekocht, wodurch ein grosser Theil der organischen Stoffe gerinnt und die etwa vorhandene fein pulverige Arsenigsäure oder deren Salz in Lösung kommt; aus dem Filtrat wird nun durch langes fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Schwefelarsen abgeschieden, das, wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und selbst mit durch das Filter geht, beim Zusatz von etwas Kochsalz sich aber leicht absetzt und auf dem Filter sammeln lässt.

3) Die zweckmässigste Methode zur Behandlung der verdächtigen Gegenstände besteht darin, dass man sie entweder unter portionenweisem Zusatz von Königswasser erhitzt oder in Wasser vertheilt mit Chlorgas behandelt und zwar in beiden Fällen so lange, bis alle organische Materie zerstört ist. Hierbei wird jede Verbindung des Arsens, wenn sie es nicht schon ist, in Arsensäure verwandelt, die leicht in dem vorhandenen Wasser löslich ist. Die Flüssigkeit wird nach dem Aufkochen durchgeseihet, das erkaltete Filtrat durch Ammoniak neutralisirt, hierauf mit überschüssigem Schwefelammonium einige Stunden hindurch in einem verschlossenen Gefäss digerirt und dann mit so viel Salzsäure in kleinen Portionen vermischt, als noch ein Aufbrausen und eine Fällung stattfindet, dann der Ruhe überlassen und der von der hell gewordenen Flüssigkeit getrennte Bodensatz auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und als Schwefelarsen in weitere Untersuchung genommen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Schwefelarsen, so wie auch die gelben festen Körper, die bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände, (die gelben Farben auf Conditorwaaren u. s. w.) wurden früher auf folgende Weise weiter untersucht. Man zerreibt die getrockneten Niederschläge oder gefundenen fremden gelben Körper zu einem feinen Pulver und vermengt sie mit ihrem gleichen Gewicht trocknen kohlensauren Natrons und dem halben Gewicht Kohlenpulvers, giebt das Gemenge in eine lange Glasröhre, bei grösseren Quantitäten auch in einen langhalsigen Kolben, und unterwirft es einer langsam gesteigerten Erhitzung. Bestehen die Niederschläge oder die fremden Körper aus Schwefelarsen, so tritt bei der erhöhten Temperatur dessen Schwefel an das Natrium, dagegen der Sauerstoff des Natrons an das Arsen zu Arsenigsäure, die aber wiederum den Sauerstoff an die Kohle abgiebt, so dass zuletzt Schwefelnatrium, reines Arsen, Kohlensäure und Kohlenoxyd resultiren, von denen ersteres mit dem Ueberschuss an Kohle im Rückstand verbleibt, Arsen sich verflüchtigt, aber an dem kälteren Theil des Gefässes wieder verdichtet, und Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Der Theil der Glasröhre oder des Kolbens, an dem das Arsen festsitzt, wird nach dem Erkalten vorsichtig abgesprengt und sein Inhalt zum Theil näher geprüft und zum Theil als Befund der richterlichen Behörde mit übergeben.

Bei den Fällungen der mit Kalilauge, Salzsäure, Königswasser oder Chlor behandelten Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff wird nicht selten eine gelbe organische Materie mit niedergeschlagen, die, wie überhaupt die Gegenwart aller organischen Stoffe, also auch der gelben Substanz aus den verdächtigen Gegenständen, Conditorwaaren u. s. w. bei dem angegebenen Ab-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0896-3
DFG

scheidungsverfahren des Arsens störend einwirken oder zu Täuschungen Anlass geben können, indem sie Verkohlungsproducte geben, welche entweder den metallischen Glanz des Arsens maskiren oder selbst von schwarzglänzender Beschaffenheit sind. Um diesen Täuschungen vorzubeugen, behandelt man jetzt die gelben Niederschläge, alle fremden gelben Körper, den Ueberzug der Conditorwaaren, die übrigen arsenhaltigen Farben, überhaupt alle auf Arsen verdächtigen Gegenstände in folgender Weise: 1 Theil der fein zerriebenen Substanz wird mit 4 Theilen Salpeterpulvers und 1 Theil kohlensauren Kalis innigst vermengt, das Gemische zu kleinen Portionen in einen bis zum Glühen erhitzten Porzellantiegel gegeben und das Ganze zuletzt so lange geglüht, bis der Inhalt des Tiegels im ruhigen Fluss ist. Hierbei werden durch die Salpetersäure der Schwefel, das Arsen, alle etwa vorhandenen Metalle und die brennbaren Bestandtheile der organischen Materie vollkommen oxydirt und die gebildete Arsensäure und Schwefelsäure, so wie auch erzeugte Kohlensäure verbinden sich mit dem Kali des Salpeters, während die Metalloxyde am Boden abgesondert (und für sich untersucht) werden. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gelöst und das genau durch Salpetersäure neutralisirte Filtrat auf Arsensäure mit folgenden Reagentien geprüft:

a. mit Schwefelwasserstoff, welcher in der angesäuerten Lösung, besonders nach der Digestion oder Erhitzung, einen gelben, in reinen, kohlensauren und geschwefelten Alkalien löslichen Niederschlag giebt;
b. mit Kalkwasser, durch welches in der neutralen Lösung ein weisser, in Säuren und Ammoniaksalzen löslicher Niederschlag gebildet wird;
c. mit Chlorcalcium, welches neben schwefelsaurem Kalk aus der neutralen Lösung ebenfalls arsensauren, in Säuren und Ammoniaksalzen löslichen arsensauren Kalk niederschlägt;
d. mit schwefelsaurem Kupferoxyd, durch welches in der neutralen Lösung ein blaugrünlicher, in Alkalien und Säuren löslicher Niederschlag gebildet wird, und
e. mit salpetersaurem Silberoxyd, das in der neutralen Lösung einen braunrothen, in Säuren und Alkalien löslichen Niederschlag verursacht.

Nach diesen Prüfungen behandelt man endlich die Lösung im Marsh'schen Apparat und sucht in der langen Röhre möglichst viele spiegelglänzende Metallringe durch Erhitzen an den betreffenden Stellen abzusetzen, um diese dann zum Theil auf Arsen zu prüfen, zum Theil dem Gerichtshof zu übergeben. Diese Anflüge sowohl, als auch die metallglänzenden Abscheidungen von Arsen bei der Zersetzung des Kalksalzes mit Kohle oder des Schwefelarsens mit kohlensaurem Natron und Kohle müssen gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie hierin sehr leicht oxydiren und unscheinbar werden.

Die wichtigsten Reactionen, durch welche constatirt wird, dass der metallglänzende Anflug aus Arsen besteht, sind folgende:

1) er ist bei Abschluss der Luft unveränderlich und lässt sie von einem zu einem anderen kälteren Ort verflüchtigen;

2) er verbrennt beim Erhitzen unter dem Zutritt der Luft in einer schief gehaltenen offenen Röhre unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches zu weisser Arsenigsäure, welche nach dem Lösen in Wasser mit Reagentien die S. 881 beschriebenen Erscheinungen giebt;

3) er verwandelt sich beim Erhitzen mit Königswasser in Arsensäure, die nach der Entfernung der Säure, Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Kali die oben beschriebenen Erscheinungen zeigt;

4) er löst sich sehr leicht in einer Chlorkalklauge, wodurch er sich von

dem unter gleichen Umständen aus Antimonverbindungen erhaltenen Anflug unterscheidet, worüber noch im Nachstehenden zu vergleichen ist.

Ermittlung des Antimons.

Das Antimon und seine Verbindungen finden nur in einzelnen Fällen eine technische Verwendung, so dass sie wohl nur selten zu Vergiftungen Anlass geben oder zu verbrecherischen Zwecken dienen können. Ausserdem haben seine giftigsten, nemlich die löslichen Verbindungen nicht allein einen so ekelhaften metallischen Geschmack, dass dadurch schon bei kleinen Dosen die damit verunreinigten oder absichtlich vermischten Speisen und Getränke dem Geniessenden Widerwillen erregen, sondern auch so bedeutende brechenerregende Eigenschaften, dass sie selbst nach dem Genuss bald wieder entleert, d. h. ausgebrochen werden. Trotzdem können unabsichtliche oder verbrecherische Vergiftungen durch Antimon vorkommen und zwar gewöhnlich mit demjenigen Antimonialpräparat, welches unter dem Namen Brechweinstein bekannt ist, oder mit antimonhaltigen Metallgefässen, in welchen Wein längere Zeit gestanden hat und genossen wird. Jedoch ist das Auffinden von Antimon in dem Erbrochenen der Erkrankten oder in dem Mageninhalt der Verstorbenen nicht immer ein Beweis einer damit beabsichtigten oder zufällig stattgefundenen Vergiftung, sondern es kann in diese Gegenstände durch Verordnung des Arztes in Folge von Krankheitserscheinungen, die eine Gabe von Brechweinstein indiciren, gelangt sein, und es hat der mit der Untersuchung beauftragte Sachverständige insbesondere dahin zu sehen, dass er die Merkmale zwischen Antimon und Arsen klar darlegt.

Bei der Ermittlung des Antimons hat man, je nachdem dasselbe als eine lösliche oder als eine unlösliche Verbindung in den darauf verdächtigen Gegenständen enthalten ist, verschieden zu verfahren. Im ersteren Fall sind die Speisen und Getränke, wenn diese nicht heller Beschaffenheit sind, das Erbrochene oder der Mageninhalt mit Wasser zu digeriren und zu erschöpfen; das Ganze wird auf ein Seihetuch gebracht und die durchgelaufene Flüssigkeit nöthigen Falles durch Papier filtrirt. Ein sehr kleiner abgewogener Theil des Filtrates wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; wird durch diesen eine orangerothe Fällung veranlasst, die nicht wieder bei Zusatz von Ammoniak, wohl aber bei dem von Schwefelammonium verschwindet, so kann daraus auf die Gegenwart einer löslichen Antimonverbindung gefolgert werden. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wird ein anderer Theil der filtrirten Flüssigkeit zu kleinen Quantitäten in den in Thätigkeit gesetzten Marsh'schen Apparat gegeben; erhält die fast farblose Flamme des brennenden Wasserstoffgases einen weissen Glanz und verbreitet sie einen dicken Rauch, ohne dass der knoblauchartige Geruch auftritt, so kann man von der Gegenwart des Antimons überzeugt sein. Zur vollkommenen Sicherstellung desselben und zur gleichzeitigen Nachweisung von etwa vorhandenem Arsen muss man aber in der am Marsh'schen Apparat befindlichen Röhre einen möglichst langen metallischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0898-4
DFG

Anflug (von Antimon und Arsen) niederschlagen, indem man unter Nachgiessen kleiner Portionen der zu prüfenden Flüssigkeit und der zur Wasserstoffentwicklung nöthigen verdünnten Schwefelsäure die Röhre kurz von ihrer Spitze weg nach der Chlorcalciumröhre zu langsam streichend durch die Flamme einer Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt. Nachdem die Röhre auf diese Weise innerlich in Folge der Zersetzung des Antimon- (und Arsen-) Wasserstoffgases metallisch überzogen ist, lässt man sie erkalten, nimmt sie ab und schneidet sie in zwei verschieden lange Stücke. Das kürzere Stück taucht man in eine Chlorkalklösung, in welcher das etwa vorhandene Arsen gelöst, dann aber auch mechanisch das Antimon losgerissen wird; man prüft die helle Flüssigkeit durch Kochen mit Schwefelwasserstoffwasser und etwas Salzsäure, wodurch das etwa vorhandene Arsen als gelbes, in reinem und geschwefeltem Ammoniak lösliches Schwefelarsen gefällt wird, während der nur mechanisch abgerissene Theil des Röhrenanfluges gehörig mit Wasser abgewaschen und in Königswasser gelöst mit Schwefelwasserstoffwasser auch ohne Zusatz von Salzsäure und ohne Kochen mit Schwefelwasserstoff einen orangefarbenen, nicht in reinem, wohl aber in geschwefeltem Ammoniak löslichen Niederschlag geben muss. Um aber allen Zweifeln vorzubeugen und Antimon von dem Arsen genau zu trennen und zu bestimmen, wird der längere Theil der mit dem metallischen Anflug versehenen Röhre an das Chlorcalciumrohr eines genau wie der Marsh'sche Apparat eingerichteten, Schwefeleisen enthaltenden Gasentwicklungsapparates gesetzt, hierin durch Nachgiessen von verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dann, nachdem durch dieses alle atmosphärische Luft des Apparates verdrängt worden, durch die Flamme einer Weingeistlampe gegen den Strom hin erhitzt, wobei sich das Antimon und Arsen mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffes unter Freiwerden von Wasserstoff verbinden. Sind jene Stoffe vollkommen geschwefelt, was sich durch das Verschwinden des Metallglanzes kund giebt, so lässt man die Röhre erkalten, nimmt sie dann ab und setzt sie nun an einem dem vorigen gleich eingerichteten Apparat, in dem aus Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung Salzsäuregas ausgetrieben wird, das beim Streichen über das Chlorcalcium die Wasserdämpfe verliert; an dem äusseren, ursprünglich etwas gebogenen Theil der die geschwefelten Stoffe enthaltenden Röhre legt man eine Kugel mit etwas Wasser; so wie das Salzsäuregas einströmt, tritt es nur mit dem Schwefelantimon in Wechselwirkung und es entsteht äusserst flüchtiges Antimonchlorür (das nach dem Wasser übergeht und hier in Antimonoxychlorür und Salzsäure zerfällt) und Schwefelwasserstoff, (der sofort wieder auf das Antimonoxychlorür schwefelnd wirkt), während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt, das aus der erkalteten Röhre durch Eintauchen in Ammoniak gelöst wird. Jede der geschiedenen Schwefelverbindungen wird mit Salpeter und kohlensaurem Natron eingeschmolzen, in Wasser gelöst, das Filtrat angesäuert und im Marsh'schen Apparat zu Antimon und Arsen reducirt.

Wenn die verdächtigen Gegenstände von solcher Beschaffenheit sind, dass sie mit Wasser nur dunkelfarbige oder trübe, nicht filtrirbare Flüssigkeiten geben, diese auch nicht zur Prüfung im Marsh'schen Apparat geeignet sind, so sucht man für den Fall, dass unlösliche Antimonverbindungen vorhanden sein sollten, durch Schlemmen mit Wasser die leichteren von den schwereren zu trennen, und letztere für sich zu untersuchen. Ist aber keine Scheidung durch Lösen oder Schlemmen möglich, so wird ein Theil des verdächtigen Gegenstandes vollkommen eingetrocknet, fein zerrieben und mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kalis und der 4fachen Menge gepulverten Salpeters innigst vermengt, das Gemische zu kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel getragen, schliesslich bis zum ruhigen Fluss erhitzt und die erkaltete Masse, welche bei Gegenwart von Antimon jedenfalls antimonsaures

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0899-3

vielleicht auch arsensaures Kali enthält, in Wasser gelöst, wobei etwa vorhanden gewesene Metalle als Oxyde (die näher untersucht werden) zurückbleiben oder (wie Chrom oder Mangan) farbige Lösungen bedingen. Die farbige Lösung wird durch die leichte Zersetzbarkeit und das Verschwinden der Farbe bei Berührung mit organischen Körpern auf Mangan und in dem neutralisirten Zustand durch Bleisalze auf Chromsäure geprüft und aus ihr Antimonsäure nebst etwa vorhandenem Zinnoxyd durch Uebersättigen mit Salpetersäure abgeschieden. Dieser Niederschlag ist dann nur als Zinnoxyd zu betrachten, wenn er in dem Wasserstoffgas des Marsh'schen Apparates keine Veränderung beim Anzünden oder Erhitzen veranlasst, enthält aber Antimonsäure oder besteht allein daraus, wenn das Gas mit weissem Licht und Rauch verbrennt und beim Erhitzen in der Röhre einen Metallanflug giebt. Die Flüssigkeit, aus welcher durch die Salpetersäure die Antimonsäure (und das Zinnoxyd) abgeschieden worden ist, wird neutralisirt und auf Arsensäure durch die dort angegebenen Reagentien, besonders aber im Marsh'schen Apparat untersucht.

Hat man bei der Ocularinspection der verdächtigen Gegenstände unlösliche aussergewöhnliche Körper gefunden, so kann man diese, überhaupt alle auf Antimon zu untersuchenden Körper, auch dadurch schnell auf Antimon prüfen, dass man sie getrocknet und zerrieben mit Soda vermengt auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt; entsteht hierbei ein weisser Beschlag und ein sprödes Metallkorn, das bei der Lösung in concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit giebt, welche in reines Wasser getröpfelt, eine weisse Fällung verursacht, aber in einer Lösung von Weinstein und Weinsäure keine Veränderung hervorbringt, jener weisser Niederschlag aber, sowie auch diese weinsaure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff orange gefärbt oder gefällt wird, so kann man mit Sicherheit auf Antimon schliessen und dieses aus einem Theil der weinsauren, noch nicht mit Schwefelwasserstoff vermischten Flüssigkeit durch die Prüfung im Marsh'schen Apparat nachweisen.

Ermittlung des Phosphors.

Durch die sehr häufige Verwendung des Phosphors zur Darstellung der zum Vergiften von Ratten und Mäusen dienenden Phosphorlatwerge und besonders in Folge der Fabrikation der Jedermann zugänglichen Streichzündhölzer spielt der Phosphor in der Neuzeit bei fahrlässigen oder absichtlichen Vergiftungen eine sehr berüchtigte Rolle und es ist seine Ermittlung nicht selten der Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen.

In den auf Phosphor verdächtigen Gemischen, wie Speisen und Getränken, in dem Erbrochenen und in dem durch den Stuhlgang Entleerten der Erkrankten oder im Mageninhalt der Verstorbenen wird der Phosphor nicht selten schon dadurch erkannt, dass derartige Gegenstände beim Vertheilen auf flachen Gefässen und schwachen Erwärmen im Dunkeln einzelne stark leuchtende Stellen zeigen oder auf der ganzen Oberfläche schwach leuchten. Im ersteren Fall sucht man die leuchtenden Stellen mit einer Pincette oder einem Löffel herauszunehmen und bringt sie in kaltes Wasser, womit sie etwas abgespült und dann darin so weit erhitzt werden, dass der Phosphor schmilzt und zu grösseren Tropfen zusammentritt, die nach dem Erkalten leicht gesondert und bei den so charakteristischen Eigenschaften des Phosphors gar nicht verkannt werden können. — Findet jedoch an den verdächtigen Gegenständen nur ein gleichmässiges schwaches Leuchten statt, so dass keine Absonderung einzelner Theile erfolgreich sein würde, so muss man jene in einem verschlossenen Gefäss mit so viel Aether

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0900-4
DFG

anhaltend schütteln, dass dieser sich in der Ruhe wenigstens zum Theil wieder absondern kann; in dieser abgegossenen ätherischen Schicht lässt sich der Phosphor dadurch nachweisen, dass einzelne Tropfen auf Papier gebracht, nach dem Verdampfen des Aethers eine Entzündung veranlassen, indem der Phosphor dabei so fein zertheilt hinterbleibt, dass er sich an der Luft sehr rasch und unter Entflammung oxydirt. Wenn aber nur sehr geringe Mengen Phosphors und zugleich in Aether lösliche Stoffe, z. B. Fett, vorhanden sind, so kann jener dadurch so maskirt werden, dass er weder in der erwärmten Substanz noch in dem ätherischen Auszug leuchtet. In solchen Fällen soll selbst $^1/_{140000}$, also auf 18 Pfund der verdächtigen Substanz 1 Gran Phosphors noch dadurch nachzuweisen sein, dass man jene schwach mit Schwefelsäure angesäuert und in Berührung mit einem Stück Schwefels in einer Retorte mit Vorlage $^1/_4$ Stunde hindurch kocht. Nach dem Erkalten wird der Schwefel gesondert, abgewaschen und getrocknet, worauf man ihn im Dunkeln bis auf 50 bis 60° C. erwärmt, wobei er, weil er den Phosphor aus dem Gemische angezogen hat, leuchtet, so wie er auch, wenn er nur 1 % Phosphors enthält, schon ohne Erwärmung an der Luft raucht und sich beim Uebergiessen mit salpetersaurer Silberoxydlösung grünlich schwarz färbt. Zur Sicherstellung der Gegenwart von Phosphor im Schwefel wird derselbe mit Salpetersäure behandelt, wodurch der Phosphor nebst dem Schwefel oxydirt und Phosphorsäure und Schwefelsäure gebildet und in der von der freien Salpetersäure befreieten und mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch nachgewiesen wird, dass sie mit schwefelsaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag und dass sie nach dem Eintrocknen mit Borsäure vor dem Löthrohr eingeschmolzen und mit einem Eisendraht in Berührung gebracht, ein sprödes magnetisches Korn von Phosphoreisen giebt. Auch das wässerige Destillat von dem verdächtigen Gemische mit Schwefel kann eine niedere Oxydationsstufe des Phosphors enthalten, in welchem Fall es mit Salpetersäure eingedampft und durch Ammoniak neutralisirt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd giebt.

Wenn der auf Phosphor verdächtige Gegenstand lange Zeit an der Luft gestanden hat, so kann wirklich vorhandener Phosphor sich bereits so weit oxydirt haben, dass seine Nachweisung in Substanz oder durch Binden an Schwefel unmöglich wird. Aber auch in den Oxydationsproducten ist die Ermittlung des Phosphors unzuverlässig, weil Phosphorsäure in allen thierischen Flüssigkeiten und in den meisten Nahrungsmitteln enthalten ist. Nur in solchen Fällen, wo die Oxydation noch nicht bis zur Bildung von Phosphorsäure, sondern nur bis zu der von Phosphorigsäuren vorgeschritten ist, wo dann eine abfiltrirte Probe des wässerigen Gemisches in salpetersaurer Silberoxydlösung eine Reduction veranlasst, lässt sich dahin folgern, dass Phosphor vorhanden gewesen ist.

Ermittlung der Chromverbindungen.

Die in der Regel sehr schön farbigen Verbindungen des Chroms dienen mitunter zur Bemalung von Conditorwaaren u. s. w. und können, da sie schädlich wirken, Gegenstand gerichtlich- oder polizeilich chemischer Untersuchungen werden.

Bei der Ermittlung derartiger Verbindungen erhält man durch die Anwendung des Löthrohrs die ersten Anhaltepunkte: an einen zu einem Oehr umgebogenen Platindraht schmilzt man etwas Borax zu einer Perle an, bestreut diese mit der zu untersuchenden Substanz und erhitzt sie mit oder ohne Zusatz von etwas Zinn abwechselnd in der äusseren und inneren Flamme von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0901-0

Neuem; entsteht dabei unter allen Verhältnissen eine grüne beständige Perle, so ist Chrom vorhanden.

Ist dadurch auf die Gegenwart von Chrom hingewiesen worden, so kocht man einen Theil der fraglichen Substanz mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne ein, löst den Rückstand in kochendem, mit etwas Schwefelsäure vermischten Wasser, übersättigt das Filtrat mit kohlensaurem Kali und kocht es abermals auf. Ist die alkalische Flüssigkeit gelb, wird sie durch Uebersättigen mit Schwefelsäure noch gelber, fällt sie nach der Uebersättigung mit Salpetersäure Bleioxydsalze gelb und wird sie bei Zusatz von schwefeligsaurem Kali grün, so ist die Gegenwart von Chrom dargethan. Man kann auch, wenn Chromoxyd vorhanden ist, den fraglichen Körper mit der doppelten Menge Salpeters vermischt, in einen glühenden Porzellantiegel tragen, diesen bis zum ruhigen Fluss des Inhaltes weiter erhitzen, die erkaltete Masse in Wasser lösen und das durch Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit Bleioxydsalzen und schwefligsaurem Kali prüfen.

Ermittlung der Quecksilberverbindungen.

Die löslichen Quecksilberverbindungen gehören zu den stärksten Giften und können, da mehrere derselben technische Anwendung finden, zu fahrlässigen oder absichtlichen Vergiftungen Anlass geben.

Die Ermittlung der löslichen Quecksilberverbindungen ist sehr leicht auszuführen. Der verdächtige Gegenstand wird, wenn er nicht bereits in Wasser gelöst ist, mit Wasser ausgezogen und ein Theil des Filtrates mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser vermischt, wodurch bei Gegenwart von Quecksilber (aber auch verschiedener anderer Metalle) ein schwarzer Niederschlag gebildet wird. Um nun das Quecksilber zu constatiren, wird das Filtrat vertheilt und eine Probe mit Salzsäure vermischt, die bei Gegenwart eines Quecksilberoxydulsalzes einen weissen, durch Ammoniak nicht gelöst, aber schwarz werdenden Niederschlag veranlasst, eine andere Probe mit Kali geprüft, das in Quecksilberoxydsalzen und in Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag giebt, eine dritte Probe mit blankem metallischem Kupfer in Berührung gesetzt, welches von allen löslichen Quecksilberverbindungen weiss überzogen wird, indem es sich oberflächlich verquickt, und eine vierte Probe schliesslich mit Phosphorigsäure oder Ameisensäure erwärmt, wobei Quecksilberoxydul- und Oxydsalze vollständig reducirt werden, Quecksilberchlorid aber in unlösliches Quecksilberchlorür übergeht.

Sind die verdächtigen Substanzen der Art, dass die vorhandenen löslichen Verbindungen des Quecksilbers keine helle Lösung geben oder diese durch Nebenbestandtheile in unlösliche Verbindungen verwandelt worden sind, oder sind überhaupt an und für sich unlösliche Quecksilberverbindungen darin zu vermuthen, so bringt man sie fürerst zur vollkommenen Trockne und dann mit Soda vermischt in eine gebogene Röhre oder in eine Retorte, deren Biegung oder Hals unter Wasser mündet, worauf man den Inhalt stark erhitzt. Die etwa vorhandene Quecksilberverbindung wird durch die Soda zersetzt, so dass Quecksilber oder Quecksilberoxyd frei wird, welches aber durch die Hitze ebenfalls zersetzt wird und das Metall geht als Dampf in das Wasser, wo es sich nebst empyreumatischen Stoffen verdichtet. Vereinigt es sich hierbei nicht zu Kugeln, so wird der gesammte Absatz in dem Wasser mit Salpetersäure digerirt und die gebildete Lösung mit einem ameisensauren Alkali gekocht, wobei metallisches Quecksilber auftritt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0902-6
DFG

Ermittlung der Bleiverbindungen.

Da das Blei sowohl in mehreren seiner Verbindungen, z. B. als Bleizucker, bei den Künsten und Gewerben eine sehr verbreitete Anwendung hat, als auch nicht selten zu Gefässen verarbeitet wird, jene aber giftig wirken und diese, so wie auch die bleihaltigen Glasuren anderer Gefässe durch verschiedene Flüssigkeiten angegriffen und gelöst werden, also ebenfalls giftige Verbindungen bilden, so gehören durch derartige Stoffe bedingte Vergiftungen nicht zu den seltenen Fällen. Wenn jene Verbindungen selbst auch wohl nur selten zu verbrecherischen Zwecken verwendet werden, so sind doch um so mehr fahrlässige oder gewinnsüchtige Zwecke die Ursache von Bleivergiftungen und es darf nur auf die oft so leicht zersetzbare Bleiglasur von Kochgeschirren, auf das Reinigen der Wein- und Bierflaschen mit Schrotkörnern (die sich nicht selten bei dem Schwenken in den gewöhnlichen Flaschen an den engeren Theil des Bodens ungemein festsetzen oder an der rauhen Wand der irdenen Flaschen abreiben, wo dann bei der Auffüllung der Gefässe mit säurehaltigen Flüssigkeiten, wie Wein und Bier immer sind, eine Lösung der sogar arsenhaltigen Schrotkörner oder deren abgeriebenen Masse stattfindet) und auf die früher so gebräuchliche Versüssung saurer Weinarten durch Digestion mit Bleioxyd hingewiesen werden, um zu zeigen, wie so oft unerwartete Bleivergiftungen vorkommen können, die um so gefährlicher sind, als sie in den ersten Stadien gewöhnlich nicht erkannt oder berücksichtigt werden.

Sind die den Speisen und Getränken und dem Erbrochenen beigemischten Bleiverbindungen in Wasser löslich oder vielmehr behalten die in der Vermischung mit anderen unorganischen oder organischen Stoffen vermengten Bleiverbindungen die in Wasser lösliche Beschaffenheit, so ist deren Ermittlung sehr leicht, indem dann der wässerige filtrirte Auszug in der Regel fast wasserklar ist und in ihm leicht das Blei durch Schwefelwasserstoff an dem schwarzen, durch Schwefelsäure an dem weissen und durch chromsaures Kali oder Iodkalium an dem gelben Niederschlag nachweisbar ist. Sind die Bleiverbindungen hingegen an und für sich unlöslich oder es geworden und mit viel organischer Materie verbunden, so werden sie fürerst getrocknet und zerrieben, dann mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kalis und der 4fachen Menge Salpeterpulvers vermengt, in einem glühenden Porzellantiegel zu kleinen Portionen eingetragen, hierauf bis zum ruhigen Fluss erhitzt und die erkaltete Masse in Wasser gelöst. Ist nur wenig Bleioxyd mit vielem freiem Kali vorhanden, so geht jenes in die wässerige Lösung mit über und wird in der durch Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit mit den oben angegebenen Reagentien erkannt; ist hingegen viel Bleioxyd vorhanden, so bleibt dieses zum grössten Theil ungelöst und es wird nach dem Auswaschen und Lösen in Salpetersäure durch dieselben Reagentien nachgewiesen.

Sind unlösliche Bleiverbindungen für sich Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen oder lassen sich solche aus den darauf zu prüfenden Gegenständen für sich oder mit wenig organischer Materie aussuchen, so wird

das Blei leicht daraus dadurch abgeschieden und erkannt, dass jene nach dem Abtrocknen mit schwarzem Fluss vermengt, auf der Kohle vor dem Löthrohr einen in der Hitze dunkelbraunen, beim Erkalten citronengelben Beschlag und in der geschmolzenen Masse ein oder mehrere Metallkörner geben, die sich leicht schneiden und breit schlagen lassen und beim Lösen in Salpetersäure eine Flüssigkeit geben, die durch die angeführten Reagentien in der angegebenen Weise gefällt wird.

Ermittlung der Zinkverbindungen.

Das Zink dient nicht selten zur Anfertigung von Gefässen, in welchen verschiedene Flüssigkeiteu, namentlich aber Milch, um diese gegen die Säuerung zu schützen, aufbewahrt werden. Da das Zink sich aber leicht durch salz'ge, alkalische und saure Flüssigkeiten oxydirt und löst (die Sicherung der Milch gegen das Sauerwerden in Zinkgefässen beruht eben auf der Bindung der entstehenden Milchsäure durch das Zinkoxyd), die entstehenden Verbindungen aber schädlich auf den thierischen Organismus wirken und das schwefelsaure Zinkoxyd, der Zinkvitriol, nicht allein im Handel in einer dem Zucker sehr ähnlichen Form vorkommt, sondern auch mitunter zum Klären des Zuckersaftes verwendet wird, so kommt es wohl vor, dass durch derartige Verbindungen unabsichtliche Vergiftungen veranlasst werden, die gewöhnlich in Folge des darauf eintretenden Erbrechens gehoben werden.

Sollten derartig verunreinigte Speisen und Getränke oder das Erbrochene zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen Anlass geben, so sind jene Gegenstände mit Wasser zu erschöpfen: das Filtrat wird zum kleinen Theil angesäuert und mit Schwefelwasserstoff, zum kleinen Theil neutral mit Schwefelammonium geprüft; entsteht durch ersteres keine, durch letzteres eine weisse Fällung und wird in einer anderen Probe durch reines Ammoniak ein weisser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag gebildet, so ist hiermit Zink nachgewiesen. Sind unlösliche Zinkverbindungen zu vermuthen, so kocht man die verdächtige Substanz mit wässeriger Schwefelsäure und prüft das Filtrat in derselben Weise. Zeigt sich die Schwefelsäure unwirksam, so wird eine getrocknete Probe der Substanz mit schwarzem Fluss auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, wobei vorhandene Zinkverbindungen auf der Kohle einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weissen Beschlag gegeben. Ist sehr viel organische Materie vorhanden, so wird die verdächtige Substanz getrocknet, zerrieben und auf die bereits mehrmals erwähnte Weise mit kohlensaurem Kali und Salpeter in einem Porzellantiegel eingeschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser aufgenommen, wobei sich vorhandenes Zinkoxyd gewöhnlich mit löst und in der genau neutralisirten Flüssigkeit durch die angegebenen Reagentien nachgewiesen wird.

Ermittlung der Kupferverbindungen.

Das Kupfer dient sowohl als solches, als auch in seinen Legirungen, wie Messing, Neusilber u. s. w. zur Anfertigung der verschiedenartigsten Koch-, Speise- und Trinkgeschirre; so bekannt nun seine Eigenschaft ist, in Berührung mit verschieden-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0904-7

artigen Speisen und Getränken, besonders beim längeren Stehen in gewöhnlicher Temperatur sog. Grünspan anzusetzen, d. h. sich zu oxydiren und mit Säuren zu verbinden, und so bekannt es ist, dass dadurch Speisen und Getränke sehr nachtheilige und selbst giftige Eigenschaften erhalten, so oft kommen doch noch durch Fahrlässigkeit auf diese Weise veranlasste Vergiftungen vor.

Die in verdächtigen Speisen oder Getränken enthaltenen löslichen oder löslich gebliebenen Kupferverbindungen lassen sich aus jenen, zum Theil nach dem Anrühren mit Wasser, durch Filtriren insoweit trennen, dass in dem Filtrat die Gegenwart von Kupfer durch Schwefelwasserstoff an dem schwarzen, durch Ammoniak an dem blauen, mit lasurblauer Farbe im Ueberschuss löslichen und durch Blutlaugensalz an dem braunrothen Niederschlag und durch metallisches Eisen an dem daran entstehenden braunen Beschlag erkannt werden kann. Bei zu vermuthenden unlöslichen Kupferverbindungen prüft man diese entweder vor dem Löthrohr in einer auf einem Platindrahtöhr eingeschmolzenen Boraxperle, die durch Kupfer in der äusseren Flamme grün, in der inneren braunroth oder rubinroth gefärbt wird, oder durch Kochen mit wässeriger Schwefelsäure, Fällen des Filtrates durch Schwefelwasserstoff, Lösen des Niederschlags in Salzsäure und Versuchen der Lösung mit den oben angegebenen Reagentien. Ist viel organische Materie vorhanden, so wird der Körper getrocknet, mit kohlensaurem Kali und Salpeter eingeschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser gelöst, etwa zurückbleibendes Kupferoxyd aber in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit wie oben geprüft.

Ermittlung der Blausäure.

Die Vergiftungen durch Blausäure werden wohl meist nur von solchen Personen und zwar an sich selbst ausgeführt, denen die Erlangung dieses so schnell tödtenden Giftes aus den Apotheken oder Fabriken in Folge ihrer bürgerlichen Thätigkeit nichts im Wege steht oder die Herstellung desselben leicht ausführbar ist. Doch können auch an anderen Personen Vergiftungen damit oder mit dem blausäurehaltigen Bittermandelöl und daraus verfertigten Flüssigkeiten ausgeführt worden sein.

Bei Untersuchungen auf Blausäure hat man den fraglichen Körper, wenn er nicht schon eine reine wässerige Lösung ist, in eine solche zu verwandeln, indem man ihn (die verdächtigen Speisen, Getränke, den Mageninhalt u. s. w.) nöthigen Falles mit Wasser angerührt in eine Retorte giebt und ihn hier bei sehr vorsichtiger Feuerung der Destillation unterwirft, die zuerst übergehenden Antheile des Destillates, welche die Blausäure enthalten, aber in einer sehr kühl gehaltenen Vorlage aufsammelt. Dieses Destillat oder jenes reine wässerige Fluidum hat, wenn Blausäure vorhanden ist, folgende charakteristische Eigenschaften: es hat den eigenthümlichen Geruch der Blausäure oder nach bitteren Mandeln und giebt beim Vermischen mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Aetzkali einen blaugrünlichen, beim Uebergiessen mit Salzsäure tief blau werdenden Niederschlag. Der Mangel dieser Eigenschaften ist jedoch noch kein Beweis, dass keine Vergiftung mit Blausäure stattgefunden habe, denn diese ist besonders bei Gegenwart organischer Körper so leicht zersetzbar, dass sie fast unter den Händen verschwindet. In solchen Fällen kann nur

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0905-3

der Arzt aus den für Blausäure sehr auffallenden Symptomen auf eine Vergiftung damit schliessen.

Sind lösliche oder unlösliche Cyanmetalle als Vergiftungsgegenstände zu vermuthen, so muss die angeführte Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure vorsichtig ausgeführt und das Destillat in der angegebenen Weise geprüft werden.

Ermittlung giftiger Pflanzenbasen.

Der Nachweiss der giftigen Pflanzenbasen, dieselben mögen als solche oder in ihrem Naturzustand als der betreffende Pflanzenkörper zu Vergiftungen verwendet worden sein, ist eine der unsichersten chemischen Untersuchungen, denn dieselben sind theils schon bei so geringen Gaben, dass ihre Erkennung und Bestimmung aus Gemischen fast unmöglich wird, von tödtlicher Wirkung, theils aber so leicht zersetzbar, dass sie während der zu ihrer Abscheidung nöthigen Proceduren unter den Händen verschwinden. In solchen Fällen können nur die physiologischen Erkennungsmittel der narkotischen Stoffe einen schwachen Anhaltepunkt für die Gegenwart derselben im Allgemeinen geben, indem man kleine Mengen von der möglichst concentrirten und gereinigten Flüssigkeit auf die Pupille von Thieren bringt oder Fröschen u. s. w. eingiebt und die Wirkungen beobachtet. Trotzdem muss der mit der Untersuchung betrauete Apotheker oder Chemiker Versuche anstellen, die Pflanzenbase zu isoliren und sie nach den an ihr zu ermittelnden Eigenschaften feststellen, wobei man zur Auffindung der wichtigsten und am häufigsten zu Vergiftungen dienenden Alkaloide im Allgemeinen auf folgende Weise verfährt.

Die verdächtige Substanz (Speisen und Getränke, das Erbrochene, der Mageninhalt, das thierische Gewebe, thierische Flüssigkeiten u. s. w.) wird mit dem doppelten Gewicht starken Weingeists vermischt und mit Zusatz von etwas Weinsäure einige Zeit bis auf 70° erwärmt, nach dem Erkalten das Gemische auf ein Filter gegeben und das Filtrat im luftleeren Raum oder bei einer 35° nicht übersteigenden Wärme eingedunstet; scheiden sich hierbei Fette oder andere unlösliche Körper ab, so wird der Rückstand auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht und das Filtrat wie oben verdunstet. Der Rückstand wird mit kaltem wasserfreiem Weingeist erschöpft, der Auszug im luftleeren Raum verdunstet, das zurückbleibende saure Salz in möglichst wenig Wassers gelöst und das Filtrat mit doppeltkohlensaurem Natron vermischt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, hierauf die Flüssigkeit mit dem 5fachen Volumen Aethers tüchtig geschüttelt und der Ruhe überlassen, dann die ätherische Schicht vorsichtig abgenommen und eine kleine Probe derselben auf einem Uhrglas der Verdunstung überlassen. Dabei können zwei verschiedene Erscheinungen eintreten:

1) Wenn das Alkaloid flüssig und flüchtig ist, so hinterbleiben schwache Streifen von Flüssigkeit, die langsam zusammenfliessen und schon bei der Handwärme charakteristisch, wenn auch gewöhnlich noch nicht rein, riechen. Tritt diese Erscheinung ein, so wird die ganze ätherische Flüssigkeit mit Kali-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0906-9

lauge vermischt und geschüttelt, nach stattgefundener Scheidung in der Ruhe die ätherische Schicht abgenommen und mit Wasser, das $^1/_5$ seines Gewichts Schwefelsäure enthält, geschüttelt, der Ruhe überlassen und die ätherische von der wässerigen Schicht getrennt. Die wässerige Schicht kann die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Nicotin, Anilin, Chinolin, Picolin und Petinin, die ätherische etwas schwefelsauren Coniins enthalten; erstere wird fürerst mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction vermischt und dann mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht aber der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei fast alles Ammoniak mit dem Aether verdampft, das Alkaloid aber zurückbleibt und nach seinen Eigenschaften geprüft wird.

2) Wenn das Alkaloid fest und nicht flüchtig ist, so hinterbleibt es als fester Körper beim Verdunsten der Probe des ersten ätherischen Auszuges. Dieser wird dann der Verdunstung überlassen, der Rückstand in wässeriger Kalilauge aufgerührt und das Gemische mit Aether geschüttelt und die nach der Ruhe gesonderte ätherische Schicht der Verdunstung überlassen, wobei ein fester Körper oder eine milchige, alkalisch reagirende Flüssigkeit hinterbleibt, die aus Morphin, Codeïn, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin, Colchicin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin oder anderen Basen bestehen kann. Der Rückstand wird nun in wenig Weingeist gelöst und die Krystallisation versucht, um aus der Form annähernd auf die Art des Alkaloides schliessen zu können; da hierbei die Krystalle aber meist unrein ausfallen, so sättigt man die Base mit Schwefelsäure, löst sie in schwefelsaurem Wasser, trennt die fremden Körper von der Lösung, verdampft diese im luftleeren Raum, vermischt den Rückstand mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss, zieht das Gemische mit wasserfreiem Weingeist aus und überlässt den geistigen Auszug der freiwilligen Verdunstung, wobei die reine Base in der eigenthümlichen Form krystallisirt und dadurch und durch die weitere Prüfung ihrer Art nach bestimmt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0907-5

Inhaltsverzeichniss

der dritten Abtheilung.

Chemische Analyse S. 811—895.
Einleitung S. 811 u. 812.
I. Die Reagentien S. 812—826.
II. Die analytischen Apparate S. 826 u. 827.
III. Die qualitative Analyse S. 827—844.
A. Untersuchung auf trocknem Weg S. 828—832.
B. Untersuchung auf nassem Weg S. 832—844.
Titriranalyse S. 842—844.
Allgemeine Regeln bei der Anstellung chemischer Untersuchungen S. 844—848.
Beispiele analytischer Untersuchungen, zum Theil mit Bezug auf gerichtlich-chemische Arbeiten S. 849—868.
Die Untersuchung des Wassers S. 849—858.
Die Untersuchung der Aschenarten S. 858—862.
Die Untersuchung der Kalk- und Mergelarten S. 862—865.
Die Untersuchung der Cemente und gebrannten Steine S. 865 u. 866.
Die Untersuchung der kieselsauren Verbindungen S. 866—868.
Ermittlung des Alkaligehaltes S. 868—872.
Alkalimetrie S. 868—872.
Ermittlung des Säuregehaltes S. 872—880.
Oxymetrie S. 872—874.
Die Untersuchung der atmosphärischen Luft S. 874—880.
Ermittlung des Arsens S. 880—886.
„ „ Antimons S. 886—888.
„ „ Phosphors S. 888 u. 889.
„ der Chromverbindungen S. 889 u. 890.
„ „ Quecksilberverbindungen S. 890.
„ „ Bleiverbindungen S. 891 u. 892.
„ „ Zinkverbindungen S. 892.
„ „ Kupferverbindungen S. 892 u. 893.
„ „ Blausäure S. 893 u. 894.
„ „ Pflanzenbasen S. 894 u. 895.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0908-0
DFG

Register.

A.

Aal 705.
Abdampfschalen 73.
Abschäumen 28.
Absinthiin 686.
Abweichung der Magnetnadel 82.
Acacin 205. 782.
Acajouharz 765.
Acaroidharz 763.
Acetates 571.
Acetin 713.
Aceton 802.
Acetonin 190.
Aceta medicata (varia) 563.
Acetum concentr. 565. 566.
— crudum 560.
— destillatum 563.
— e spiritu vini 560.
— glaciale 568.
— Ligni empyreumaticum 564.
— per frigus concentratum 565.
— purum 563.
— saturninum 575.
Acetyl 199. 559.
Acetyligsäure 559.
Acetyloxydhydr. 199. 559.
Acetylsäure 560.
Acetylsäurehydrat 199.
Achilleïn 693.
Acide prussique 533.
Acidum aceticum 560. 568.
— — concentratum 566.
— — dilutum 560.
Acidum acetylicum 560.
— arsenicosum 299.
— arsenicum 301.
— benzoicum 548.
— benzoylicum 548.
— boricum 268.
— borussicum 533.
— butyricum 616.
— carbonicum 248.
— chloricum 259.
— chloroso-nitricum 257.
— chromicum 319.
— citricum 645.
— elaicum 618.
— formicicum 555.
— formylicum 555.
— gallicum 631.
— hydriodatum 267.
— hydrobromicum 264.
— hydrochloratum 260.
— — crudum 260.
— — purum 261.
— hydrochloricum 260.
— — concentr. purum 261.
— — crudum 260.
— hydrocyanatum 533.
— hydrocyanicum 533.
— hydrofluoratum 267.
— hydrosulphurat. 286.
— hydrothionicum 286.
— lacticum 613.
— malicum 643.
— margaricum 618.
— muriaticum 260.
— nitricum 235.
— — concentr. purum 235.
— — crudum 235.
Acidum nitricum fumans 238.
— — purum 236.
— oenanthylosum 617.
— Ossium 293.
— oxalicum 552.
— phosphoricum 292.
— — glaciale 295.
— — purum 295.
— — solutum 293.
— pyrolignosum crudum 564.
— — rectificat. 565.
— pyrotartaricum 643.
— quercitannicum 630.
— stannicum 322.
— stearicum 617.
— stibicum 308.
— subchlorosum 258.
— subnitricum 238.
— subsulphuricum 285.
— subsulphurosum 279.
— succinicum 609.
— sulphuricum 279.
— — anglicum 281.
— — crudum 281.
— — dilutum 284.
— — fumans 279.
— — rectificat. 283.
— sulphurosum 277.
— tannicum 630.
— tartaricum 633.
— uvicum 643.
— valerianicum 615.
Ackertäschelöl 742.
Aconitin 193. 669.
Aconitsäure 182. 644.
Adeps suillus 721.
Adhäsionskraft 22.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0909-9

Adipinsäure 178. 628. 712.
Adlerstein 415.
Aedelforsit 464.
Aepfelbranntwein 591.
Aepfelextract, eisenhaltiges 644.
Aepfelkernöl 717.
Aepfelsäure 182. 643.
Aequator, magnetisch. 80.
Aequivalente, chem. 44.
Aerugo 577.
Aescher 625.
Aeschinit 132.
Aesculetin 210. 680.
Aesculin 210. 680.
Aethal 723.
Aethalsäure 177. 628.
Aethalschwefelsäure 723.
Aether 194. 195. 197. 585. 814.
Aetherarten, wasserstoffsaure 199.
— zusammengesetzte 199. 602.
Aether, einfacher 199.
Aetherin 199. 589.
Aether, reiner 589.
— sauerstoffsaurer 199.
Aethersäure 560.
Aethersäuren 199. 602.
Aetherschwefelsäure 602.
Aether, wasserstoffsaurer 197.
Aetherweingeist 591.
Aether 585.
— aceticus 605.
— depuratus 585.
— iodatus 591.
— nitrosus 603.
— phosphorat. 291. 591.
— sulphuricus 585.
— terebinthinatus 591.
Aethiops alcalisatus 343.
— antimonialis 362.
— graphiticus 343.
— martialis 418.
— mineralis 360.
— — per fusionem 360.
— saccharatus 343.
— vegetabilis 267.
Aethyl 195. 199. 585.
Aethylaldehydradical 199.
Aethylamin 189. 806.
Aethylhaloide 199.
Aethylhydrür 199.
Aethylnarkotin 193.
Aethyloxalsäure 627.
Aethyloxyd 199. 585.
— ameisensaures 616.
— essigsaures 605.
Aethyloxydhydr. 199. 591.
Aethyloxyd, önanthyligsaures 608. 617.
— salpetrigsaures 603.
Aethyloxydsalze 199.
Aethyloxyd, saures schwefelsaures 602.
Aethylphenylamin 190.
Aethyltoluidin 190.
Aethylum oxydatum 585.
— — aceticum 605.
— — hydricum 591.
— — nitricum 603.
Aetzkali, geschmolzenes 494. 816.
Aetzkalilauge 492.
Aetznatron 472. 816.
Aetznatronlauge 472.
Aetzstein 494.
Affinität, chem. 29. 32.
Affinitätslehre 32.
Agalmatolith 435. 443.
Ahornzucker 775.
Akazienöl 742.
Akroleïn 773.
Akroleïnsäure 773.
Akryl 196.
Akrylsäure 178. 628. 773.
Alabaster 464.
Alanin 191. 192. 194.
Alantcamphor 750.
Alantstärkmehl 788.
Alaun 507.
— cubischer 508. 509.
— gebrannter 509.
— römischer 508.
Alaune 434. 507.
Alaunerde 433.
Alaunerde - Ammoniak, schwefelsaures 524.
Alaunerde-Beryllerde 436.
Alaunerde-Bleioxyd 436.
Alaunerde - Eisenoxydul 436.
Alaunerde-Kali 514.
— — schwefelsaur. 507.
Alaunerde, kiesels. 435.
Alaunerde-Natron 485.
Alaunerde, phosphors. 435.
Alaunerdesalze 434.
Alaunerde, schwefels. 434.
Alaunmehl 508.
Albit 435.
Albumin 791.
Alchoricin 692.
Aldehyd 559.
Aldehyde 194. 197.
Aldehydradikale 197.
Aldehydsäure 559.
Alembrothsalz 529.
Algarothpulver 311.
Alismin 693.
Alixiacamphor 751.
Alizari 703.
Alizarin 703.
Alkali, flüchtiges 148.
Alkali minerale 474.
— vegetabile 499.
— volatile 521.
Alkalien 145.
— feuerbeständige 146.
— reine 145.
— unterchlorigsaure 258.
Alkaligenium 92.
Alkalimetalle 145.
Alkalisalze 115.
Alkaloide 187. 647.
— flüchtige 188.
— homologe 191.
— isomere 192.
— nicht flüchtige 190.
Alkanna 703.
Alkannagrün 704.
Alkannaroth 704.
Alkargen 199.
Alkarsin 199.
Alkohol 591.
— absolutus 598.
— Sulphuris 288.
Alkohol 591.
Alkoholate 598.
Alkoholbase 196. 198.
Alkohole 194. 195. 197.
Alkoholisiren 24.
Alkoholradicale 195.
— complicirte 198.
— substituirte 198.
Alkoholstammradical 198.
Alkohol, wasserfr. 598.
Allantoin 676.
Allantoinsäure 676.
Allotropie 20.

Allyl 196. 199.
Allyloxyd 742.
Allylrhodanür 741.
Allylsulphür 742.
Aloin 684.
Alouchiharz 765.
Alpenkalk 459.
Alumen 507.
— ustum 509.
Alumia 433.
— sulphurica 434.
Aluminit 434.
Alumium 432.
— oxydatum 433.
Alumium 142. 432.
Alumiumeisen 436.
Alumiumoxyd 433.
Amalgam 363.
— Kienmayersches 389.
Amalgame 128. 362.
Amalinsäure 666.
Amanitin 693.
Amarin 190.
Ambrin 710.
Ambrinsäure 710.
Amblygonit 146. 435.
Ameisensäure 177. 555.
Ameisensäureäther 608.
Ameisenspiritus 557.
Ametalle 89.
Amethyst 271.
— orientalischer 434.
Amid 103. 242.
Amidbasen 189.
Amide 185.
Ammonia 243.
— pura liquida 243.
Ammoniacum 766.
— carbonicum 521.
— — pyrooleosum 523.
— cuprico-sulphuric. 524.
— hydrochloratum 527.
— — depuratum 528.
— — ferratum 530.
— succinicum 612.
Ammoniak 103. 147. 242. 243. 816.
Ammoniakalaun 524.
Ammoniak, ameisensaures 558.
— anderthalb-kohlensaures 521.
— benzoësaures 550.
— bernsteins. 612. 824.
Ammoniak, brenzl. kohlensaures 523.
— doppelt-kohlens. 522.
— essigsaures 584.
— fettölsaures 626.
Ammoniakflüssigk., bernsteinsaure 612.
— brenzl. kohlens. 523.
— kohlensaure 522.
— wässerige 245.
— weingeistige 245.
Ammoniakgummi 766.
Ammoniak-Kali, weins. 642.
Ammoniak, kohlensaures 521. 817.
Ammoniakliniment 626.
Ammoniakmetall 520.
Ammoniak, oxalsaures 555. 819.
— phosphorsaur. 525. 822.
Ammoniaksalpeter 520.
Ammoniak, salpeters. 520.
Ammoniaksalze 520.
Ammoniak, schwefelsaur. 524.
Ammoniakspiritus, Dzondi's ätzender 245.
Ammoniakweinstein 642.
Ammonium 520.
— aceticum solut. 584.
— carbonic. pyrooleos. solut. 523.
— — siccum 521.
— — solutum 522.
— chloratum crud. 527.
— — depuratum 528.
— — ferratum 530.
— muriaticum 527.
— — ferruginosum 530.
— — martiatum 530.
— oxydat. nitricum 520.
— — sesquicarbon. 521.
— — — c. Empyreum. 523.
— — succinicum 612.
— — sulphuricum 524.
— — — c. Cupr. ammon. 524.
— succinicum pyrooleosum 612.
Ammonium 103. 146. 148. 242. 520.
Ammoniumeisenchlor. 529
Ammoniumkupferchl. 529
Ammoniumoxyd 148. 520.
— anderthalb-kohlensaures 521.
Ammoniumoxydbasen, organische 191.
Ammoniumoxyd, bernsteinsaures 612.
— brenzliches kohlens. 523.
— cyansaures 532.
— doppelt-kohlens. 522.
— essigsaures 584.
Ammoniumoxydhydr. 520.
Ammoniumoxyd, kohlensaures 521.
— phosphorsaures 525.
— salpetersaures 520.
Ammoniumoxydsalze 520.
Ammoniumoxyd, schwefelsaures 524.
— — mit Kupferoxyd-Ammoniak 524.
Ammoniumplatinchlorid 529.
Ammoniumquecksilb. 531.
Ammoniumquecksilberchlorid 529.
Ammoniumzinnchlor. 529.
Amphidsalze 85. 87. 99.
Amphodelith 465.
Amygdalin 211. 536. 676.
Amygdalinsäure 182. 647.
Amygdalinum 676.
Amyl 195.
Amyläthylphenylamin 190
Amylamin 189.
Amyloid 790.
Amylon 204.
Amylphenylamin 190.
Amylum 786.
— Marantae 787.
Analcim 435.
Analyse, chemische 812.
Anatas 132.
Andalusit 435.
Anemonin 682.
Anemoninsäure 682.
Angelikaharz 765.
Angelikaöl 742.
Angelikasäure 178. 628.
Angelikawachs 725.
Anglarit 412.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0911-6
DFG

Anhydride 175.
Anhydrit 464.
Anilin 189. 804.
Anime 762.
Animeöl 744.
Anisigsäure 733.
Anisöl 732.
Anisoin 732.
Anissäure 179. 629. 733.
Anisyl 196.
Anker, magnetischer 81.
Anlaufen d. Metalle 222.
Anthokyan 709.
Anthosiderit 417.
Anthoxanthin 707.
Anthracit 104. 246.
Antiarin 686.
Antichlor 279. 481.
Antidotum Arsenici albi 414. 437.
Antigorit 443.
Antimon 105. 305.
Antimonblei 377.
Antimonchlorid 310. 311.
Antimonchlorür 310.
— basisches 311.
Antimoneisen 428.
Antimonigsäure 309.
Antimonium diaphoretic. ablut. 511.
Antimonkalium 519.
Antimonkupfer 399.
Antimonmetalle 126.
Antimonnickel(-Erz) 403.
Antimonosäuren 106.
Antimonoxydchlorür 311.
Antimonoxyd 306.
Antimonoxyd-Kali, weinsaures 637.
Antimonoxyd-Natron 314.
Antimonoxydsalze 308.
Antimonoxysulphuret 315.
Antimonplatin 334.
Antimonquecksilber 362.
Antimonsäure 306. 308.
Antimonsilber 341.
Antimonsuboxyd 306.
Antimonsulphid 311. 315.
Antimonsulphid - Schwefelnatrium 489.
Antimonsulphür 311. 312.
— antimonoxydhalt. 314.
Antimonwasserstoff 310.
Antimonweinstein 637.
Antimonzinn 325.
Antirrhinin 707.
Antirrhininsäure 693.
Antrimolith 464.
Anziehungskraft, chemische 29.
Apatelit 416.
Apatit 466.
Apfelsinenöl 731.
Aphrodit 443.
Apiin 687.
Aporetin 764.
Apothekergewicht 7.
Apothekerkunst 1.
Apparat, pharmaceut. 4.
— Volta'scher 78.
Apyrin 672.
Apyrit 146.
Aqua 227.
— Amygdalar. amar. 536.
— antimiasm. composit. Koechlini 529.
— — simplex Koechlini 529.
— Calcariae 456.
— — plumbata 371.
— carbonica 249.
— Cerasorum amygdata 538.
— — nigrorum 538.
— Chlorii 255.
— communis 230.
— destillata 230.
— hydrosulphurata 286.
— Kreosoti 800.
— Lauro-Cerasi 537.
— Magnesiae carbonicae 439.
— Persicae foliorum 537.
— phagadaenica 348.
— — decolor 353. 529.
— — lutea 348.
— plumbica 576.
— regia 257.
— saturnina 576.
— vegeto-mineralis Goulardi 576.
Arabin 205. 782.
Arachinsäure 177. 628.
Aräometer 11.
Arak 594.
Arbeiten, pharmaceut. 3.
Arbol a Brea-Harz 759.
Arbutin 210. 679.
Arcanum duplicat. 506.
Arctuvin 210. 680.
Argentan 404.
Argentum 334.
— foliatum 337.
— musivum 368.
— nitricum crystall. 338.
— — fusum 338.
— oxydatum 337.
— — nitricum 338.
— — sulphuricum 340.
— vivum 343.
Aricin 192. 193. 653.
Aridium 140.
Arnicin 693.
Arquerit 363.
Arragonit 459.
Arrowroot 787.
Arsen 105. 298.
Arsenantimon 317.
Arsenblei 377.
Arseneisen 428.
Arseniates 302.
Arsenicum album 300.
Arsenigsäure 299.
Arseniide 106. 126.
Arseniites 301.
Arsenik, grauer 299.
— weisser 300.
Arsenikalkies 428.
Arsenikblüthe 299.
Arsenikglas 300.
— gelbes 303.
Arseniknickel 403.
Arsenium 298.
— bisulphuratum 303.
— trisulphuratum 304.
Arsenkobalt 401.
Arsenkupfer 399.
Arsenmangan 432.
Arsenmetalle 126.
Arsennickel 403.
Arsenosäuren 106.
Arsenoxyd 299.
Arsenplatin 334.
Arsensäure 299. 301.
Arsensilber 341.
Arsenwasserstoff 302.
Arsenzink 388.
Arsenzinn 325.
Arthanatin 688.
Arzneimittelprüfungslehre 2.
Asa dulcis 756.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0912-1
DFG

Asa foetida 767.
Asandöl 742.
Asarin 693.
Asaron 750.
Asbest 443.
Aschblei 363.
Aschen 91.
Asclepiin 693.
Asparagin 677.
Asparaginsäure 677.
Aspersäure 180.
Aspertannsäure 180. 632.
Asphalt u. Asphalten 809.
Assamar 801.
Atacamit 397.
Atchy 705.
Athamantin 211. 681.
Atome 52.
Atomengewichte 52.
Atropin 193. 663.
Atropinsalze 663.
Atropinum 663.
Augennicht 379. 382.
Augenschwarz 710.
Augenstein 509.
Augit 465.
Aurantiin 689.
Aurates 327.
Aurichalcit 394.
Aurikelcamphor 751.
Auripigmentum 304.
Auro-Natrium chloratum 487.
Aurum 325.
— foliatum 327.
— muriatic. natron. 487.
— musivum 325.
— natronato - chloratum 487.
Austerschalen 460.
Auswaschen 26.
Axungia Aschiae 719.
— Piscium 718.
— Porci 721.
— Viperarum 719.
— variorum 722.
Azelaïnsäure od. Azoleïnsäure 627. 712.
Azolitmin 708.

B.

Baldrianöl 740.
Baldriansäure 177. 615.
Baldriansäureäther 607.
Ballotin 694.
Balsam, canadisch. 752.
— carpathischer 752.
Balsame 214. 751.
Balsamum Copaivae 752.
— Nucistae 719.
— peruvianum nigr. 753.
Bambucbutter 720.
Barillasoda 475.
Barsowit 465.
Baryt 445.
— chlorsaurer 448.
— essigs. 580. 819.
— kieselsaurer 448.
— kohlensaurer 447.
— salpeters. 447. 818.
— schwefelsaurer 448.
Baryta 445.
— muriatica 449.
— sulphurica 448.
Baryterde 445.
Baryterdemetall 444.
Barythydrat 446.
Barytium s. Baryum 444.
— chloratum 449.
— oxydatum 445.
Barytocalcit 461.
Barytsalze 446.
Baryum 144. 444.
Baryumoxyd 444. 445.
Baryumsuperoxyd 444.
Basen 85.
— organische. 186. 187. 647.
— — stickstofffr. 194.
— — stickstoffhalt. 187.
Basenstoff 92.
Basilicumöl 743.
Bassiasäure 177. 628.
Bassin 713.
Bassorin 205. 784.
Basyle 153.
Bathmetall 400.
Batrachit 465.
Batterie, elektrische 77.
Baumöl 716.
Baumwachs 725.
Baumwollenöl 715.
Bdellium 769.
Bebeerin 192. 672.
Beerenbranntwein 594.
Beerengrün 709.
Beerenwein 592.
Behenöl 717.
Behensäure 177. 628.
Beifussöl 743.
Belchongummi 769.
Benzidin 189. 804.
Benzoates 550.
Benzoë 756.
Benzoëblumen 548.
Benzoën 753.
Benzoësäure 179. 548.
Benzoglycins. 182. 647.
Benzohelicin 679.
Benzoicin 713.
Benzosalicin 679.
Benzoyl 547.
Benzoyloxydhydrat 548.
Benzoylsäure 548.
Benzoylwasserstoff 550. 740.
Benzyl 196.
Berberin 671.
Berbin 671.
Berengalaharz 764.
Bergamottöl 733.
Bergblau 394.
Berggrün 394.
Bergholz 443.
Bergkrystall 271.
Bergmilch 459.
Bergnaphta u. -Oel 809.
Bergparaffin 810.
Bergpech 809.
Bergpetersilienöl 731.
Bergtalg 246.
Bergtheer 809.
Bergwachs 810.
Bergzinn 320.
Berlinerblau 541.
— natürliches 417.
Berlinerblausäure 533.
Berlinergrün 542.
Bernstein 761.
Bernsteinbitumen 762.
Bernsteincamphor 750. 761. 805. 807.
Bernsteincolophon 610. 761.
Bernsteinöl 807.
Bernsteinsäure 178. 609.
Bernsteintheer 807.
Berührungselektricität 77.
Beryll 143.
Beryllerde 143.
Beryllium 142. 143.
Berzelit 430. 466.
Bestandtheile, chemische 33.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0913-7
DFG

Betulon 751.
Bezetta rubra 701.
Bezettenblau 708.
Biberfett 722.
Bicuibawachs 725.
Bienenwachs 200. 723.
Bier 594.
Bieressig 560.
Bildstein 443.
Bilsensamenöl 716.
Bimstein 271.
Bioxystrychnin 659.
Birkencamphor 751.
Birkenöl 743.
Bismuthum 363.
— hydricum nitric. 365.
— oxydatum 364.
— — hydrico-nitricum 365.
— — nitricum 365.
Bittererde 437.
Bittermandelöl, ätherisch. 531. 740.
Bittermandelwasser 536.
Bittersalz 441.
Bitterspath 461.
Bitterstoffe 676.
Bitterwässer 441.
Bixeïn 696.
Bixin 695.
Bläschendunst 22.
Blättererz 97.
Blanc fixe 448.
Blanquettesoda 475.
Blasengrün 709.
Blasenkupfer 391.
Blasenoxyd 676.
Blattgold 327.
Blattgrün 709.
Blattsilber 337.
— unächtes 388.
Blau, Thenard'sches 401.
Blaueisenerz 412.
Blausäure 533.
— wasserfreie 535.
Blei 139. 368.
Bleiamalgam 378.
Bleiasche 370.
Bleibromid 377.
Bleichkalk 461.
Bleichlorid 376.
Bleichsalze 258.
Bleiessig 575.
Bleiextract 575.
Bleiglätte 370.
Bleiglättepflaster 620.
Bleiglanz 377.
Bleiglas 371. 509.
Bleiglasur 374.
Bleigummi 436.
Bleiiodid 377.
Bleikupfer 399.
Bleioxychlorid 376.
Bleioxyd 370.
— ameisensaures 558.
— antimonsaures 374.
— basisch-essigsaures 574.
— borsaures 374.
— braunes 376.
— chromsaures 375.
— eichengerbsaures 631.
— essigsaures 573. 823.
— fettölsaures 620.
— gelbes 370.
— kieselsaures 374.
— kieselzinnsaures 374.
— kohlensaures 372.
— phosphorsaures 374.
— rothes 375.
— salpetersaures 372.
— schwefelsaures 374.
Bleioxydhydrat, kohlensaures 372.
Bleioxydsalze 371.
Bleipflaster 620.
Bleisalbe 576.
Bleispath 372.
Bleistein 369.
Bleisuboxyd 370.
Bleisubsulphid 377.
Bleisulphid 377.
Bleisuperoxyd 370. 376.
Bleisuperoxydul 370. 375.
Bleiwasser 576.
Bleiweiss 372.
Bleiweisspflaster 622.
Bleizucker 573.
Blicksilber 335.
Blüthenwein 592.
Blutlauge 545.
Blutlaugensalz 544.
— rothes 546.
Blutstein 412. 413.
Bockstalg 722.
Bogsäure 628.
Bohnenerz 415.
Bohnenmehl 788.
Bol 417. 435.
Bologene od. Boloide 99.
Bolus, verschiedene 435.
Bolus 435.
Bor 106. 268.
Boracit 268. 443.
Borates 270.
Borax 482.
Borax 482. 831.
— gebrannter 483.
Boraxglas 483.
— nickeloxydulhalt. 832.
Boraxweinstein 641.
Borium 268.
Bormetalle 127.
Borneen 740. 750.
Borneocamphor 750.
Borneol 750.
Borplatin 334.
Borsäure 268. 831.
Borschwefel 268.
Botanik, pharmaceut. 2.
Botanybayharz 763.
Botryolith 465.
Bouillontafeln 797.
Brandsilber 335.
Branntwein 594.
Branntweinessig 560.
Branntweingut 594.
Brasileïn 695.
Brasilin 695.
Braunbleierz 374.
Brauneisenocker 415.
Brauneisenstein 415.
Braunit 430.
Braunkalk 461.
Braunkohlen 246.
Braunschweigergrün 394.
Braunspath 461.
Braunstein 431.
Brausepulver 642.
Brauseweine 592.
Breaöl 744.
Brechbecher 306.
Brechweinstein 637.
Breïn 759.
Bremerblau 394.
Bremergrün 394.
Brenner 90.
Brennstahl 421.
Brenzmekonsäure 183.
Brenzmorinsäure 180.
Brenzölsäure 178. 628.
Brenzsäuren (s. a. Pyrosäuren) 173.
Brenzstoffe 797.
Brenzweinsäure 628. 643.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0914-3
DFG

Brewsterit 448. 464.
Britania metal 399.
Brochantit 396.
Brom 98. 263.
Bromammonium 526.
Bromide 99. 100. 123.
Bromium 263.
Bromkalium 515.
Brommagnesium 444.
Brommetalle 99. 123.
Bromnatrium 488.
Bromnitroid 103.
Bromobasen 99.
Bromosäuren 99.
Bromosalze 99.
Bromplatin 334.
Bromsilber 340.
Bromüre 100.
Bromurete 100.
Bromurüre 100.
Bromwasserstoffsäure 264.
Bronze der Alten 399.
— neue 399. 400.
Brookit 132.
Brucin 193. 660.
Brucit 437.
Brunnenwasser 230.
Bryonin 688.
Bryoretin 688.
Buccoöl 743.
Buchenholztheer 755.
Buchnussöl 716.
Bucholzit 435.
Buenin 693.
Buntkupfererz 427.
Bustamit 465.
Butter 721.
Butterarten 201.
Butteressigsäure 627.
Buttersäure 177. 616.
Buttersäureäther 607.
Butylamin 189. 807.
Butyrates 617.
Butyrin 712.
Butyrum Antimonii 310.
— Cacao 720.
— Cerae 808.
— recens 721.
Buxin 672.
Bytowit 465.

C.

Cacaobutter 720.
Cachibouharz 765.
Cadmia fornac. 379. 382.
Cadmium 389.
— oxydatum 389.
— — sulphuric. 390.
Caffeïn (s. a. Kaffeïn) 192.
Cajeputöl 733.
Caïncasäure 182. 647.
Calaïn 378.
Calcaria 455.
— carbonica 458.
— — crud. u. depur. 459.
— caustica 455.
— hypochlorosa 461.
— muriatica 467.
— phosphorica 465.
— subchlorosa 461.
— sulphurata 469.
— sulphurato-stib. 469.
— sulphurica 464.
Calcium 455.
— chloratum 467.
— oxydatum 455.
Calcium 144. 455.
Calciumoxychlorid 468.
Calciumoxyd 455.
Calciumsulphid 469.
Calciumsulphür 468.
Calciumsuperoxyd 455.
Calciumsupersulphid 469.
Caledonit 394.
Californin 693.
Callutannsäure 180. 632.
Calluxanthin 180.
Calomel 355.
Calx 455.
— viva 455.
Camphin 750.
Camphogen 750.
Camphokreosot 750.
Campholsäure 178. 628. 749.
Camphor, gewöhnl. 749.
— japanischer 749.
— künstlicher 105. 726.
— sumatrischer 750.
Camphorarten 214. 749.
Camphoröl 748.
Camphorsäure 178. 628. 749.
Camphron 750.
Cancrinit 433.
Candiszucker 776.
Cantharidon 751.
Caoutchouc 770.
— vulkanisirter 771.
Caoutchouckörp. 214. 770.
Capillarität 22.
Capillarwirkung 22.
Caprinsäure 177. 627.
Caprinsäurealdehyd 739.
Capronsäure 177. 627.
Capronyl 195.
Capryl 196.
Caprylamin 189.
Caprylsäure 177. 627.
Caramel 777.
Carannaharz 764.
Carapabutter 720.
Carapin 672.
Carbo Carnis 254.
— Ligni depuratus 246.
— Ossium 254. 466.
— — praeparatus 255.
— praeparatus 246.
— Spongiae 267.
— vegetabilis 246.
Carbolsäure 803.
Carbonates 250.
Carbonide 105. 125.
Carbonium 246.
Carbothiacetonin 190.
Carbothialdin 190.
Carburetum Sulphur. 287.
Cardamomenöl 743.
Cardol 765.
Carmeïn 700.
Carmin 700. 701.
Carminlack 701.
Carminsäure 700.
Carminum 701.
Carotin 701.
Carthamin 704.
Carvin 734.
Carvocrol 734.
Caryophyllin 735.
Cascarillenöl 743.
Cascarillin 693.
Caseïn 791.
Cassave 788.
Cassiin 693.
Castin 672.
Castorin 710.
Castorinsäure 711.
Cataplasma ad decubitum 631.

Catechugerbs. 180. 632.
Catechusäure 180. 632.
Cathartin 694.
Cedernmanna 771.
Cedren 731.
Cedriret 801.
Cellulose 204. 789.
Cementkupfer 390.
Cementstahl 421.
Cent 7.
Centigramm 7.
Centiliter 8.
Centner 7.
Cera 723.
— alba 724.
Ceradinharz 764.
Ceraïn 724.
Cerasin 783.
Ceratum saturninum 576.
Cerer 141.
Cerin 725.
Cerinsäure 725.
Cerit 142.
Ceroleïn 724.
Cerosin 725.
Cerosinsäure 725.
Cerotin 724.
Cerotinsäure 177. 628. 724.
Cerotyl 196.
Cerotylverbindungen 724.
Ceroxylin 766.
Cerussa 372.
Cetaceum 722.
Cetin 723.
Cetrarin 687.
Cetrarsäure 687.
Cetyl 196. 723.
Cetyloxyd 723.
Cetylsäure 177. 628. 723.
Chalkide 127.
Chamäleon, mineral. 432.
Chamillenöl 735.
Chamoisit 436.
Champagnerwein 250. 592.
Chansermanna 771.
Charta exploratoria coerulea 708.
— — Curcumae 706.
— — lutea 706.
— — rubra 708.
Chatilith 464.
Chelerythrin 193. 668.
Chelerythrinsalze 668.
Chelidinsäure 183.
Chelidonin 193. 668.
Chelidonsäure 183.
Chelidoxanthin 707.
Chemie 84.
— analytische 812.
— der einfachen Radicale 87. 88.
— — mehrantheil. Kohlenstoffverb. 150.
— — zusammengesetzt. Radicale 33. 87. 148.
— organische 87. 148.
— pharmaceut. 2. 215.
— unorganische 87. 88.
Chiastolith 435.
Chibouharz 765.
Chicin 701.
Chilesalpeter 473.
Chinaalkaloide 192.
Chinabalsam 754.
Chinagerbsäure 180.
Chinaroth 180.
Chinasäure 180.
Chinidin 192. 193. 653.
Chinin 192. 193. 647.
— baldriansaurer 651.
— chlorwasserstoffs. 650.
— chinasaures 651.
— citronensaures 651.
— eisenblausaures 651.
— essigsaures 651.
— iodsaures 651.
— phosphorsaures 651.
— salzsaures 650.
— schwefelsaures 648.
Chininsalze 648.
Chininum 647.
— citricum 651.
— hydrochloratum 650.
— muriaticum 650.
— sulphuricum 648.
Chinioideum 651.
Chinioidin 651.
Chinoidin 651.
Chinolin 804.
Chinovagerbs. 180. 632.
Chinovaroth 180.
Chinovasäure 181. 680.
Chinovin 680.
Chiococcin 670.
Chitin 797.
Chlor 98. 255. 820.
Chloräther weingeist 608.
Chloralumium 436.
Chlorammonium 526. 820.
— eisenchloridhalt. 530.
Chlorates 259.
Chlorbaryum 449. 818.
Chlorcalcium 467.
Chlorcyan 538.
Chloreisenspiritus, ätherischer 609.
Chloretum Ammonii 526.
— — cum Ferro chlorat. 630.
— Auri 328.
— Barytii 449.
— Calcii 467.
— Cupri 397.
— Ferri 423.
— Hydrargyri 351.
— Kalii 514.
— Natronii 485.
— — cum Chloreto Auri 487.
— Stanni 324.
— Zinci 387.
Chlorgold 328.
Chlorgoldnatrium 487.
Chlorhydrat 257.
Chloride 99. 100. 121.
Chlorigsäure 258. 260.
Chlorit 443.
Chloritspath 436.
Chlorium 255.
Chlorkalium 514.
Chlorkalk 461.
Chlorkohlenstoff 263.
Chlorkupferlösung, ammoniakalische 529.
Chlorkupferquecksilberlösung, ammoniakalische 529.
Chlormagnesium 444.
Chlormetalle 99. 121.
Chlornatrium 485.
Chlornitroid 103.
Chlorobasen 99.
Chloroform 558.
Chloroformium 558.
Chlorophaït 411.
Chlorophan 470.
Chlorophyll 709.
Chlorosäuren 99.
Chlorosalze 99.
Chlorplatin 333.
Chlorplatinammon. 529.
Chlorplatinkalium 515.
Chlorplatinnatrium 488.
Chlorsäure 258. 259.
Chlorsilber 340.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0916-4

Chlorspiessglanzflüssigkeit 311.
Chlorstickstoff 103. 263.
Chlorstrontium 454.
Chlorüre 100.
Chlorurete 100.
Chloruretum Ferri 422.
— Hydrargyri 353.
— — amidatum 355.
— Stanni 323.
— Stibii 310.
Chlorurüre 100.
Chlorwasser 255.
Chlorwasserstoffsäure 260
— wässerige 262.
Chlorzink 387.
Cholalsäure 184.
Cholesterale 711.
Cholesteriline 711.
Cholesterin 711.
Cholesterinsäure 711.
Cholestrophan 666.
Chondrodit 443.
Chrom 129. 318.
Chromates 320.
Chromeisenstein 318. 412.
Chromgelb 375.
Chromgrün 319.
Chromium 318.
— sesquioxydatum 318.
Chromocker 318.
Chromogene 212. 695.
Chromoxyd 318.
— kieselsaures 319.
Chromoxydalaun 507.
Chromoxydhydrat 319.
Chromoxydsalze 319.
Chromroth 347.
Chromsäure 318. 319.
Chromzinnober 375.
Chrysamminsäure 685.
Chrysen 805.
Chrysoberyll 143. 436.
Chrysophansäure 694.
Chrysorhamnin 697.
Chrysotil 443.
Cimelit 435.
Cinchonidin 192. 193.
Cinchonin 192. 192. 652.
— schwefelsaures 652.
Cinchoninsalze 652.
Cinchoninum 652.
— sulphuricum 652.
Cinchotin 193. 651.
Cinen 743.
Cineres clavellati 499.
Cinis Ossium 466.
Cinnabaris 360.
Cinnameïn 753.
Cinnamyl 196.
Cinnamylsäure 629.
Cistenmanna 771.
Citraconsäure 182.
Citrates 646.
Citronenöl 727.
Citronensäure 182. 645.
Clematiscamphor 751.
Cnicin 685.
Cobaltum 400.
Cocaïn 663.
Cocculin 686.
Coccussäure 700.
Cocinsäure 177. 627.
Cocosnussbutter 719.
Cocosnussölseife 623.
Codeïn (s. a. Kodeïn) 192. 193.
Cölestin 454.
Cörulinschwefelsäure 699.
Cognac 594.
Cohäsionskraft 13.
Colchicin 193. 669.
Colcothar 412.
Colirtücher 24.
Colla 795.
— piscium 796.
Colletiin 693.
Collidin 189. 807.
Collodium 790.
Colocynthin 693.
Colophanharz 765.
Colophen 750.
Colophonium 756.
— Succini 610.
Columbin 684.
Comptonit 435.
Concentrationsstein 391.
Conchae 460.
Condurrit 396.
Conhydrin 189. 193.
Coniin 189. 193. 666.
Coniinbasen 189.
Coniinsalze 667.
Constitut. organ. Körp. 151
Contacterscheinungen 41.
Convallarin 688.
Convolvulin 672.
Copaivbalsam 752.
Copaivbalsamöl 731.
Copaivsäure 179. 629. 752.
Copal s. Kopal.
Copal, ostindischer 720.
Copalsäure 179. 629.
Copula 156.
Coquimbit 416.
Coralli 460.
Coriarin 694.
Cornin 688.
Cornu Alcis u. Cervi 466.
Corpusculartheorie 52.
Cortepinitannsäure 181.
Corticin 693.
Corydalin 670.
Cotarnin 657.
Cotumnit 376.
Courbarillharz 762.
Courbarillöl 744.
Cremor Tartari 635.
— — solubilis 641.
— — — ammoniac. 642.
Creson od. Cresylalk. 803.
Creta alba 459.
— hyspanica 443.
Crocetin 706.
Crocin 706.
Crocus Martis adstringens 412.
— — aperitivus 413.
— Metallorum 315.
Crotonin 672.
Crotonöl 714.
Crotonsäure 628.
Crystalli Tartari 635.
Cubebenöl 731.
Cubebin 682.
Culilabanöl 744.
Cumarinsäure 179. 629. 751.
Cumaron 750.
Cumidin 189.
Cuminsäure 179. 629. 744.
Cuminyl 196.
Cuprum 390.
— aluminatum 509.
— ammoniacale 524.
— chloratum ammon. solut. 529.
— — — c. Hydrargyr. 529.
— oxydatum 392.
— — aceticum 576.
— — subaceticum 577.
— — sulphuricum 394.
— oxydulatum 397.
— sulphuricum 394.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0917-0
DFG

Cuprum sulphuricum ammoniac. 524.
Curarin 193. 673.
Curcumä u. -Papier 706. 824.
Cusconin 653.
Cusparin 689.
Cyan 105. 254. 531.
Cyaneisenkalium, gelbes 544.
— rothes 546.
Cyaneta 538.
Cyanetum Ferri 541.
— Hydrargyri 539.
— Kalii 543.
— — c. Cyaneto Ferri 546.
— — c. Cyanureto Ferri 544.
— Zinci 540.
— — c. Cyanur. Ferri et ferrikalico 542.
Cyanide 538.
Cyanit 435.
Cyankalium 543.
Cyankaliumeisencyanid 546.
Cyankaliumeisencyanür 544.
Cyanmetalle 538.
Cyanquecksilber 825.
Cyansäure 532.
Cyanüre 538.
Cyanureta 538.
Cyanureto-Cyanetum Ferri 541.
Cyanuretum Ferri 541.
Cyanursäure 532.
Cyanwasserstoffsäure 533.
Cyclamin 688.
Cymidin 189.
Cymin 744.
Cynapin 673.
Cynodin 694.
Cystin 194. 676.
Cytisin 694.

D.

Dachsfett 722.
Dahlienöl 744.
Dahliin 788.
Damalursäure 178. 628.
Damaststahl 421.
Dammar 762.
Dammarylverbindungen 762.
Damolsäure 178. 629.
Dampf 22.
Daphnin 673.
Daphnitin 689.
Darrling 391.
Datiscin 210.
Datolith 465.
Daturin 663.
Davyt 434.
Decigramm 7.
Deciliter 8.
Decimalgemäss 8.
Decimalgewicht 7.
Declination der Magnetnadel 82.
Decrepitationswasser 232.
Dekagramm 6.
Dekaliter 8.
Delphinin 193. 669.
Delvauxit 417.
Demantspath 434.
Dentes Apri 466.
Dermatin 443.
Desoxydation 116.
Destillation 73.
Dextringummi 205. 783.
Dextrinzucker 779.
Diäthylamin 190.
Diäthylphenylamin 190.
Diamant 104. 246.
Diamantenmetall 378.
Diamantglanz 62.
Diamylphenylamin 190.
Diaspor 433.
Diastase 794.
Didym 142.
Digestivsalz, Sylvius'sches 514.
Digitalin 673. 693.
Diglyceride 201.
Dillöl 742.
Dimethyltoluidin 190.
Dimorphie 19.
Dioptas 396.
Diosmin 692.
Diphenin 190.
Diploit 435.
Dippelsöl 805.
Dipterocarpeencamphor 750.
Disthen 435.
Döglingsäure 178. 629.
Dolomit 461.
Doppelalkoholradicale 196.
Doppelbasen 92.
Doppelanhydride 175.
Doppelhalidbasen 196.
Doppelsäuren 92.
Doppelspath 459.
Dostenöl 746.
Drachenblut 705. 760.
Drachme 7.
Draconin 705.
Draconyl u. Dracyl 761.
Dreifach-Schwefelkalium 518.
Drupacin 677.
Dünnstein 391.
Dulcose 205. 773.
Dunkelrothglühen 74.
Durchliegsalbe, Autenrieth'sche 631.

E.

Ebereschenöl 740.
Eblanin 802.
Ebur 466.
Edelsteine 268. 272.
Ehlit 396.
Eichelzucker 773.
Eichengerbsäure 180. 630.
Eichenmanna 771.
Eieröl 717.
Eintheilung organischer Körper 173.
Eisen 140. 404. 824.
— faulbrüchiges 405.
— gewässertes 413.
— haderiges 405.
— kaltbrüchiges 405.
— kohlensaures 413.
— roh- u. rothbrüchiges 405.
— tellurisches 404.
— verbranntes 405.
Eisenapatit 412.
Eisenarsenür 428.
Eisenbeitze 578.
Eisenbicarburet 420.
Eisenblau 417.
Eisenbromid u. Bromür 427.
Eisenbrühe 578.
Eisencarburet 420.
Eisenchlorid 421. 423. 821.

Eisenchlorür 421. 422.
Eisenchlorürlösung 422.
Eisencyanid 541.
Eisencyanidcyanür 541.
Eisencyanidsupercyanür 542.
Eisencyanür 541.
Eisencyanürcyanid 542.
Eisenglanz u. — Glimmer 413.
Eisenhammerschlag 406. 418.
Eisenjodid 425. 427.
Eisenjodür 425.
Eisenkies 427.
Eisenmohr 419.
Eisennickelkies 403. 427.
Eisenoxyd 406. 412.
— äpfelsaures 644.
— arsenigsaures 417.
— arsensaures 418.
— braunes 413.
— citronensaures 646.
— essigsaures 579.
— kieselsaures 417.
— kohlensaures 416.
— phosphorsaures 417.
— rothes 412.
— salpetersaures 416.
— schwefelsaures 416. 821.
— wasserfreies 412.
Eisenoxydalaun 507.
Eisenoxydflüssigkeit, essigsaure 579.
Eisenoxydhydrat 413.
Eisenoxydkali, blausaures 546.
— kohlensaures 503.
— weinsaures 639.
Eisenoxydoxydul 418.
Eisenoxydsalze 415.
Eisenoxydul 406.
— essigsaures 578.
— kieselsaures 411.
— kohlensaures 407.
— milchsaures 641.
— phosphorsaures 411.
— schwarzes 418.
— schwefelsaures 409.
Eisenoxydulchromoxyd 412.
Eisenoxydulhydrat 406.
Eisenoxydulkali, blausaures 544.
Eisenoxydulsalze 407.
Eisenpecherz 418.
Eisenresin 418.
Eisenrost 413.
Eisensäure 406.
Eisensaffran, eröffnender 413.
— zusammenziehender 412.
Eisensauen 391.
Eisenschaum 413.
Eisensinter 418.
Eisenspath 407.
Eisensteinmark 417.
Eisensubcarburür 420.
Eisensuboxydul 406.
Eisensubsulphür 428.
Eisensulphid 427.
Eisensulphosäure 428.
Eisensulphür 427.
Eisensulphürsupersulphid 428.
Eisensupersulphid 427.
Eisentinctur, äpfelsaure 645.
Eisentricarburet 420.
Eisenvitriol 409.
Eisenwässer 230.
Eisenweinstein 639.
Eisessig 568.
Eiweissstoff 791.
Elaates 619.
Eläopten 214.
Elaïdin 712.
Elaïdinsäure 619. 712.
Elaïn 619. 712.
Elaïnsäure 618.
Elaterin 685.
Elayl 199.
Elektricität 75.
Elektrisirmaschine 77.
Elektromagnetismus 82.
Elektrometer 77.
Elektrophor 77.
Elementaranalyse, organische 163.
Elemente, allotrop. 20.
— chemische 29.
— elektronegative 55.
— elektropositive 55.
— galvanische 78.
— metallähnliche 89.
— metallische 107.
— nichtmetallische 88.
Elemi u. Elemin 759.
Elemiöl 731.
Elixir acidum Halleri 603.
Ellagsäure 632.
Email 374.
Emetin 670.
Emodin 720.
Emplastrum adhaesivum 622.
— album coctum 622.
— Cerussae 622.
— diachylon simplex 620.
— Hydrargyri 343.
— fuscum 623.
— Lythargyri simpl. 620.
— Minii adustum 622.
— nigrum s. noric. 623.
— Plumbi simplex 620.
Emulsin 794.
Englischroth 412.
Entenfett 722.
Entstehungslehre organ. Körper 159.
Epheuharz 769.
Epidot 465.
Epistilbit 464.
Equisetsäure 182.
Erbinerde 144.
Erbium 143.
Erdalkalien 144.
Erdalkalimetalle 144. 145.
Erdalkalisalze 115.
Erde, lemnische 435.
Erden 141.
— alkalische 144.
— edle 142.
Erdkobalt, rother und schwarzer 401.
Erdmagnetismus 82.
Erdmandelöl 717.
Erdmetalle 141.
— edle 142.
Erdnussöl 717.
Erdöl 809.
Erdsalze 115.
Ergotin 694.
Ericinol 210. 683.
Erinit 396. 435.
Erkennungsreagentien 813.
Ermittlungslehre, chemische 812.
Erscheinungen, chemische 29.
Erucasäure 178. 629.
Erythrolein 708.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0919-4
DFG

Erythrolitmin 708.
Erythroretin 764.
Erzzeuger 90.
Esdragonöl 742.
Esenbeckin 673.
Essentia dulcis 777.
Essig 560.
— concentrirter 565.
— destillirter 563.
— medicinischer 563.
— reiner 563.
— roher 560.
Essigäther 605.
Essigätherweingeist 607.
Essiggeist 802.
Essiggut 594.
Essigsäure 177. 560. 815.
Essigsäurehydrat 199. 570.
Ester 194. 197.
— sauerstoffsaure 197.
Eucalyn 205.
Euchroit 396.
Eudyalit 143.
Eugenin 735.
Eugensäure 735.
Eukaërit 399.
Eukalyptuszucker 774.
Euodylaldehyd 739.
Eupatorin 673.
Euphorbiin 673. 767.
Euphorbium 767.
Eupion 800.
Euxanthinsäure 706.
Euxenit 132. 143.
Evonymin 694.
Extractabsatz 211.
Extractivstoffe 211. 676.
— oxydirte 211.
Extractum Ferri pomatum 644.
— Graminis 781.
— Lupuli 690.
— Malatis Ferri 644.
— saturninum 575.

F.

Fällungsreagentien 813.
Färberläppchen 701.
Färberröthe 702.
Fagin 692.
Fahlunit 443.
Farben, adjective u. substantive 212.
Farbenspectrum 61.
Farbsäuren 183.
Farbstoffe 211. 695.
Farina Hordei praep. 788.
— variorum 788.
Fasergyps 464.
Faserkalk 459.
Faserstoff, animal. 792.
— vegetabil. 789.
Faulbaumöl 740.
Fayalit 411.
Federalaun 434.
Federharz 770.
Feigenzucker 778.
Feinsilber 335.
Feldspath 435.
Fenchelöl 736.
Fergusonit 143.
Ferment 164. 795.
Fernambuköl 744.
Ferro-Kali tartaric. 639.
Ferro-Kalium cyanatum 544. 546.
Ferrum 404.
— carbonicum 413.
— — saccharatum 408.
— citricum 646.
— hydricum 413.
— — in Aqua 414.
— iodatum saccharat. 426
— lacticum 614.
— limatum 404.
— oxydato-oxydul (hydricum) 418.
— oxydatum 412.
— — acetic. (solut.) 579.
— — anhydricum 412.
— — citricum 646.
— — fuscum 413.
— — hydricum 413.
— — hydricum in Aqua 414.
— — nativum 412.
— — phosphoric. 417.
— — rubrum 412.
— — sulphuricum 416.
— oxydulatum 406.
— — aceticum 578.
— — carbonicum 407.
— — lacticum 614.
— — nigrum 418.
— — phosphoricum 411.
— — sulphuricum 409.
— phosphoricum oxydatum 417.
— — oxydulatum 411.
Ferrum pulveratum 404.
— sesquichloratum crystallis. 423.
— — solutum 424.
— sulphuratum 427.
— sulphuricum 409.
Fettarten 201. 214. 710.
Fettbasen 200.
Fettglanz 63.
Fettsäure 628.
Fettsäuren 177.
Fettstoffe 710.
Feuerluft 221.
Feuerstein 271.
Fibrin 792.
Fibroin 797.
Fichtenharz 754.
Fichtennadelöl 731.
Fichtenöl 715.
Filtriren 24.
Filtrirsäcke 25.
Firniss, chinesisch. 754.
Fischbein, weisses 460.
Fischleim 796.
Fischleimgummi 784.
Fischthran 718.
Flächenanziehung 22.
Flamme 253.
Flaschen, Kleist'sche (Leydner) 77.
Flechtenbitter 691.
Flechtengrün 710.
Flechtensäuren 183.
Flechtenstärkmehl 789.
Fleischkohle 254.
Fliegengift 299.
Fliegenleim 771.
Flintglas 374.
Flötenklappenmetall 377.
Florentinerlack 695.
Flores Benzoës 548.
— Salis Ammoniaci 528.
— — — martiales 530.
— Sulphuris 273.
— Zinci 382.
Flüssigkeitsarten 21.
Fluor 100. 267.
Fluoralumium 436.
Fluorcalcium 470.
Fluorcerium 142.
Fluoride 100. 124.
Fluorium 267.
Fluorkiesel 268.
Fluormetalle 124.
Fluorverbindungen 100.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0920-5
DFG

Fluorwasserstoffs. 267.
Fluss, schwarzer 499.
Flussmittel 116.
Flussspath 268. 470. 832.
Flusswasser 229.
Formicates 558.
Formonetin 210.
Formyl 551.
Formylin 806.
Formylsäure 555.
Frangulin 697.
Franklinit 430.
Franzbranntwein 594.
Franzosenöl 805.
Franzwein 593.
Fraxetin 680.
Fraxin 680.
Frischeisen 404.
Frischstahl 421.
Fruchtzucker 779.
Fuchsfett 722.
Fucusin 192.
Fünffach-Schwefelkalium 519.
Fulminursäure 532.
Fumarin 673.
Fumarsäure 182. 644.
Furfurin 192.
Fuselöl 594.
Fustin 701.

G.

Gabianöl 810.
Gadolinit 142. 143.
Gährungsarten 210.
Gährungserreger 164.
Gährungserscheinung. 41.
Gährungsmaterialien 164.
Gährungsproducte 164. 210.
Gänsefett 722.
Gagelöl 746.
Gahnit 436.
Gahrkupfer 391.
Galambutter 720.
Galbanöl 736.
Galbanum 767.
Galgantöl 744.
Galipeïn 689.
Galipot 755.
Galitannsäure 180. 633.
Gallates 632.
Gallensäuren 183. 184.
Gallussäure 180. 631.
Gallustinctur 824.
Galmei 386.
— edler 383.
Galvanometer 82.
Ganzmetalle 109.
Garcinin 706.
Gartenkressenöl 715.
Gas, ölbildendes 252.
Gaultheriaöl 211. 684. 744.
Gaultheriasäure 684.
Gaultherin 211. 684.
Gaultherylon 744.
Gehlenit 465.
Geigenharz 756.
Geïn 694.
Geïnsäure 184.
Gelatin 795.
Gelatina Cornu Cervi 796.
Gelbbeitze 580.
Gelbbleierz 130.
Gelbeisenerz 416.
Gelbeisenstein 415.
Gelberde 417.
Gelbguss 399.
Genièvre 595.
Gentisin 702.
Geraniin 694.
Geraniumcamphor 751.
Gerbsäure 630.
Gerbstahl 421.
Gerbstoff 630.
— künstlicher 810.
Gerstenmehl, präp. 788.
Gerstenwein 594.
Gerstenzucker 776.
Gesetz der ungestörten Neutralität 42.
Gesundbrunnen 230.
Gewicht 6.
— absolutes und specifisches 8.
Gewichtsanalyse 842.
Gewitterwasser 229.
Gibbsit 433.
Giftkies 428.
Gin 595.
Gironharz 765.
Glanzkobalt 401.
Glas 509.
Glaselektricität 76.
Glasgalle 514.
Glasglanz 62.
Glaskopf 413.
— brauner 415.
— schwarzer 430.
Glasurerz 377.
Glaszeuger 90.
Glauberit 482.
Glaubersalz 481.
Glauciin 668.
Glaukolith 435.
Glaukopikrin 193. 669.
Globuli martiales 639.
Globulin 793.
Glockenmetall od. -Speise 399.
Glottolith 465.
Glucinsäure 777.
Glühen 74.
Glukose 779.
Glutin 794.
Glycerin 773.
Glycerinsalze 713.
Glyceryde 201.
Glyceryloxydsalze 200.
Glycin 191. 796.
Glycinsäure 180. 629.
Glycium 143.
Glycyrrhizin 205. 772.
Glykochol 184. 194. 796.
Glykocholsäure 184.
Glykogene 209. 676.
Glykoside 209.
Gmelinit 465.
Göthit 415.
Gold 133. 325. 825.
— karatiges 399.
— Manheimer 400.
— mosaisches 400.
Goldamalgam 362.
Goldblei 378.
Goldchlorid und -Chlorür 328. 825.
Goldkupfer 399.
Goldoxyd u. -Oxydul 327.
Goldpurpur 329.
Goldsäure 327.
Goldsilber 341.
Goldscheidewasser 257.
Goldschwefel 317.
Goldschwefelsalz, Schlippe'sches 316. 489.
Goldwismuth 368.
Gong-gonks 399.
Gramm 6.
Gran 7.
Granatin 691.
Granium humanum 466.
Graphit 104. 246. 421.
Graphites 421.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0921-1
DFG

Gratiolacrin 693.
Gratioleretin 693.
Gratioletin 693.
Gratiolin 693.
Gratioloin 693.
Gratioloinsäure 693.
Gratiosoleritin 693.
Gratiosoletin 693.
Gratiosolin 693.
Graumanganerz 431.
Graupen 788.
Grauspiessglanzerz 305. 312.
Greenockit 390.
Greenovit 132.
Groroilit 431.
Grubengas 252.
Grün, Rinmann'sches 400.
— Scheele'sches 396.
Grünbleierz 374.
Grüneisenstein 417.
Grünspan 577.
Grundbestandth., chem. 33
Grundstoffe 29.
Guacin 694.
Guajacin 694.
Guajacum nativum 757.
Guajakharz 757.
Guajakseife 757.
Guajaktinktur, ammoniakal. 758.
Guanin 194. 676.
Guanokin 192. 193.
Guianaöl 744.
Gummi arabicum 782.
— Cerasorum 783.
— Guajaci 757.
— Guttae 768.
— Tragacanthae 784.
Gummi, arabisches 782.
Gummiarten 204. 782. 783.
Gummigutt 706. 768.
Gummilack 763.
Gummi-Resina Ammoniaci 766.
— Asae foetidae 767.
— Euphorbii 767.
— Galbani 767.
— Myrrhae 768.
Gussstahl 421.
Gutta-Percha 770.
Gutti 768.
Gyps u. Zusammensetzungen 464

H.

Haarkies 403.
Haarröhrchenthätigk. 22.
Haarsalz 434.
Hämateïn 695.
Hämatin 702.
Hämatokrystallin 793.
Hämatoxylin 695.
Haidingerit 466.
Halbmetalle 109.
Halhydratwasser 232.
Halidbasen 187. 194.
— fette 200.
Halogene 89.
Haloidäther 197.
Haloide 89.
Haloidsalze 85. 99.
Halyle 153.
Hammeltalg 722.
Hammerschlag 406. 418.
Handelsgewicht 7.
Hanfnesselöl 717.
Hanföl 714.
Harmalin 671.
Harmatom 448.
Harmin 672.
Harnigsäure 673.
Harnoxyd 673.
Harnsäure 185. 192.
Harnsäureableitung. 185.
Harnsalz 526.
Harnstoff 194. 674.
Harnzucker 778.
Harringtonit 464.
Hartriegelöl 717.
Hartharze 214. 754.
Harz, burgundisches und gelbes 755.
— gemeines u. weiss. 754.
Harzarten 214. 751.
Harzelektricität 76.
Harzsäuren 183.
Harzseifen 214.
Haselnussöl 716.
Haselnusscamphor 750.
Hasenfett 722.
Hausenblase 796.
Hausmannit 430.
Hausseife 623. 625.
Hederichöl 742.
Hediphan 374.
Hedwigiaharz 765. (-Oel) 745.
Hefen 795.
Hefenbranntwein 594.
Heilquellen 230.
Hektogramm 6.
Hektoliter 8.
Helenen u. Helenon 750.
Helicin 210. 678.
Hellrothglühen 74.
Helvin 143. 430.
Hepar Antimonii 315.
— Sulphuris calcareum 469.
— — kalinum 518.
— — volatile 531.
Hesperidin 689.
Hetepozit u. Heterosit 412.
Heulandit 464.
Himmelsmanna 771.
Hippursäure 184.
Hircin 712.
Hirschhorngeist 523.
— bernsteinsäurehaltiger 612.
Hirschhornöl 805.
Hirschhornsalz, flüchtiges 523.
Hirschtalg 722.
Hisingerit 417.
Hitze 65.
Höllenöl 263.
Höllenstein 338.
Hollunderblüthenöl 747.
Holzäther u. Alkohol 802.
Holzessig, empyreumatischer 564. 798.
— rectificirter 565.
Holzessigbestandtheile 801.
Holzgeist 199. 802.
Holzgrün 710.
Holzkohle 246.
— präparirte 247.
Holzstoff 789.
Holztheer 798.
Homolactinsäure 180. 629.
Homologenlehre 158.
Honig (gereinigter) 779. 780.
Honigstein 246.
Honigsteinsäure 104. 247.
Honigwein 592.
Honigzucker 778.
Hopfenöl 748.
Hordeum praeparat. 788.
Hornblei (Erz) 376.
Hornblende 443.

Hornmetalle 121.
Hornquecksilber 355.
Hornsilber 340.
Hornstoff 794.
Hülfsreagentien 813.
Humboldtit 246.
Humin (-Säure) 184.
Humuskörper 183.
Hundefett 722.
Huraulit 412.
Hurin 673.
Hutzucker 776.
Hyacinth 143.
Hyaloide oder Hyalogene 90.
Hydrargyrum 341.
— amidato-bichloratum 355.
— bichloratum 351.
— — amidatum 355.
— biiodatum rubrum 358.
— chloratum mite 353.
— depuratum 342.
— et Stibium sulphurata 362.
— iodatum flavum 357.
— oxydatum 347.
— — chromicum 350.
— — hydrocyanic. 539.
— — nitricum 349.
— — phosphoricum 350.
— — sulphuricum 349.
— oxydulatum 344.
— — aceticum 572.
— — chromicum 347.
— — nigrum 344.
— — nitricum 345.
— — phosphoricum 346.
— rectificatum 342.
— stibiato-sulphur. 362.
— sulphuratum nigr. 359.
— — rubrum 360.
Hydrate 232.
Hydratwasser 232.
Hydroboracit 443.
Hydrobryoretin 688.
Hydrogenium 224.
Hydrogratiosoleretin 693.
Hydroide 101. 125.
Hydrophit 443.
Hydrothionsäure 286.
Hyocholalsäure 184.
Hyocholsäure 184.
Hyoscyamin (-Salze) 193. 668.
Hypericumroth 705.
Hypoxanthin 192. 194. 674.
Hyssopin 694.

I und J.

Jalapenharz und Jalapin 758.
Jamaicin 673.
Jasminöl 745.
Iberiskressenöl 741.
Ichtyocolla 796.
Icicaharz 759.
Jervin 193. 662.
Igasurin 193. 660.
Ilicin 694.
Ilmenit 132.
Ilmenium u. Ilmensäure 131.
Imid 103. 242.
Imidbasen 190.
Imide 185.
Imperatorin 692.
Inclination der Magnetnadel 82.
Indianit 465.
Indicanin 699.
Indicum 699.
Indi-Fulvin, Fuscin und Fuscon 699.
Indig 699. 826.
Indigblau 698. 699. 709.
Indigbraun 700.
Indigcarmin 699.
Indigleim 700.
Indiglucin 699.
Indigo 699.
Indigroth 700.
Indigweiss 698.
Indi-Gummi, Retin und Rubin 699.
Inflexion des Lichtes 61.
Ingweröl 748.
Inosinsäure 185.
Inosit 205. 774.
Inulin 204. 788.
Iod 98. 265. 825.
Iodammonium 526.
Iodetum Hydrargyri 358.
— Kalii 515.
Iodide 99. 100. 123.
Iodium 265.
Iodkalium 515. 825.
Iodmagnesium 444.
Iodmetalle 99. 123.
Iodnatrium 488.
Iodnitroid 103.
Iodo-Basen, Säuren und Salze 99.
Iodplatin 334.
Iodquecksilber, gelb. 357.
— rothes 358.
Iodsilber 340.
Iodtinctur 266.
Iodüre, Iodurete u. Iodurüre 100.
Ioduretum Ferri 425.
— Hydrargyri 357.
Iodwasserstoffsäure 267. 515.
Ipecacuanhasäure 180.
Ipomsäure 759.
Iridium 135. 329.
Iridosmium 134. 135.
Iriscamphor 750.
Irit 134.
Iron 750.
Isarin 132.
Isomerie 50.
Isomorphie 19.
Itaconsäure 182.
Judenpech 809.
Juglandin 694.
Junckerit 408.
Jungfernöl 716.
Jurakalk 459.
Iwarancusaöl 745.

K.

Kaddigöl 732.
Kadmium 139. 389.
Kadmiumoxyd 389.
— essigsaures 576.
— schwefelsaures 390.
Kadmiumoxydsalze 389.
Kälte 65.
Kämpferidin 694.
Käsestoff 791.
Kaffeegerbsäure 180. 632.
Kaffeesäure 180.
Kaffeïn (s. a. Caffeïn) 665.
Kaisergrün 578.
Kakodyl u. Verbind. 199.
Kakoxen 436.
Kalaït 435.
Kali 491.
— aceticum 582.
— — solutum 583.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0923-3
DFG

Kali -Alumia sulphur. 507.
— arsenicosum 510.
— bicarbonicum 503.
— bichromicum 513.
— bioxalicum 554.
— bistibicum 511.
— carbonicum (depurat.) 499.
— — purum 500.
— causticum 494.
— chloricum 504.
— — depurat. 505.
— chromicum 512.
— — rubrum 513.
— citratum (u. citricum) 646.
— et Ammonium oxydat. tartar. 642.
— — Ferrum oxydat. tartar. 639.
— — Natrum borotartaricum 641.
— — — tartaricum 640.
— — Stibium oxydat. tartaricum 637.
— ferrato-tartaricum 639.
— ferrico-hydrocyan. 546.
— ferroso-hydrocyanicum 544.
— hydricum 494.
— hydriodicum 515.
— muriaticum 514.
— natronato-tartar. 640.
— nitricum 496.
— — depurat. 497.
— — fusum 498.
— oxymuriaticum 504.
— stibiato-tartaric. 637.
— sulphuricum 505.
— — depurat. 506.
— sulpho-hydrocyan. 547.
— tartaricum 636.
— — acidum 634.
— — — depurat. 635.
— — boraxatum 641.
— zooticum 544.
Kali 494.
— antimonsaures 511. 824.
— arsenigsaures 510.
— arsensaures 511.
— blausaures 544.
— chlorsaures 504. 823.
— chromsaures 512. 824.
— citronensaures 646.
Kali, doppelt-antimonsaures 511.
— — chromsaures 513.
— — kohlensaures 503.
— — oxalsaures 554.
— — schwefelsaures 507. 816.
— — weinsaures 634.
— dreifach-chromsaures 513.
— eisenblausaures 544.
— essigsaures 582.
— fettölsaures 626.
— guajaksaures 757.
— iodwasserstoffsaures 515.
— kieselsaures 509. 825.
— kohlensaures 499. 817.
— — reines 500.
— mangansaures 513.
— oxalsaures 555.
— oxydirt-salzsaures 504
— phosphorsaures 510.
— salpetersaur. 496. 825.
— salpetrigsaures 498.
— salzsaures 514.
— schwefelblausaures 547.
— schwefelsaures 505. 824.
— überchlorsaures 505.
— übermangansaur. 513.
— unterchlorigsaur. 503.
— weinsaures 636.
— zinnsaures 323.
Kalialaun 507.
Kaliglas 509.
Kalihydrat 492. 494.
— chemischreines 494.
Kalihydratflüssigkeit 492.
Kalinatron, weinsaures 640.
Kalisalpeter 496.
Kalisalze 496.
Kalium 490.
— chloratum 514.
— ferrocyanatum flavum 544.
— — — rubrum 546.
— oxydatum 491.
— sulphuratum 518.
Kalium 145. 490.
Kaliumeisencyanid und -Cyanür 823.
Kaliumgoldcyanid 544.
Kaliumoxyd 491.
Kaliumoxydhydrat 491. 492.
Kaliumsilbercyanid 544.
Kaliumsuboxyd 491.
Kaliumsuperoxyd 491.
Kalk 455.
— arsenig- u. arsensaurer 466.
— borsaurer 465.
— chlorsaurer 463.
— essigsaurer 580.
— gebrannter 455.
— gelöschter 456.
— kieselsaurer 464.
— kohlensaurer 458.
— lebendiger 455.
— milchsaurer 615.
— oxalsaurer 555.
— phosphorsaurer 465.
— salpetersaurer 458.
— salzsaurer 467.
— saurer kohlensaurer 460.
— schwefelsaurer 464. 825.
— todt gebrannter 456.
— unterchlorigsaur. 461.
— unterschwefligsaurer 463.
Kalkbrei 456.
Kalke 91.
Kalkerde u. -Metall 455.
Kalkhydrat 456.
Kalkmergel 460.
Kalkmilch 456.
Kalksalze 458.
Kalkschlamm 456.
Kalkschwefelleber 469.
Kalksilicat 464.
Kalkspath 459.
Kalkstein 459.
Kalkwasser 456. 820.
Kalmusöl 733.
Kalomel 355.
Kameelharn 705.
Kammfett 722.
Kanonengut 399.
Kaolin 435.
Kapnomor 801.
Karatirung 329.
Karpholit 411.
Kartoffelbranntwein 595.
Kasslergelb 376.
Katzenaugenharz 762.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0924-9
DFG

Kelpsoda 475.
Keratin 794.
Kermes minerale 314.
Kerne, abgeleitete 156.
Kernlehre 155.
Kerolith 443.
Kessel 73.
Kesselstein 250. 460. 464.
Kette, magnetische 81.
Kienöl 726. 755.
Kienruss 246.
Kiese 95.
Kiesel 106. 270.
Kieseleisen 428.
Kieselerde 271.
Kieselfluorwasserstoffsäure 268. 819.
Kieselmalachit 396.
Kieselmetalle 127.
Kieselplatin 334.
Kieselsäure 271.
Kieselstahl 428
Kieselwismuth 367.
Kieszeuger 89. 95.
Kilogramm 6.
Kiloliter 8.
Kinogerbsäure 633.
Kirchbergergrün 578.
Kirschbranntwein 595.
Kirschkernöl 717.
Kirschkernwasser 538.
Kirschlorbeeröl 740.
Kirschlorbeerwasser 537.
Kirschwasser 595.
Klären 28.
Klapperstein 415.
Klauenfett 718.
Kleber 794.
Klebpflaster 622.
Kleesäure 552.
Kleesalz 554.
Knallbrom 103.
Knallchlor 103.
Knallgas 226.
Knallgold 327.
Knalliod 103.
Knallluft 226.
Knallpulver 499.
Knallsäure 532.
Knallsilber 337.
Knebelit 411.
Knittergold 400.
Knoblauchöl 199. 742.
Knochen, weissgebrannte 466.
Knochenasche (od. -Erde) 466.
Knochenkohle 254. 466.
Knochenleim 795.
Knochensäure 292.
Knorpelleim 797.
Kobalt 138. 400.
Kobaltbeschlag, -Blüthe, -Glanz, -Grün u. -Kies 401.
Kobaltchlorür 401.
Kobaltoxyd (Salze) 400. 401.
Kobaltoxydul 400.
— oxalsaures 555.
— salpetersaures 831.
Kobaltoxydulsalz 400. 401.
Kobaltsäure 400.
Kobaltschwärze 401.
Kobaltspeise 403.
Kobaltsulphid (u.-Vitriol) 401.
Kochsalz 485.
Kodeïn (s. a. Codeïn) 656.
Königswasser 257. 815.
Körnerlack 763.
Körper 13.
— Absonderungsflächen der 21.
— Affinität der 29.
— alkoholisirte 24.
— amorphe 15.
— amphotere 86.
— anelektrische 76.
— brennbare 75.
— caoutchoucartige 214. 770.
— capillare 22.
— Cohäsionsverhältnisse der 21.
— copulirte 157.
— dehnbare 21.
— destillirbare 73.
— dichte 20.
— dickflüssige 21.
— dimorphe 19.
— dünnflüssige 21.
— durchscheinende und durchsichtige 62.
— einfache 29.
— eiweissartige 206. 207.
— elastische 21.
— elastischflüssige 14. 21.
— Elektricität- isolir. 76.
— empyreumatische 797.
Körper, farbige u. farblose 62.
— feste 14.
— feuerbeständige 73.
— flüssige 21.
— gepaarte 157.
— geschmeidige 21.
— glänzende 63.
— gleichgestaltige 119.
— homologe 158.
— idioelektrische 76.
— isomere 50. 51.
— isomorphe 19.
— krystallinische 20.
— leicht flüchtige 73.
— leicht schmelzbare 73.
— leimgebende 206. 209.
— Licht- brechende und leitende 63.
— lichtreflectirende 62.
— luftförmige 14.
— matte 63.
— metamere 51.
— morphische 15.
— nicht selbst leuchtende 59.
— nicht destillir- u. sublimirbare 73.
— organische 149.
— — indifferente 202.
— phosphorescirende 60.
— polymere 51.
— polymorphe 19.
— pulverisirbare 21.
— schwarze 62.
— schwer-flüchtige oder schmelzbare 73.
— schimmernde 63.
— selbst leuchtende 59.
— spröde 21.
— stark glänzende 63.
— streckbare 21.
— Structur der 20.
— sublimirbare 73.
— tropfbarflüssige 14.
— unbrennbare 75.
— undurchsichtige 62.
— unkrystallinische 20.
— unorganische 149.
— unschmelzbare 73.
— Verwandschaftsreihen der 35.
— vielgestaltige 19.
— Wärme gut u. schlecht leitende 67.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0925-4

Körper, weisse 62.
— wenig glänzende 63.
— zusammengesetzte 29.
— zweigestaltige 19.
Kohle, stickstoffhalt. 254.
— vegetabilische 246.
Kohlenhydrate 203.
Kohlenoxyd 104. 247. 251.
Kohlenoxydkalium 491.
Kohlensäure 104. 247. 248.
Kohlenschwefelwasserstoffsäure 288.
Kohlenstickstoffsäure 810. 825.
Kohlenstoff 104. 246.
Kohlenstoffmetalle 105. 125.
Kohlenstoffplatin 334.
Kohlenwasserstoffe 104. 252.
Kohlrapsöl 717.
Kohlrübenöl 717.
Kokkelstearin 713.
Kollyrit 435.
Komensäure 183.
Kopal (s. a. Copal) 762.
Korallen 460.
Korallenkalk 459.
Korianderöl 744.
Korksäure 178. 628.
Korkwachs 725.
Korn (Gewicht) 7.
Kornbranntwein 595.
Korund 433.
Kräuterwein 592.
Kraft, chemische 29.
— der Schwere 6.
— des Anhanges 22.
— des Zusammenhanges 13.
— katalitische 41.
— magnetische 80.
— metalytische 42.
Krapp 702.
Krapplack 703.
Krauseminzöl 737.
Kreatin 675.
Kreatinin 194. 675.
Krebsaugen oder -Steine 460.
Kreide 459.
— spanische 443.
Kremserweiss 373.
Kreosot 799.
Kreosotwasser 800.
Kreosotum 799.
Kretischdostenöl 746.
Kreuzkümmelöl 744.
Krokodolith 411.
Krokonsäure 104. 248. 491.
Krümelzucker 205. 778.
Krummholzöl 732.
Kryolith 436.
Kryptidin 189.
Krystallarten 15.
Krystallformen 14.
Krystallglas 374.
Krystallin 793. 804.
Krystallwasser 232.
Küchensalz 485.
Kümmelöl 734.
Kürbisöl 715.
Kuhbaumwachs 725.
Kuhbutter 721.
Kunst, pharmaceut. 1.
Kunststahl 421.
Kupfer 138. 390. 824.
Kupferalaun 509.
Kupferamalgam 399.
Kupferasche 393.
Kupferbromid u. -Bromür 398.
Kupferchlorid 397.
Kupferchlorür 397. 398.
Kupferfarben, arsenhaltige 578.
Kupferglanz 398.
Kupferglimmer 396.
Kupferhammerschlag 392.
Kupferindig 398.
Kupferiodür 398.
Kupferkies 427.
Kupfermanganerz 430.
Kupfernickel 403.
Kupferoxychlorid 397.
Kupferoxyd 392.
— arsenigessigsaur. 578.
— arsenig- u. arsensaur. 396.
— basisch essigsaur. 577.
— chromsaures 396.
— essigsaures 576.
— kieselsaures 396.
— kohlensaures 393.
— oxalsaures 555.
— phosphorsaures 396.
— salpetersaures 393.
— schwefelsaur. 394. 822.
Kupferoxydsalze 393.
Kupferoxydul 392. 397.
Kupferoxydul-Ammoniak u. Salze 397.
Kupferrauch 409.
Kupfersäure 392.
Kupferschaum 396.
Kupferschwärze 392.
Kupferselenür 398.
Kupferstein 391.
Kupfersulphid u. -Sulphür 398.
Kupfersuperoxyd 392.
Kupfervergoldung, falsche 389.
Kupfervitriol 394.
Kupferwismutherz 398.
Kyan (s. a. Cyan) 254.
Kyanäthin 190.
Kyanol 804.

L.

Labrador 435.
Lac Sulphuris 275.
Lacca coerulea s. Musci 708.
Lackmus (-Papier u. in Läppchen) 708.
Lactas Ferri 614.
Lactates 614.
Lactucarin 764.
Lactucin 688.
Lactucon 764.
Läuchelöl 742.
Lampenruss 246.
Lampensäure 560.
Lanarkit 374.
Lançonöl 744.
Landseenwasser 230.
Lanthan 142.
Lapathin 694.
Lapides Cancrorum 460.
Lapis causticus chir. 494.
— divinus 509.
— Haematitis 412.
— infernalis 338.
— Prunellae 498.
Lasurerz 393.
Lasurstein 485.
Lattichharz 764.
Lauge, Javelli'sche 480. 504.
Laugensalz, flüchtig. 521.
— mineralisches 474.
— vegetabilisches 499.
Laumonit 465.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0926-0
DFG

Laurin 713. 719.
Laurineencamphor 749.
Laurostearinsäure 177. 627.
Laurylaldehyd 739.
Lavendelöl 736.
Lazulith 435.
Leadhillit 374.
Lebensbaumöl 748.
Lebensluft 221.
Leberkies 428.
Leberthran 718.
Ledererit 465.
Leditannsäure 180. 633.
Ledixanthin 180.
Legumin 794.
Lehm 435.
Lehuntit 464.
Leim 795.
Leimkohle 105. 254.
Leimzucker 796.
Leindotteröl 715.
Leinöl 713.
Leiocom 787.
Leonhardit 464.
Lepidiin 694.
Lepidin 189.
Lepidokrokit 415.
Lepidolith 146.
Lerchenschwammharz 765.
Leuchtgas 252.
Leuchtstein, Bologn. 453.
Leucin 191. 194. 796.
Leucinsäure 180. 629.
Leucit 435.
Leukolin 189. 804.
Leukophyll 709.
Leukosaphyr 433.
Libethenit 396.
Lichenin 204. 789.
Licht 59.
Lichtbeugung, -Brechung u. -Inflexion 61.
Lichtpolarisation 62.
Lichtspectrum 61.
Lichtstoff 59.
Lienin 674.
Lievrit 417.
Lignin 204. 789.
Ligustrin 694.
Lilacin 689.
Lilacöl 747.
Limatura Martis alkoholisata 404.
Limonade, schäum. 250.
Limonin 673. 684.
Lindenblüthenöl 748.
Liniment, flüchtig. 626.
Linimentum ammoniatum 626.
Linin 689.
Linsenerz 396.
Lipinsäure 178. 628. 712.
Lipyloxyd 201. 619.
— palmitinsaures 725.
Lipyloxydsalze 619.
Liquor Ammoniaci acetici 584.
— — carbonici 522.
— — — pyrooleosi 523.
— — caustici 243.
— — succinici 612.
— Ammonii acetici 584.
— anodyn. mineral. Hoffm. 591.
— Chlorii 255.
— Ferri acetici 579.
— — chlorati 422.
— — sesquichlorati 424.
— Hydrargyri nitrici 345.
— — — oxydati 349.
— Kali acetici 583.
— — carbonici 502.
— — caustici s. hydrici 492.
— mercurialis 353. 529.
— Mindereri 584.
— Natri caustici s. hydrici 472.
— Plumbi acetici 574.
— — subacetici 575.
— probatorius Hahnemanni 287.
— pytrotartaricus 643.
— Salis Tartari 502.
— Stibii chlorati 311.
Liriodendrin 690.
Liter 8.
Lithargyrum 370.
Lithium 145.
Lithosellinsäure 183.
Lithonglimmer und Spodumen 146.
Lithospermroth 705.
Lobeliin 672.
Löffelkrautöl 742.
Lösung 22.
Lösungsreagentien 813.
Loliin 694.
Lophin 190.
Lorbeerfett 719.
Lorbeeröl, ätherisch. 749.
— fettes 719.
Lorbeertalgsäure 627.
Lorbeerterpentinöl 731.
Loth 7.
Luft, atmosphär. 239.
Lupinin 694.
Lupulin 690.
Lupulinum 690.
Lustgas 239.
Luteoleïn u. Luteolin 696.
Lutidin 189. 807.
Lycopin 694.

M.

Maass 8.
Maasanalyse 842.
Macisöl 737.
Madeirawein 592.
Magisterium Bismuthi 365.
Magnesia 437.
— alba 440.
— carbonica 438. 440.
— — officinarum 440.
— hydrico-carbonica 440.
— sulphurica 441.
— — depurata 442.
— usta 437.
Magnesia 437.
— borsaure 443.
— gebrannte 437.
— kieselsaure 443.
— kohlensaure 438.
— — officinelle 440.
— phosphorsaure 443.
— salpetersaure 438.
— schwefelsaure 441. 823.
— weinsaure 643.
— weisse 440.
Magnesia - Ammoniumoxyd, phosphors. 526.
Magnesiasalze 438.
Magnesiawasser, kohlensaures 439.
Magnesit 438.
Magnesium 436.
— oxydatum 437.
Magnesium 144. 436.
Magnesiumoxyd 436. 437.
Magnet 80.
— armirter u. geschlossener 81.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0927-6
DFG

Magneteisenstein 418.
Magnetismus 80.
Magnetkies 428.
Magnetnadel 80.
Magneto-Elektricität 80.
Maiblumenöl 743.
Majoranöl 747.
Maillochort 404.
Maiszucker 775.
Malachit 394.
Malagawein 592.
Malates 644.
Maleïnsäure 182. 644.
Malergold 325.
Malersilber 368.
Malonsäure 644.
Malzzucker 794.
Mandelkirschwasser 538.
Mandelöl 715.
Mandelölseife 624.
Mandelsäure 182. 647.
Mandibulae Lucii piscis 466.
Mangan 140. 428.
Manganchlorid u.-Chlorür 432.
Manganglanz 432.
Manganit 430.
Mangankiesel, schwarzer 430.
Manganoxyd 429. 430.
Manganoxydalaun 507.
Manganoxydaluminit 431.
Manganoxydsalze 430.
Manganoxydul (-Salze) 429. 430.
Manganoxydul, schwefelsaures 825.
Mangansäure 429. 432.
Manganspath 430.
Mangansuboxydul 429.
Mangansulphür 432.
Mangansuperchlorid 432.
Mangansuperoxyd 429. 431.
Manganum 428.
— oxydatum nativum 431
— oxydulatum 429.
— superoxydatum 431.
Manihot 788.
Mannazucker 771.
— explosiver 772.
Mannit 205. 771.
— ameisensaurer 772.
Mannitan 680.
Mannitum 771.
Marcasita 363.
Margarates 618.
Margarin 619. 711.
Margarinsäure 177. 618.
Marienglas 464.
Martit 413.
Mascagnin 524.
Massen 13.
Massopharz 764.
Massoycamphor 751.
Mastix 760.
Materie, ätherische 58.
— Arten der 5.
— Aggregatform der 15.
— elektrische 75.
— Form der 14.
Mauerfrass 475.
Mauersalpeter 438.
— falscher 475.
— wahrer 458.
Maulbeerstein 555.
Maynasharz 763.
Meccabalsam 752.
Medulla Ossium praepar. 721.
Meerpech 809.
Meerrettigöl 741.
Meersalz 485.
Meerschaum 443.
Meerwasser 230.
Mejonit 465.
Mekonin 686.
Mekonsäure 183.
Mel 779.
— depuratum 780.
Melaïn 710.
Melamin 190.
Melanochroit 320.
Melasinsäure 778.
Melasse 779.
Melezitose 205. 774.
Melissenöl 745.
Melissin 724.
Melissinsäure 177. 628. 724.
Meliszucker 776.
Melitose s. Melezitose.
Mellan 105. 254
Mellithsäure (s. a. Honigsteinsäure) 247.
Melyl und Verbindungen 196. 724.
Menakit 132.
Mendisit 376.
Menispermin 670. 686.
Mennige 375.
Mennigepflaster 622.
Menschenfett 722.
Menthen 738.
Menyanthin 693.
Mercurialin 694.
Mercurius dulcis 355.
— gummosus 343.
— praecipitatus albus 355.
— — per se 348.
— sublimatus corrosivus 353.
— vivus 343.
Mergel 460.
Meridian, magnetisch. 82.
Mesaconsäure 182.
Messing 399.
— Bristoler u. rothes 400.
Messingloth 400.
Messkunst, chemische 42.
Metaceton 802.
Metacetonsäure 177. 627. 803.
Metacinnameïn 753.
Metagallussäure 632.
Metalle 107.
— äusserst strengflüssige 108.
— dehnbare 109.
— edle 111. 133.
— elektronegative 129.
— feuerbeständige 108.
— harte u. krystallisirbare 109.
— leicht flüchtige und -schmelzbare 108.
— leichte 109. 128. 140.
— magnetische 110. 137.
— nicht krystallisirbare 109.
— schmelz- u. schweissbare 108.
— schwere 109. 128. 129.
— schwierig flüchtige u. schmelzbare 108.
— spröde 109.
— strengflüssige 108.
— unedle 111.
— unschmelzbare 108.
— verquickte 128.
— weiche 109.
Metalläthyle 199.
Metallblausäuren 539.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0928-2
DFG

Metallbutter 121.
Metallglanz 62.
Metallegirungen 127.
— leichtflüssige 378.
Metallöle 121.
Metalloide 89.
Metallsäuren 115.
Metallsaffran 315.
Metallsalze 115.
Metamerie 50.
Metanaphthalin 756.
Metapektin (Säure) 785.
Metaphosphorsäure 297.
Metarhodeoretin 759.
Meteoreisen 404.
Meteorstahl, künstl. 421.
Meth 592.
Methyl 195. 199.
Methyläthylamin 190.
Methyläthylphenylamin 190.
Methylamin 189. 806.
Methylconiin 189. 193.
Methylnarkotin 193.
Methyloxyd 199.
Methylphenylamin 190.
Methyluramin 194.
Methylverbindungen 802.
Methylxylidin 190.
Milchsäure 180. 613.
Milchzucker 205. 781.
Milligramm 7.
Milliliter 8.
Mimosengummi 783.
Mineralchemie 88.
Mineralgrün 394.
Mineralkermes 314.
Mineralmohr 360.
Mineralogie, pharmaceutische 2.
Mineralsäuren 115.
Mineralturpeth 350.
Minium 375.
Mischung 22.
Mispelleim 771.
Misspickel 428.
Mitisgrün 578.
Mixtura sulphurica acida 603.
Möhrensaft 781.
Mohnöl 714.
Molken 782.
Molybdän u. Verbindungen 130.
Monardenöl 746.
Monazit 143.
Mondmilch 459.
Monesin 694.
Monoglyceride 201.
Monradit 443.
Moorwasser 230.
Moosbitter 687.
Mooslack 708.
Moreïn u. Morin 696.
Morindin 705.
Moringerbsäure 180. 632.
Morphin 192. 193. 653.
Morphinsalze 655. 656.
Morphium 653.
— aceticum 656.
— hydrochlor. s. muriaticum 655.
Mosandrit 132.
Moschus, künstlicher 762. 808.
Mucin 794.
Mudarin 694.
Mullicit 412.
Multiplicator, elektr. 82.
Mundleim 797.
Muschelkalk 459.
Musivgold 325.
Musivsilber 368.
Muskatbalsam 719.
Muskatnussöl, äther. 746.
— fettes 719.
Muskelfaserstoff 793.
Mutterharz 767.
Mutterkornzucker 774.
Mutterlauge 19.
Mutterpflaster 623.
Mykose 774.
Myriagramm 6.
Myrialiter 8.
Myricin 200. 724.
Myristicin 746.
Myristin 712. 719.
Myristinsäure 177. 627.
Myronsäure 741.
Myrosin 741. 794.
Myroxocarpin 686.
Myroxylinsäure 179. 629.
Myrrha 768.
Myrrhe 768.
Myrrhenöl 746.
Myrtenwachs 725.
Mysorin 394.

N.

Nachtviolenöl 715.
Nadelerz 398.
Naphthalidin 189.
Naphthalin 804.
Naphthidin 189.
Narceïn 193. 657.
Narkotin 193. 657.
Natrium 145. 470.
Natriumamalgam 490.
Natriumoxyde 471.
Natro-Kali tartaric. 640.
Natrolith 435.
Natron 471.
— ameisensaures 558.
— anderthalb-kohlensaures 479.
— antimonsaures 485.
— benzoësaures 550.
— borsaures 482. 831.
— doppelt-kohlensaures 477.
— essigsaures 581.
— fettölsaures 623.
— kieselsaures 509.
— kohlensaures 474. 817. 830.
— phosphorsaures 483. 822. 830.
— pyrophosphorsaures 484.
— salpetersaures 473.
— salzsaures 486.
— saures kohlensaures 478. 825.
— — schwefelsaures 482.
— schwefeligsaures 279. 480.
— schwefelsaures 481.
— unterchlorigsaures 480.
— unterschwefeligsaures 480.
— weinsaures 642
Natronalaun 482. 485.
Natronalaunerde, schwefelsaure 485.
Natronammoniumoxyd, phosphorsaures 526.
Natronglas 509.
Natronhydrat 472.
— chemischreines 494.
Natronhydratflüssigkeit 472.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0929-0
DFG

Natronkali, borweinsaures 641.
Natronsalpeter 473.
Natronsalze 473.
Natronseife 623.
Natronweinstein 640.
Natronium 470.
— chloratum 486.
— oxydatum 471.
— stibiato-sulphuratum 489.
Natrum 471.
— aceticum 581.
— bicarbonicum 477.
— boricum 482.
— carbonicum 474.
— — acidulum 478.
— — crudum 475.
— — crystallisat. 476.
— — depuratum 476.
— — siccum 477.
— causticum 471.
— hydricum 471. 472.
— muriaticum 486.
— nitricum 473.
— phosphoricum 483.
— subchlorosum 480.
— sulphuricum 481.
— — siccum 482.
— tartaricum 642.
Neapelgelb 374.
Neigung d. Magnetnad. 82.
Nelkenöl 734.
Nelkenpfefferöl 747.
Nelkensäure 735.
Nemalit 443.
Nephelin 435.
Nephrit 443.
Neroliöl 728.
Nerventinctur, Bestuscheff'sche 609.
Neugrün 578.
Neusilber 404.
Neutralfette 201.
Neutralität 42.
Neuwiedergrün 578.
Nichtmetalle 88. 89.
Niccolum 401.
Nickel 138. 401.
Nickelchlorür 403.
Nickeleisen 428.
Nickelocker u. -Oxyd 402.
Nickeloxydsalze 403.
Nickeloxydul 402.
— oxalsaures 555.
Nickeloxydulsalze 402.
Nickelschwärze 402.
Nickelspiessglanzerz 403.
Nickelsulphide 403.
Nickelwismuthglanz 403.
Nicotin 189. 193. 667.
Nicotinsalze 667.
Niello 341. 398.
Nigellin 694.
Nihilum album 379. 382.
Niobium 131. 132.
Niobsäure 132.
Nitrates 237.
Nitrilbasen 190.
Nitrile 185.
Nitroanisid 732.
Nitroanissäure 732.
Nitrocalcit 458.
Nitrococcussäure 701.
Nitrocumarin 751.
Nitrofrangulinsäure 697.
Nitrogenium 233.
Nitrogentisinsäure 702.
Nitroide 103. 125.
Nitrolignin 790.
Nitromannit 772.
Nitromekoninsäure 686.
Nitroquercit 773.
Nitrum 496.
— ammonicum 520.
— chilense s. cubicum 473.
— flammans 520.
— kalicum 496.
— natricum 473.
— prismaticum 496.
— tabulatum 498.
Nontronit 417
Nordpol, magnetischer 80.
Norinerde 143.
Norium 143.
Normalflüssigkeit 843.
Nucin 690.
Nürnbergerpflaster 623.
Nussierit 374.

O.

Obstwein 592.
Ocker, gelber 415.
Ocubawachs 725.
Oculi Cancrorum 460.
Oele, äther. 213. 214. 726.
Oelarten 201.
Oelbaumbitter 690.
Oelbildendes Gas 252.
Oelrettigöl 717.
Oelsäure 178. 618.
Oelseife 623.
Oelsüss 773.
Oenanthäther 608.
Oenanthsäure 177. 627.
Oenanthyl 196.
Oenanthyligsäure 617.
Oenanthylsäure s. Oenanthsäure.
Oenylamin 806.
Oenylverbindungen 802.
Oerstedtit 132. 143.
Ofenbruch 379. 382.
Okenit 465.
Oleïn (s. a. Elaïn) 712.
Oleïnsäure vergl. Elainsäure.
Oleum Absinthii 732.
— Amygdalarum 715.
— — amararum 551. 740.
— animale aethereum u. foetidum 805.
— Anisi 732.
— anthelminticum 806.
— Aschiae 719.
— Aurantior. cort. 727.
— — florum 728.
— Behen 717.
— Bergamottae 733.
— Cacao 720.
— Cajeputi 733.
— Calami 733.
— Carvi 734.
— Caryophyllorum 734.
— Cerae 808.
— Chamomillae (citratum) 735.
— Cinnamomi 735.
— Citri 727.
— contra Taeniam 806.
— Cornu Cervi 805.
— Crotonis 714.
— Foeniculi 736.
— Galbani 736.
— Hyoscyami semin. 716.
— Jecoris Aselli 718.
— Juglandis nucum 714.
— Juniperi baccar. 728.
— Lauri s. laurinum 719.
— Lavandulae 736.
— Lini 713.
— Macidis 737.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0930-1
DFG

Oleum Majoranae 737.
— Martis 424.
— Menthae crisp. et piperit. 737.
— Neroli 728.
— Nucistae express. 719.
— Olivarum 716.
— Ovorum 717.
— Papaveris 714.
— Petrae 809.
— phosphoratum 291.
— Ricini 714.
— Rosarum 738.
— Rosmarini 738.
— Rutae 739.
— Sabinae 731.
— Salviae 739.
— Sinapis 740.
— Succini 807.
— Sulphuris Beguini531.
— Tanaceti 739.
— Tartari per deliquium 502.
— Terebinthinae 726.
— Thymi 739.
— Valerianae 740.
— Vitrioli 279.
Olibanum 768.
Olivenöl 716.
Olivil 685.
Olivin 443. 690.
Ononetin 210.
Ononin 210. 690.
Onospin 210.
Opal 271.
Operment 304.
Opianin 193. 657.
Opiansäure 657.
Opin 657.
Opiumalkaloide 192. 193.
Opiumharz 766.
Opoponax 796.
Orcanette 703.
Orceïn u. Orcin 210. 680.
Oreoselinin u. Oreoselon 211. 681.
Organogene 90.
Orgelpfeifenmetall 378.
Orseille 704.
Orthit 142. 143.
Oryktogene 90.
Os Sepiae 460.
Ossa usta 466.
Osmitopsisöl 748.
Osmium u. Verbind. 134.
Oxalates 554.
Oxalium 554.
Oxalsäure 104. 178. 247. 552. 819.
Oxalyl 551.
Oxalylsäure 552.
Oxamid u. Oxaminsäure 555.
Oxyacanthin 671.
Oxybromide 123.
Oxychinin 648.
Oxychloride 123.
Oxydation 91.
Oxyde 91. 92. 111.
— amphotere 92.
— basische 92. 114. 222.
— indifferente 93. 222.
— saure 93. 115. 222.
Oxydul 92.
Oxyfluoride 125.
Oxygenium 217.
Oxygenoide 89.
Oxyhydrate 114.
Oxyindicanin u. Oxyindicasin 699.
Oxyiodide 124.
Oxypeucedanin 682.
Oxypinitannsäure 180.
Oxyselenide 120.
Oxystrychnin 569.
Oxysulphide 120.
Ozokerit 810.
Ozon 94.

P.

Paarling u. Paarlingslehre 156.
Packfong 403.
Palmenzucker 775.
Palmin und Palminsäure 712.
Palmitin 713.
Palmitinsäure 177. 628.
Palmitonsäure 627.
Palmöl 720.
Palmölseife 623.
Palmwachs 725.
Palmwachsharz 764. 766.
Palladium 136. 329.
Palladiumoxyde 136.
Panaquilon 205.
Papaverin 193. 657.
Pappelharz 766.
Pappelöl 747.
Pappelwachs 725.
Paraffin 801.
— natürliches 810.
Parakomensäure 183.
Paramaleïnsäure 644.
Paramenispermin 670.
Paramylon 789.
Paranaphthalin 805.
Parapektin (Säure) 785.
Parapicolin 804.
Paridin 685.
Pariserblau 541.
Pariserroth 375.
Partikel 52.
Pasta caustica vienensis 495.
Pastoharz 765.
Patentgelb, Turner's 376.
Paviin 680.
Pecharten 755.
Pechblende 139.
Pektinkörper 784. 785.
Pektolith 465.
Pelargonsäure 177. 627.
Pelopium 131.
Pelopsäure 132.
Pelosin 670.
Pentathionsäure 96.
Pepsin 794.
Pereirin 672.
Periklas 437.
Perlasche 502.
Perlmutterglanz 63.
Perlsalz 483.
Perlspath 461.
Perowskit 132.
Persio 704.
Perubalsam 753.
Peruvin 753.
Petalith 146. 435.
Petersilienöl 746.
Petinin 807.
Petrolen 809.
Petroleum 809.
Peucedanin 681.
Pewter 399.
Pfannenstein 464. 482.
Pfefferkrautöl 748.
Pfefferminzöl 737.
Pfefferöl 732.
Pfeilwurzelmehl 787.
Pferdefett 722.
Pfirsichblätterwasser 537.
Pfirsichöl 740.
Pflanzenalkaloide 193.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0931-7
DFG

Pflanzenchemie 87.
Pflanzenfaserstoff 789.
Pflanzenkohle 104. 246. 247.
Pflanzenleim 794.
Pflanzenschleim 784.
Pflanzenzellstoffe 204. 789.
Pflaster, braunes 623.
— chemische 619.
Pflaumenbranntwein 595.
Pflaumenöl 717.
Pfund 7.
Phäoretin 764.
Pharmacie 1.
Pharmakochemie 2.
Pharmakolith 466.
Phaseomannit 205.
Phenakit 143.
Phenol 803.
Phenyl 196.
Phenylamin 804.
Phenyloxyd 800.
Phenylverbindungen 803.
Phillipsit 465.
Phillygenin 210. 691.
Phillyrin 210. 691.
Phlobaphen 710.
Phloretin 210. 679.
Phlorentinsäure 179. 210. 629.
Phloridzeïn u. Phloridzin 210. 679.
Phloroglucin 210. 683.
Phocänin 713.
Phönicinschwefels. 699.
Pholerit 435.
Phosgengas 263.
Phosphor 105. 288.
— Bologneser 453.
— Homberg'scher 467.
Phosphates 297.
Phosphorcalcium 470.
Phosphore 60.
Phosphoreisen 428.
Phosphoride 106. 126.
Phosphorigsäure 292.
Phosphorkupfer 399.
Phosphormetalle 126.
Phosphorochalcit 396.
Phosphorosäuren 106.
Phosphoroxyd, roth. 292.
Phosphorplatin 334.
Phosphorsäure 292.
— gewöhnliche 297.
Phosphorsäure, glasartige 295.
— wasserfreie 293.
Phosphorsalz 526. 830.
— kupferoxydhalt. 832.
Phosphorsilber 341.
Phosphorsuboxyd 106.
Phosphorus 288.
Phosphorwasserstoff 298.
Phthalidin 189.
Phthalsäure 805.
Phycinsäure 773.
Phycit 205. 773.
Phyllocyanin 710.
Phylloxantheïn u. Phylloxanthin 710.
Physalin 684.
Physetölsäure 178. 629.
Physik 5.
Phytochemie 87.
Phytocolla 794.
Picamar 801.
Pichurimöl 747.
Pichurimstearin 713.
Pichurimtalgsäure 627.
Picolin 189. 664. 804.
Pigmente 212.
Pikraminsäure 810.
Pikrin 693.
Pikrinsäure (Salpetersäure) 810.
Pikrolichenin 691.
Pikropharmakolith 466.
Pikrophyll 443.
Pikrosmin 443.
Pikrotoxin 686.
Pimarsäure 752.
Pimelinsäure 178. 628. 712.
Pimpinellöl 747.
Pinchbeck 400.
Pineytalg 720.
Pinguit 417.
Pininsäure 752.
Pinipikrin 210. 683.
Pinit 205.
Pinitannsäure 180. 181.
Pinnin 443.
Piperidin 189. 664.
Piperin 192. 664.
Piperinsäure 664.
Piperinum 664.
Pittakal 801.
Pix variorum 755. 798.
Plakodin 403.
Platin 135. 329.
— Birminghamer 400.
— cohärentes 330.
Platinamalgam 363.
Platinates 331.
Platinblei 378.
Platinchlorid u. Chlorür 333. 821.
Platinerz 135. 329.
Platinkohle 332.
Platinkupfer 399.
Platinmetalle 329.
Platinmohr 332.
Platinoxyd (-Salze) 331.
Platinoxydul (-Salze) 331.
Platinsäure 331.
Platinsalmiak 529.
Platinschwamm 330.
Platinschwarz 332.
Platinsilber 341.
Platinum 329.
Platinwismuth 368.
Platinzink 388.
Pleonast 436.
Plinthit 417.
Plumbagin 691.
Plumbago 421.
Plumbocalcit 461.
Plumbum 368.
— aceticum 573.
— — basicum solut. 575.
— — solutum 574.
— hyperoxydatum fuscum 376.
— — rubrum 375.
— oxydatum 370.
— — aceticum 573.
— — carbonicum 372.
— — citrinum 370.
— — fuscum 376.
— — hydrico - carbon. 372.
— — nitricum 372.
— — quercutannic. 631.
— — rubrum 375.
— — subaceticum 574.
— — sulphuricum 374.
— superoxydatum 376.
— superoxydulatum 375.
— tannicum 631.
Pole, elektrische 76.
— galvanische 78.
— magnetische 80.
Poleiöl 745.
Polirschiefer 271.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0932-3
DFG

Polybasit 398.
Polychroit 706.
Polychrom 680.
Polyhalit 506.
Polymerie 50.
Polymignit 132. 143.
Polymorphie 19.
Pomeranzenblüthenöl 728.
Pomeranzenschalenöl 727.
Poonalith 464.
Populin 210. 679.
Porcellanthon 435.
Porphyroxin 193. 657.
Porschöl 745.
Potassa 499.
Potassium 490.
Potenzen, chemische 59.
Potio Riveri 646.
Pottasche (gereinigte) 499.
Pottaschenarten 502.
Pottaschenmetall 490.
Präcipitat, weisses 355.
Prahnit 465.
Primelcamphor 751.
Primulin 691.
Prinzmetall 400.
Probeflüssigkeit 843.
Process, chemischer 29.
Propionsäure 627.
Propyl 195. 199.
Propylamin 189. 806.
Propylnarkotin 193.
Propyloxyd 718.
Propylphenylamin 190.
Proteïn 207. 791.
Proteïnderivate 209.
Proteïnkörper 207. 791.
Provençeröl 716.
Pseudoleucin 194.
Pseudomorphin 193. 657.
Pseudotoxin 694.
Pseudozucker 205.
Psilomelan 430.
Pulvis aërophorus (laxans) 642.
— Algarothi 311.
— hypnoticus s. narcoticus 360.
— sedlitzensis 642.
Punicin 691.
Purpurin 703.
Purpurschwefelsäure 699.
Purree 705.
Pyin 793.
Pyknit 436.
Pyren 805.
Pyrethrin 694.
Pyrhopin 668.
Pyridin 189. 807.
Pyrochlor 132. 143.
Pyrogallussäure 632.
Pyrolusit 431.
Pyrometer 72.
Pyroolivilsäure 686.
Pyropektinsäure 785.
Pyrophosphorsäure 297.
Pyrorthit 143.
Pyrosiderit 415.
Pyrosmalith 411.
Pyroxanthin 802.
Pyroxylin 790.
Pyrrol 803.

Q.

Quark 792.
Quarz (-Sand) 271.
Quassiencamphor 751.
Quassiin 687.
Quecksilber 136. 341.
— versüsstes 355.
Quecksilberbromid und -Bromür 356.
Quecksilberchlorid 351. 822.
Quecksilberchlorür 351. 353.
Quecksilberchlorüramid 355.
Quecksilbercyanid 539.
Quecksilberhornerz 353.
Quecksilberiodid 357. 358.
Quecksilberiodür 357.
Quecksilberniederschlag, weisser 355.
Quecksilberoxychlrd. 353.
Quecksilberoxyd 343. 347.
— blausaures 539.
— chromsaures 350.
— essigsaures 572.
— knallsaures 532.
— phosphorsaures 350.
— salpetersaures 349.
— schwefelsaures 349.
Quecksilberoxydsalze 349
Quecksilberoxydul 343. 344.
— chromsaures 347.
— essigsaures 572.
— phosphorsaures 346.
Quecksilberoxydul, salpetersaures 345. 825.
— schwarzes 344.
Quecksilberoxydulsalze 345.
Quecksilbersalbe, gelbe 619.
Quecksilberselenide 362.
Quecksilbersublimat, ätzendes 353.
Quecksilbersulphide 359.
Quellsäure u. Quellsatzsäure 184.
Quellwasser 230.
Quendelöl 748.
Quentchen 7.
Quercetin 210. 683.
Quercetinsäure 683.
Quercin 692.
Quercit 205. 773.
Quercitreïn 697.
Quercitrin 210. 683. 696.
Quercitronzucker 210.
Quercutannates 631.

R.

Radicale 33.
— abgeleitete od. secundäre 155.
— zusammengesetzte 152.
Raffinatzucker 776.
Rainfarrnöl 739.
Raseneisenstein 415.
Rauchkalk 459.
Raumanalyse 842.
Rauschgelb 304.
Rauschgold 400.
Rautenöl 739.
Razoumoffskit 435.
Reagentien 813.
Reagentienlehre 812.
Realgar 303.
Receptirkunst 3.
Reducirfluss 499.
Reduction 116.
Refraction des Lichtes 61.
Regenwasser 229.
Regulus Antimonii martialis 305.
Reibungselektricität 77.
Reisstein, chinesisch. 374.
Resina Benzoës 756.
— Elemi 759.

Resina empyreumatica liquida 755. 798.
— Guajaci 757.
— Jalapae 758.
— Mastiches 760.
— Pini 754.
— — burgundica 755.
— Sandarachae 760.
— Sanguis Draconis 760.
Resineïn, Resineon und Resinon 755.
Retinalit 443.
Retinnaphtha 756.
Retinyl u. Retisteren 756.
Retorten 73.
Reussit 481.
Revalenta arabica 788.
Rhabarberharz 764.
Rhabarbersäure 702.
Rhamneïn u. Rhamnetin 697.
Rhamnin 694. 697.
Rhamnoxanthin 697.
Rheïn 702.
Rhodalith 417.
Rhodan 105. 538. 546.
Rhodanallyl 199.
Rhodaneta 546.
Rhodanetum Kalii 547.
Rhodankalium 547. 825.
Rhodanmetalle 546.
Rhodanwasserstoffsäure 546.
Rhodeoretin 683. 758.
Rhodeoretinolsäure 683. 759.
Rhodeoretinsäure 759.
Rhodium 135. 329.
Rhodizinsäure 104. 248. 491.
Rhodotannsäure 180. 632.
Rhodoxanthin 180.
Ricinusöl 714.
Ricinusölsäure 629.
Ricinusstearinsäure 177. 627.
Riechsalz, engl. 583.
Rindenbraun 710.
Rindsmarkfett 721.
Rindstalg 722.
Ripidolith 443.
Römisch-Chamillenöl 743.
Römisch-Minzöl 755.
Roggenmehl 788.
Roheisen (weisses) 404.
Roheisen, graues 404. 420.
Rohrzucker 205. 774.
Rohsalpeter 497.
Rohschwefel 272.
Rohstahl 421.
Rohstahleisen 420.
Rohstein 391.
Rohzucker 776.
Roob variorum 780.
Rosenholzöl 745.
Rosenöl 738.
Rosettenkupfer 391.
Rosinenwein 592. 593.
Rosmaren 738.
Rosmarinöl 738.
Rösten 91.
Rosolsäure 803.
Rosten 222.
Rothbeitze 580.
Rothbleierz 320.
— von Xymapan 130.
Rotheisenocker 413.
Rotheisenstein 413.
Rothguss 399.
Rothgiltigerz 341.
Rothkupfererz 397.
Rothmanganerz 430.
Rothsalz 582.
Rothspiessglanzerz 315.
Rothtannenöl 715.
Rotulae Sacchari 778.
Ruberythrinsäure 182. 647
Rubian 703.
Rubichlorsäure 180.
Rubin, orientalisch. 434.
Rubintannsäure 180. 632.
Rübenbranntwein 595.
Rübensyrup 779.
Rum 594.
Russ 104. 246.
Ruthenium 134. 329.
Ruthenoxyde 134.
Rutil 132.
Rutin 683.
Rutinsäure 181. 683.
Ryakolith 435.

S.

Sabadillin 193. 662.
Saccharum (alb.) 774.
— Lactis 781.
— Malthi 794.
— Mannae 771.
Saccharum mucosum 779.
— Saturni 573.
— Uvarum 778.
Sadebaumöl 731.
Säuerlinge 230.
Säule, galvanische 78.
Säure, preuss. 533.
Säuren 84.
— 1-,2- u. 3basische 175.
— copulirte od. gepaarte 157. 181.
— organische 173. 609.
— — stickstofffreie 176.
— — stickstoffhalt. 184.
Säurensuperoxyde, organische 175.
Safflor (gelb) 704.
Saffloröl 717.
Saffran 706.
Saffranöl 744.
Saftgrün 709.
Sagapen 769.
Sagapenöl 747.
Sago-Arten 788.
Sal Acetosellae 554.
— Alembrothae 529.
— amarum 441.
— Ammoniacum 526.
— Cornu Cervi volatile 523.
— culinare 485.
— digestivum Sylvii 514.
— microcosmicum 526.
— mirabile Glauberi 481.
— perlatum 483.
— Seignettae 640.
— Sodae (crud.) 474. 475.
— Tartari 502.
— Urinae 526.
Salbe, oxygenirte 619.
Salbeiöl 739.
Salia alumica 434.
— ammonica. 520.
— argentica 337.
— atropica 663.
— barytica 446.
— bismuthica 364.
— cadmica 389.
— calcica 458.
— chinica 648.
— cinchonica 652.
— cobaltica 401.
— cobaltosa 400.
— chromica 319.
— cuprica 393.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0934-4
DFG

Salia cuprosa 397.
— ferrica 415.
— ferrosa 407.
— ferroso-ferrica 418.
— hydrargyrica 349.
— hydrargyrosa 345.
— kalica 496.
— magnesica 438.
— manganica 430.
— manganosa 429.
— morphica 655.
— natrica 473.
— niccolica 403.
— niccolosa 402.
— platinosa 331.
— plumbica 371.
— stannica 323.
— stannosa 322.
— stibica 308.
— strontica 454.
— strychnica 659.
— veratrica 662.
— zincica 383.
Salicin 210. 678.
Salicinum 678.
Salicorsoda 475.
Salicyligsäure 210.
Salicylsäure 179. 629. 679.
Salicylwasserstoff 679.
Saligenin 210. 678.
Saliglycinsäure 184.
Saliretin 210. 678.
Salmiak 526.
Salmiakblumen 528.
— eisenhaltige 530.
Salmiakgeist 245.
Salpeter 460. 496.
— flammender 520.
— prismatischer 496.
Salpetererde 496.
Salpetergeist, versüsster 603.
Salpeterlauge (-Mehl) 497.
Salpeterplantagen 496.
Salpetersäure 103. 234. 235. 815.
— rauchende 238.
— wasserfreie 237.
Salpetersäurehydrat 237.
Salpetrigäther 603.
Salpetrigsäure 103. 235. 239.
Salpetrigsalpetersäure 103
Salseparin 687.
Salz 485.
Salzäther 609.
Salzbilder 89. 99.
Salze 85.
— äpfelsaure 644.
— ameisensaure 558.
— antimonsaure 309.
— arsenigsaure 301.
— arsensaure 302.
— baldriansaure 615.
— benzoësaure 550.
— bernsteinsaure 612.
— borsaure 270.
— buttersaure 617.
— chlorsaure 259.
— chromsaure 320.
— citronensaure 646.
— eichengerbsaure 631.
— elaïnsaure 619.
— essigsaure 571.
— fettölsaure 620.
— gallussaure 632.
— goldsaure 327.
— kieselsaure 271.
— kohlensaure 250.
— margarinsaure 618.
— metaphosphors. 297.
— milchsaure 614.
— oxalsaure 554.
— phosphorsaure 297.
— — gewöhnliche 298.
— platinsaure 331.
— pyrophosphors. 298.
— salpetersaure 237.
— schwefeligsaure 278.
— schwefelsaure 284.
— stearinsaure 618.
— unterschwefeligs. 279.
— weinsaure 634.
— zinnsaure 323.
Salzflusswasser 230.
Salzgeist, versüsst. 608.
Salzsäure 260. 815.
Salzseewasser 230.
Salzstein 482.
Salzzeuger 89. 99.
Samaderin 692.
Sandarach 760.
Sandelroth 698.
Sandmergel 460.
Sandstein 271.
Sanguinarin 668.
Santaleïn 698.
Santalin 697.
Santonin 681.
Santoninum 681.
Saphyr 433. 434.
Sapo albus 625.
— amygdalinus 624.
— domestic., german. et hispanic. 625.
— medicatus 624.
— venetus 625.
— viridis 626.
Sapogenin u. Saponin 210. 683.
Sarcocolla 784.
Sarkin 675.
Sarkosin 191. 192. 194. 675.
Sassafrasöl 747.
Sassafrin 694.
Sassolin 268.
Saturatio Kali carbon. cum Aceto 583.
Sauerelixir, Haller'sches 603.
Sauerkleesalz 554.
Sauerstoff 91. 217.
Sauerstoffbasen 92.
Sauerstoffmetalle 91. 111.
Sauerstoffsäuren 85. 91.
Sauerstoffsalze 92. 115.
Scammonienharz 769.
Scammonium (halepense) 769.
Schafgarbenöl 745.
Schaumgyps 464.
Schaumlöffel 28.
Scheelbleispath 131.
Scheelit 131.
Scheidewasser 238.
Schellack 763.
Scherbenkobalt 298. 299.
Schieferweiss 373.
Schiessbaumwolle 790.
Schiffspech 755. 798.
Schillerspath 443.
Schillerstoff 680.
Schlacke 116.
Schleimarten 204. 782.
Schleimharze 214. 766.
Schleimsäure 182.
Schleimzucker 205. 779.
Schlemmen 23.
Schmalzarten 201.
Schmelz 374.
Schmelze 545.
Schmelzen 73.
Schmierseifen 620. 626.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0935-0
DFG

Schminckläppchen 701.
Schneewasser 229.
Schnellfluss, Baumè'scher 499.
Schnellloth 378.
Schnellwage 6.
Schrifterz 97.
Schriftgiessermetall 378.
Schüttgelb 696. 707.
Schwaden, feuriger 252.
Schwammzucker 781.
Schwarzbeitze 578.
Schwarzbleierz 376.
Schwarzeisenstein 415. 430.
Schwarzerz 398. 432.
Schwarzkümmelöl 746.
Schwarzkupfer 391.
Schwarzsenföl 717.
Schwarzzinn 320.
Schwefel 94. 95. 272.
— gefällter 275.
— sublimirter 273.
Schwefelabbrände 273.
Schwefeläther 585.
Schwefelalkohol 288.
Schwefelallyl 199.
Schwefelammonium 531. 818.
Schwefelantimon, braunrothes 313.
— goldfarbenes 317.
— schwarzes 312.
Schwefelarsen, 2-, 3- und 5fach 303. 304.
Schwefelbaryum 451.
Schwefelbasen 96.
Schwefelblei 377.
Schwefelblumen 273.
Schwefelcalcium 468.
Schwefelcyan 538. 546.
Schwefelcyankalium 547.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 546.
Schwefeleisen 427. 818. 823.
Schwefelgeist, Beguins 531
Schwefeligsäure 95. 277. 825.
Schwefelkadmium 390.
Schwefelkalium 517. 518.
Schwefelkies 427.
Schwefelkohlenstoff 105. 287.
Schwefelleber 518.
Schwefelleber, flücht. 531.
Schwefelmetalle 96. 117.
Schwefelmilch 275.
Schwefelnatrium 488.
Schwefelplatin 334.
Schwefelquecksilber, rothes 360.
— schwarzes 359.
Schwefelsäure 95. 277. 279. 816.
— chemisch reine 283.
— nicht rauchende 281.
— rauchende 279.
— rectificirte 282.
— verdünnte 284.
— wasserfreie 280.
Schwefelsäuren (u. Salze) 96.
Schwefelsilber 341.
Schwefelstrontium 454.
Schwefelwässer 230.
Schwefelwasserstoff 285. 817.
— geschwefelter 287.
Schwefelwasserstoffwasser 286. 817.
Schweinefett 721.
Schweinfurtergrün 396. 578.
Schwere 6.
Schwererde 445.
Schwermetalle 137.
Schwerspath 448.
Scillin 694.
Scoparin 682.
Scordiin 694.
Scutellarin 694.
Sebum variorum 722.
Sedlitzpulver 642.
Seesalz 485.
Seidenglanz 63.
Seife, deutsche 625.
— grüne 626.
— harte 623.
— medicinische 624.
— spanische oder venetianische 623. 625.
— weisse 623. 625.
Seifen 619. 620.
Seifenleim 626.
Seifenöl 716.
Seifensiederlauge 625.
Seifenstein 443.
Seifenzinn 320.
Seignettesalz 640.
Seihtücher 24.
Selen 94. 96.
Selenaldin 190.
Selenblei 377.
Selenide 97. 120.
Selenigsäure 97.
Selenkobaltbleierz 377.
Selenkupfer 398.
Selenmetalle 97. 120.
Selenobasen, -Säuren u. -Salze 97.
Selenoxyd 97.
Selenquecksilberblei- und Zinkerz 362.
Selensäure 97.
Selensilber 341.
Selenzink 388.
Selterswasser, künstliches 250.
Senegaharz 766.
Senegin 687.
Senföl, ätherisches 199. 740.
— fettes 717.
Senfölsäure 629.
Senfteig 741.
Senkwagen 11.
Sepeerin 672.
Sericin 797.
Serpentarin 694.
Serpentin 443.
Serum Lactis variorum 782.
Sesamöl 717.
Sevenbaumöl 731.
Sideroschilolith 411.
Siegelerde 435.
Silber 136. 344.
Silberamalgam 363.
Silberblei 378.
Silberblick 335.
Silberglaserz 341.
Silberkupfer 399.
Silberlothung 337. 399.
Silberoxyd 337.
— chromsaures 340.
— essigsaures 572.
— knallsaures 532.
— kohlen- u. phosphorsaures 340.
— salpetersaures 338. 821.
— schwefelsaures 340. 822.
Silberoxydsalze 337.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0936-6
DFG

Silberoxydul 337.
Silberweiss 373.
Silberwismuth 368.
Silicate (Silicates) 271.
Silicia 271.
Silicium 270.
Simarubin 694.
Sinapin (-Säure) 678.
Sinapismus 741.
Sinapolin 741.
Sinkalin 678.
Sinnamin 190.
Skapolith 465.
Skolezit 464.
Skorodit 418.
Skorolit 465.
Skrupel 7.
Slivovitzer 595.
Smalte 401.
Smaragd 143.
— orientalischer 434.
Smilacin 687.
Smirgel 434.
Soda 475. 830.
— calcinirte u. krystallisirte 476.
Soda calcinata et crystallisata 476.
Sodalith 435.
Sodametall 470.
Sodasalz 474.
Sodawasser 250.
Sodium 470.
Solanidin 668. 679.
Solanin 193. 667. 679.
Solaninsalze 668.
Solutio arsenicalis Fowleri 510.
Sommerrapsöl 717.
Sonnenblumenöl 715.
Sonnenwärme 65.
Soolsalz 485.
Soolwasser 230.
Sorbinsäure 774.
Sorbit 205. 774.
Spadaït 443.
Spaniolitmin 708.
Spanischfliegencamphor 751.
Spargelstein 466.
Sparteïn 189. 193. 666.
Spartinin 694.
Spatheisenstein 407.
Spathum ponderosum 448.
Speckstein 443.
Speerkies 428.
Speisegallerte 797.
Speiskobalt 401. 428.
Sperma Ceti 722.
Sphärosiderit 408.
Sphärostilbit 465.
Spicköl 737.
Spiegelbelegung 362.
Spiegeleisen 404. 420.
Spiegelmetall 399.
Spieröl 747.
Spiessglanz 305.
Spiessglanzbutter 310.
Spiessglanzglas 315.
Spiessglanzleber 315.
Spigelin 694.
Spindelbaumöl 717.
Spiräïn 702.
Spiritus acetico-aethereus 607.
— aethereus 591.
— Aetheris 591.
— — acetici 607.
— — chlorati 608.
— — nitrici s. nitrosi 603.
— Ammoniaci caustic. Dzond. 243. 245.
— Cornu Cervi 523.
— — — — rectificatus 523.
— — — — succinatus 612.
— Ferri chlorati aethereus 609.
— Formicarum 557.
— Mindereri 584.
— muriatico-aethereus 608.
— Nitri dulcis 603.
— nitrico-aethereus 603.
— Salis Ammon. aquos. 522.
— — dulcis 608.
— Sulphuris Beguini 531.
— Tartari 643.
— Vini 594. 596.
— — absolutus 598.
— — alkoholisatus 597.
— — gallici 594.
— — rectificatissimus 595. 596.
— — rectificatus 595. 597.
— — — dilutus 596.
Spodumen 435.
Spongia usta 267.
Spongiin 797.
Sprit 595.
Spritzflasche 26.
Sprödglaserz 341.
Sprudelstein 460.
Spurrost u. Spurstein 391.
Stabeisen 404. 405.
Stärkezucker 778.
Stärkmehl 786. 825.
Stärkmehlarten 204. 786.
Stärkmehlgummi 783.
Stahl 420.
— indischer 421.
Stahlkugeln 639.
Stahlwässer 230.
— künstliche 250.
Stammkerne, chem. 155.
Stangenschwefel 272.
Stannates 323.
Stanniol 321.
Stannum 320.
— oxydatum 322.
— oxydulatum 321.
Staphisaïn 193. 669.
Stearates 618.
Stearin 619. 711.
Stearinsäure 177. 617.
Stearophansäure 628.
Stearopten 214.
Stechpalmenleim 771.
Stein, lithographisch. 459.
Steinkohlen 246.
Steinkohlenkreosot 800. 803.
Steinkohlentheer 803.
Steinöl 246. 809.
Steinsalz 485.
Steppensalz 485.
Stereotypenmetall 378.
Sternanisöl 742.
Stibiates 309.
Stibiide 106. 126.
Stibio-Kali tartaric. 637.
Stibium 305.
— chloratum solut. 311.
— oxysulphuratum 314.
— oxydatum 306.
— — album 511.
— sulphuratum aurantiacum 317.
— sulphuratum nigr. 312.
— — rubeum 313.
— — rubrum 314.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0937-2
DFG

Stickstoff 102. 233.
Stickstoffeisen 428.
Stickstoffkörper, protogene 207.
Stickstoffmetalle 125.
Stickstoffoxyd 103. 235. 238.
Stickstoffoxydul 103. 235. 239.
Stickstoffsäure 235.
Stictin 694.
Stilbit 464.
Stillistearinsäure 177. 627.
Stilpnomelan 411.
Stinkasand 767.
Stocklack 763.
Stöchiometrie, chem. 42.
Storax, fester 764.
Storax liquidus 753.
— solidus 764.
Storaxbalsam 753.
Storaxöl 748.
Strahlenbrechung, doppelte 62.
Strahlkies 428.
Stramonin 663.
Strontian 453.
Strontianerde (Metall) 453.
Strontianit 454.
Strontiansalze 454.
Strontium 144. 453.
Strontiumoxyd u. Superoxyd 453. 454.
Strontium 453.
Strychnin 193. 657.
— salpetersaures 660.
Strychninsalze 659.
Strychninum 657.
— nitricum 660.
Strychnochromin u. -Erythrin 707.
Stückzinnober 361.
Styracin 754.
Styrax calamita 764.
— liquidus 753.
Styrol u. Styron 754.
Sublimation 73.
Suboxyde 114.
Substitutionstheorie 153. 154.
Subsulphites 279.
Succinates 612.
Succineupion 808.
Succinin 762.
Succus Dauci 781.
Succus Liquiritiae 772.
— variorum 780.
Südpol, magnetischer 80.
Südseesalpeter 473.
Sülze 797.
Süssholzzucker 772.
Süssstoffe 771.
Süsswasserkalk 460.
Sulphates 284.
Sulphide 96. 117.
Sulphidum Barytii 451.
— Calcii 469.
— Hydrargyri 359.
— Stibii 315.
— — c. Sulphuret. Natr. 489.
Sulphites 278.
Sulphobasen 96.
Sulpho-Cyanetum Kalii 547.
Sulphosäuren u. -Salze 96.
Sulphostibias natricus 489.
Sulphüre 96.
Sulphur 272.
— auratum Antimonii 317.
— citrinum 272.
— praecipitatum 275.
— sublimatum 273.
— — depurat. s. lotum 274.
Sulphurete 96.
Sulphuretum Calcii 468.
— Stibii 312.
Sulphurüre 96.
Sumatracamphor 750.
Sumbulolsäure 628.
Sumpferz 415.
Sumpfgas 252.
Sumpfwasser 230.
Superoxyde 115.
Supersulphidum Calcii 469.
Suppentafeln 797.
Surinamin 673.
Sylvinsäure 752.
Synaptas 794.
Syntonin 793.
Syringin 689.
Syrupus communis 779.
— Ferri iodati 426.

T.

Tabackscamphor 751.
Tabacksöl, ätherisch. 746.
— fettes 715.
Täschelöl 741.
Tafellack 763.
Tafelspath 464.
Taffia 595.
Takamahak 765.
Talcia 437.
Talg, malabrischer 720.
Talgarten 201.
Talgsäure 617.
Talgseife 623.
Talk 443.
Talkerde 437. 443.
Talkerdemetall 436.
Talksteinmark 435.
Tallochlor 710.
Tamariskenmanna 771.
Tanghinin 692.
Tannenzapfenöl 732.
Tanninum 630.
Tantal und seine Oxyde 131. 132.
Tapioka 788.
Taraxacin 694.
Tartarates 634.
Tartarus 634. 635.
— ammoniatus 642.
— boraxatus 641.
— crudus u. depuratus 635.
— emeticus 637.
— martiatus 639.
— natronatus 640.
— purus 635.
— stibiatus 637.
— tartarisatus 636.
— vitriolatus 505.
Taurin 194.
Taurocholsäure 184.
Tausendgranfläschchen 9.
Technologie, pharmaceutische 4.
Teichwasser 230.
Tellersilber 335.
Tellur 94. 97.
Tellurmetalle 98. 1.0.
Tellurverbindung. 97. 98.
Tennantit 398.
Tenorit 392.
Terbinerde 144.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0938-7
DFG

Terbium 143.
Terebenz- und Terebinsäure 726.
Terebinthina 751.
— cocta 752.
— variorum 751.
Terechrysin- u. Torephthalsäure 726.
Terpentin 751.
Terpentinarten 751. 752.
Terpentinöl und -Säure 726.
Terra Aluminis 433.
— amara 437.
— argillacea 433.
— foliata Tartari 582.
— lemnia 435.
— ponderosa 445.
— — salita 449.
— sigillata 435.
Tesseralkies 401.
Tetrathionsäure 96.
Teufelsdreck 767.
Thebaïn 193. 657.
Theerarten 755.
Theerbaumharz 759.
Theïn 665.
Thenardit 481.
Theobromin 192. 666.
Theorie, atomistische und dynamische 52.
— elektrochemische 54.
Thermen 230.
Thermoelektricität 80.
Thermometer 68.
Thialdin 190.
Thieralkaloide 194.
Thierchemie 87.
Thierfaserstoff 792.
Thierkohle 104.
Thieröl, äther. und stinkendes 805.
Thierstärkmehl 789.
Thiertheer 805.
Thioide 89. 95.
Thiosinnamin 190. 741.
Thonarten 435.
Thonbeitze 580.
Thoneisenstein, brauner u. gelber 415.
Thonerde 433. (s. a. Alaunerde.)
— essigsaure 580.
— schwefelsaure 824.
Thonerdealaun 507.
Thonerdesalze 534.
Thonmergel 460.
Thonmetall 432.
Thorerde, Thorit u. Thorium 143.
Thranarten 201.
Thujagerbsäure 632.
Thujetin (-Säure) 684.
Thujigenin 684.
Thujin 683.
Thus 768.
Thymianöl 739.
Thymin 674.
Thymol 640.
Tinctura Acetatis Ferri 578.
— Ferri acetica aetherea 580.
— — muriatic. oxydulati 423.
— — pomati 645.
— Guajaci ammoniata 758.
— Iodii 266.
— kalina 495.
— Martis adstringens 578.
— — alkalisata Stahlii 416.
— — Klaprothii 580.
— tonico-nervina Bestuscheffii 609.
Tiegel 73.
Tinkal 268. 483.
Tinte, rothe 695. 501.
— sympathetische 401. 403.
Tischlerleim 795.
Titan u. Zusammensetzungen 132.
Titrefflüssigkeit 843.
Titriranalyse 842.
Todtenkopf 412.
Töpferthon 435.
Tolen 753.
Tollkirschenöl 715.
Tolubalsam u. Toluin 753.
Toluglycinsäure 184.
Toluidin 189.
Toluylsäure 179. 629.
Tomback (weisses) 399.
Tonkacamphor 750.
Tonkasäure 629.
Topas 436.
— orientalischer 434.
Topfstein 443. 460.
Torf 246.
Tournesol 708.
Tragacantha 784.
Tragantharten (u. -Stoff) 784.
Traubenkernöl 715.
Traubenkirschöl 740.
Traubenkrautöl 743.
Traubensäure 182. 643.
Traubenwein 592.
Traubenzucker 778.
Traulith 417.
Tremellin 694.
Tresternbranntwein 594.
Triaden, chemische 88.
Triäthylamin 190.
Triglyceride 201.
Trimethylamin 807.
Trinitrophenylsäure 810.
Tripel 271.
Triphyllin 146.
Triplit 412.
Trisulphidum Kalii cum Kali sulphurico 518.
Trithionsäure 96.
Trombolith 396.
Trona 479.
Tropfen, Hoffmann's schmerzstillende 591.
Tropfschwefel 273.
Tropfstein 460.
Tropfzink 379.
Trostit 430.
Türkis 435.
Tuff (-Stein) 460.
Tungstein 131.
Turmalin 146.
Turnbullsblau 542.
Turpethum minerale 350.
Tutia 379. 382.
Typen, chemische 154.
Tyrosin 194.

U.

Ueberchlorsäure 258. 259.
Uebermangansäure 429. 432.
Uebervanadsäure 130.
Ulmin (u. -Säure) 184.
Ultramarin 485.
Umbelliferon 808.
Unguentum ad decubitum 631.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0939-6
DFG

Unguentum Hydrargyri cinereum 343.
— — citrinum 619.
— nitricum s. oxygenatum 619.
— Plumbi acetici s. plumbicum 576.
Unicornu marinum 466.
Unterchlorigsäure 258.
Unterphosphorigsäure 292
Untersalpetersäure 103. 235. 238.
Unterschwefeligsäure 95. 277. 279.
Unterschwefelsäure 96. 277. 285.
Untersuchung, chemische 812.
Unze 7.
Uran (-Ocker) 139.
Uranoxydul 140.
Uranpecherz 139.
Uren 105.

V.

Valerianates 615.
Valerin 713.
Valerol 740.
Valyl 195.
Vanillencamphor 751.
Vanadin und Zusammensetzungen 130.
Varecsoda 475.
Veränderungen, chemisch. und materielle 29.
Veratrin 193. 661.
Veratrinsalze 162.
Veratrinum 661.
Verbindungen, chemische 29. 32.
— — Arten der 87.
— indifferente 85.
Verbrennung 91. 221. 222.
Verdampfen 73.
Vereinsgewicht 7.
Verflüchtigen 73.
Verhältnisszahlen, chemische 44.
Verkalkung 91.
Verwandtschaft, chem. 29. 32.
Verwandtschaftsreihen 35.
Verwesung 91. 167. 222.
Verwittern 232.
Verzinnung 399.
Villarsit 443.
Vinum 592.,
— adustum 594.
— gallicum 593.
— madeirense u. malacense 492.
— Passulorum 593.
Violin 670.
Virginischcedernöl 731.
Viscin 771.
Vitellin 793.
Vitriol, Admonter oder Bayreuther 410.
— blauer 394.
— gemischter 410.
— grüner 409.
— Salzburger 410.
— weisser 384.
Vitriolbleierz 374.
Vitriolocker 416.
Vitriolöl 279.
Vitriolum album 384.
— coeruleum s. Cupri 394.
— Martis s. viride 409.
Zinci 384.
Vitrum Antimonii 315.
Vivianit 412.
Vogelbeerzucker 774.
Vogelleim 771.
Voltzit 388.
Volumentheorie 54.

W.

Waarenkunde, pharmaceutische 2.
Wachholderbeerenöl 728.
Wachholderbranntwein 595.
Wachholderholzöl 732.
Wachholderwachs 726.
Wachs 723.
— brasilianisches 725.
— chinesisches 724.
— gelbes 723.
— japanisches 200. 725.
— weisses 724.
Wachsarten 214. 723.
— vegetabilische 725.
Wachsbutter od. -Oel 808.
Wad 430.
Wärme 65.
— gebundene 74.
Wärme, himmlische 65.
— künstliche 66.
— latente 74.
— natürliche 65.
— specifische 67.
— thierische 66.
Wärmecapacität 67.
Wärmeleitung 67.
Wärmemesser 68.
Wärmestoff 65.
Wage 6.
Wahlverwandtschaft, doppelte 37.
— einfache 34.
— metalytische 40. 42.
— prädisponirende 38.
— reciproke 38.
Waldwolle 732.
Wallnussöl 714.
Wallrath 200. 722.
Wandflechtenöl 746.
Warwickit 132.
Wasser 227.
— destillirtes 230. 814.
— gemeines 229.
— Goulard'sches 576.
— hartes 230.
— kohlensaures 249.
— mineralisches 230.
— phagadänisches 348. 353.
— salinisches od. salziges 230.
— weiches 230.
Wasserblei 130.
Wasserdampf 228.
Wasserfenchelöl 747.
Wasserfiltrirapparat 231.
Wasserglas 508. 509.
Wasserkies 428.
Wasserrübenöl 717.
Wasserstoff 101. 224.
Wasserstoffäthyl 199.
Wasserstoffmetalle 125.
Wasserstoffoxyd 227.
Wasserstoffsäuren 85. 100. 101.
Wasserstoffsuperoxyd 227 233.
Wasserstoffsupersulphid 286.
Wauöl 715.
Wawellit 435.
Wehrlit 417.
Weichharze 751.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0940-7
DFG

Weichmanganerz 431.
Weihrauch 768.
— gemeiner 754.
Weihrauchöl 746.
Wein 592.
— schäumender 250.
Weinarten 592.
Weinbranntwein 594.
Weinessig 560.
Weingeist 199. 585. 591. 594. 814.
— alkoholisirter 597.
— höchst rectificirt. 595.
— rectificirter 595. 597.
— wasserfreier 598.
Weingeistaldehyd 199.
Weinprobe, Hahnemann'sche 287.
Weinsäure 182. 633. 819.
Weinschwefelsäure 590. 602.
Weinstein 634.
— tartarisirter 336.
— vitriolisirter 506.
Weinsteinarten 635.
Weinsteingeist 643.
Weinsteinrahm 635.
— löslicher 641.
— — ammoniakalischer 642.
Weinsteinsäure 633.
Weinsteinsalz 502.
Weissbleierz 372.
Weissfeuermassen 499.
Weissglühen 74.
Weisskupfer 399.
— Suhler 403.
Weissnickelerz 403.
Weisssenföl 717.
Weisspiessglanzerz 306.
Weisstellurerz 97.
Weisszimmtöl 743.
Weizenbranntwein 595.
Weltersbitter 810.
Werkblei 369.
Wermuthöl 732.
Wetter, schlagend. 252.
Wienergrün 578.
Wiesenerz 415.
Wildsenföl 742.
Wilhelmit 386.
Winterrapsöl 717.
Wintersrindenöl 744.
Wismuth 139. 363.
Wismuthamalgam 368.
Wismuthbeitze 365.
Wismuthblei 378.
Wismuthchlorid 367.
Wismuthglanz 368.
Wismuthocker 364.
Wismuthoxychlorid 368.
Wismuthoxyd 364.
— phosphorsaures 367.
— salpetersaures 365.
Wismuthoxydhydrat, salpetersaures 365.
Wismuthoxydsalze 364.
Wismuthsäure (u. -Superoxyd) 364.
Wismuthsulphid 368.
Wismuthsuperoxyd 364.
Wismuthweiss 365.
Wismuthzinnblei 378.
Wissenschaft, pharmaceutische 1.
Witherit 447.
Wörthit 435.
Wolfram 130.
Wolframoxyde 131.
Wolfsfussharz 766.
Wolfsfussöl 745.
Wollastonit 464.
Wootz 421.
Würfelerz 418.
Würfelsalpeter 473.
Würze 594.
Würzweine 592.
Wundersalz, Glaubersches 481.
Wurmsamenöl 743.
Wurzelsüss 773.

X.

Xanthicoxyd 673.
Xanthin 192. 673. 703.
Xanthopikrin 692.
Xanthorhamnin 697.
Xanthoxyd 194.
Xylidin 189.
Xylit 802.
Xylochlorsäure 710.
Xyloidin 787.
Xylon 789.

Y.

Ysopöl 745.
Yttererde 144.
Yttrium 143.
Yttrocerit 142. 143.
Yttroilmenit 131.
Yttrotantalit 143.

Z.

Zeagonit 465.
Zechstein 459.
Zedoarin 694.
Zellstoff, vegetabilischer 789.
Zersetzung organischer Körper 160.
Zimmtkassienöl 735.
Zimmtöl, ceylonisch. 736.
Zimmtsäure 179. 629.
Zincum 378.
— chloratum 387.
— cyanatum 543.
— — sine Ferro 540.
— depuratum 379.
— ferro-cyanatum 542.
— ferroso-hydrocyanicum 542.
— hydrocyanicum 540. 543.
— oxydatum 380.
— — carbonicum 383.
— — sulphuricum 384.
— — valerianicum 616.
— sulphuricum 384.
— valerianicum 616.
Zink 139. 378. 823.
— gereinigtes 379.
Zinkamalgam 389.
Zinkbleispath 384.
Zinkblende 388.
Zinkblüthe 384.
Zinkblumen 382.
Zinkbromid u. Chlorid 387.
Zinkcyanid 540.
Zinkeisencyanür 542.
Zinkiodid 388.
Zinkkupfer 399.
Zinkkupfer 403.
Zinkkupfernickel 403.
Zinkoxysulphid 388.
Zinkoxyd 380.
— baldriansaures 616.
— blausaures 540.
— chromsaures 386.
— eisenblausaures 542.
— essigsaures 576.
— kieselsaures 386.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0941-3

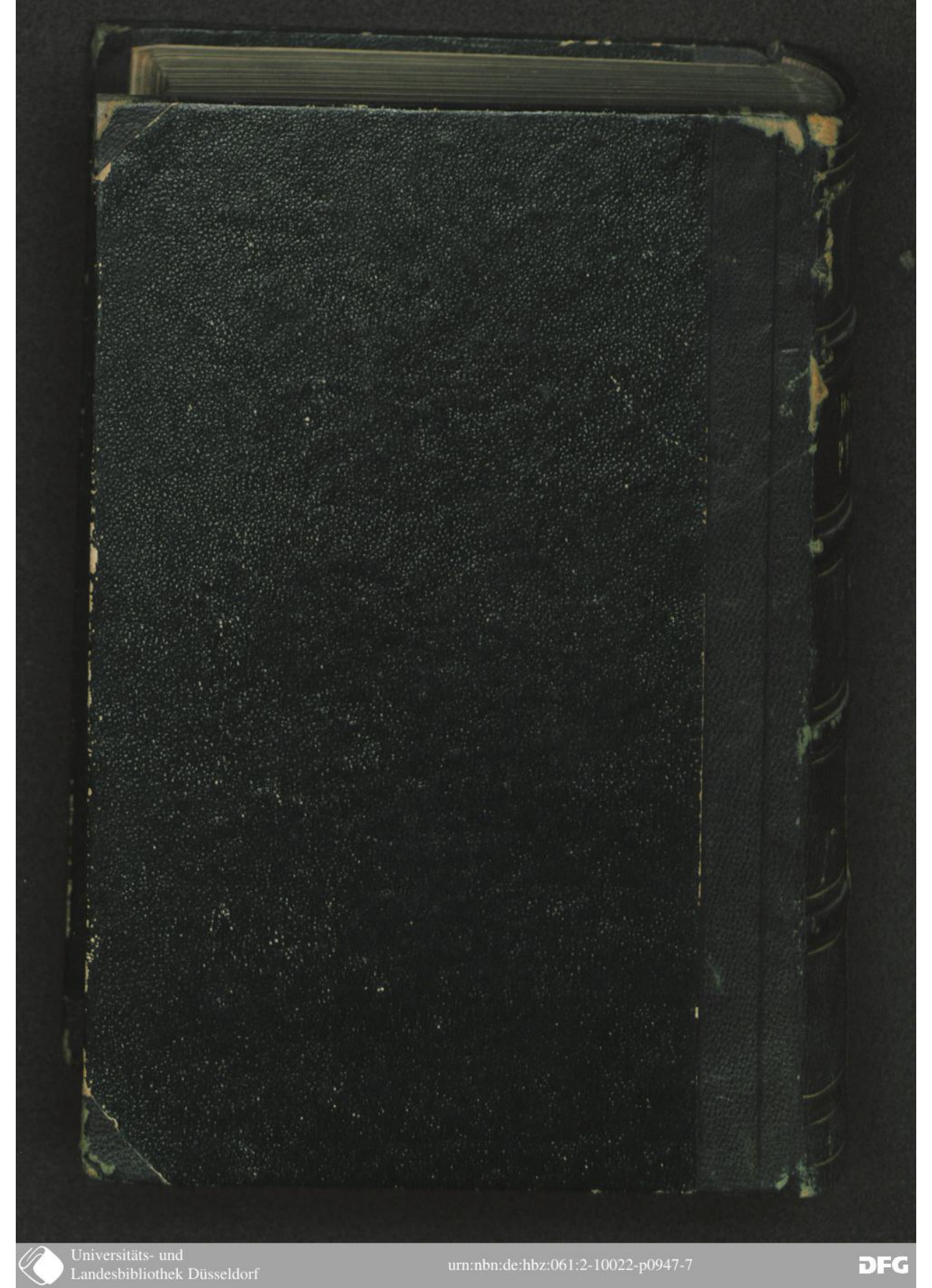
Zinkoxyd, kohlensaures 383.
— milchsaures 615.
— salpetersaures 383.
— schwefelsaures 384.
Zinkoxydhydrat, kohlensaures 383.
Zinkoxydsalze 383.
Zinkspath 383.
Zinksuboxyd 380.
Zinksulphid 388.
Zinkvitriol 384.
Zinkweiss 384.
Zinkzinnamalgam 389.
Zinn 132. 320.
Zinnamalgam 362.
Zinnasche 321.
Zinnblei 378.
Zinnchlorid 323. 324.
Zinnchlorür 323. 321.
Zinncompositionen 325.
Zinneisen 428.
Zinnfolie 321.
Zinngold 329.
Zinngraupen 322.
Zinnkies 398.
Zinnkupfer 399.
Zinnober 360.
— grüner 319. 401.
Zinnoxychlorid u. Chlorid 324.
Zinnoxyd 321. 322.
Zinnoxydsalze 323.
Zinnoxydul 321.
— essigsaures 572.
Zinnoxydulsalze 322.
Zinnsäure 322.
Zinnsesquichlorür und Oxydul 324.
Zinnsilber 341.
Zinnstein 322.
Zinnsulphide 325.
Zinnwismuth 368.
Zinnzink 388.
Zirkon (Erde) 143.
Zirkonium 142. 143.
Zittweröl 748.
Zollgewicht 7.
Zoochemie 87.
Zoologie, pharmaceut. 2.
Zucker 774. 825.
Zuckerarten 205.
— gährungsfähige 774.
— nicht gährungsfähige 771.
Zuckerbranntwein 595.
Zuckerrohrwachs 725.
Zuckersäure 182. 777.
Zuckerwein 592.
Zuckerzeltchen 778.
Zünder 89.
Zuschlag 116.
Zustand, elektrischer 75.

DRUCKFEHLER.

S. 131	Z. 9	v. o.	statt	Molybdänsäure	l.	Wolframsäure.
„ 422	„ 1	v. o.	„	senchlorür	„	Eisenchlorür.
„ 477	„ 18	v. o.	„	Natrium	„	Natrum.
„ 651	„ 24	v. u.	„	chininsaures	„	chinasaures.
„ 710	„ 20	v. o.	„	Phobaphen	„	Phlobaphen.
„ 802	„ 5	v. u.	„	Melaceton	„	Metaceton.
„ 803	„ 1	v. o.	„	Melacetonsäure	„	Metacetonsäure.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0942-8


Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-10022-p0947-7
DFG