

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 Hilfsmittel, 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-

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.

c) Halidbasen;

Aether oder Aethyloxyd (und Glyceryloxyd und Methyl-
oxyd 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 Con-
stitution.

α) Indifferente unorganische Körper, z. B. Braun-
stein 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 $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ mit dem gepulverten

Braunstein angefüllt und dann an die Oeffnung mittels eines durchbohrten Korkes eine S-förmig 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 $\frac{1}{3}$ 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 Retortenhalbs 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 enthaltene 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 chloresäuren 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: $\text{KO}, \text{ClO}_5 = \text{KCl} + 6\text{O}$. 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 ($= \text{KO}, \text{ClO}_7$) 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 $\frac{1}{2}$ Unze chlorsauren Kali's hinreichend, um über $1\frac{1}{2}$ 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 assimiliert 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 absorbiert.

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

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 gespalten 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 Mithilfe 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 Verzehung 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

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 Wärmentwicklung 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 Hilfsmittel für die Entwicklung und Skelettbildung 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 gereiht, für den Pharmaceuten von besonderer Wichtigkeit.

Indifferente Oxyde.	Basische Oxyde.	Saure Oxyde.
von H Wasser = HO,		
„ N Stickstoffoxydul = NO,		Salpetrigsäure = NO ₂ ,
„ „ Stickstoffoxyd = NO ₂ ,		Salpetersäure = NO ₅ ,
„ C Kohlenoxyd = CO,		Kohlensäure = CO ₂ ,
„ B		Borsäure = BO ₃ ,
„ Si		Kieselsäure = SiO ₃ ,
„ Cl		Unterechlorigsäure = ClO,
„ „		Chlorigsäure = ClO ₃ ,
„ „		Chlorsäure = ClO ₅ ,
„ „		Ueberschlorsäure = ClO ₇ ,

Indifferente Oxyde. von S	Basische Oxyde.	Saure Oxyde.
" "		Unterschwefeligsäure = SO,
" "		Schwefeligsäure = SO ₂ ,
" "		Schwefelsäure = SO ₃ ,
" P Phosphoroxyd = P ₂ O,		Unterphosphorigsäure = PO,
" "		Phosphorigsäure = PO ₃ ,
" "		Phosphorsäure = PO ₅ ,
" As Arsenoxyd = AsO,		Arsenigsäure = AsO ₃ ,
" "		Arsensäure = AsO ₅ ,
" Sb Antimonsuboxyd = Sb ₂ O ₃ ,	Antimonoxyd = SbO ₃ ,	Antimonsäure = SbO ₅ ,
" Cr = Sb ₂ O ₄ ,	Chromoxyd = Cr ₂ O ₃ ,	Chromsäure = CrO ₃ ,
" Sn	Zinnoxidul = SnO,	*Zinnsäure = SnO ₂ ,
" Au	Goldoxidul = AuO,	*Goldsäure = AuO ₃ ,
" Pt	Platinoxidul = PtO,	*Platinsäure = PtO ₂ ,
" Ag	Silberoxyd = AgO	
" Hg	Quecksilberoxydul = Hg ₂ O,	
" "	Quecksilberoxyd = HgO,	
" Bi Wismuthsuboxyd, = Bi ₂ O,	Wismuthoxyd = Bi ₂ O ₃ ,	Wismuthsäure = Bi ₂ O ₅ ,
" Pb Bleisuboxyd = Pb ₂ O,	Bleioxyd = PbO,	Bleisuperoxyd = PbO ₂ ,
" "	Bleisesquioxidul = Pb ₃ O ₄ = 2PbO, PbO ₂ ,	
" Zn Zinksuboxyd = Zn ₂ O,	*Zinkoxyd = ZnO,	
" "	Kadmiumoxyd = CdO,	
" Cu Kupfersuperoxyd = CuO ₂ ,	Kupferoxydul = Cu ₂ O,	
" "	Kupferoxyd = CuO,	Kupfersäure ?
" Co Kobaltoxyd = Co ₂ O ₃ ,	Kobaltoxydul = CoO,	Kobaltsäure = CoO ₂ ,
" Ni Nickeloxyd = Ni ₂ O ₃ ,	Nickeloxydul = NiO,	
" Fe Eisensuboxydul = Fe ₄ O,	Eisenoxydul = FeO,	
" "	Eisenoxyd = Fe ₂ O ₃ ,	Eisensäure = FeO ₃ ,
" Mn Mangansuper-oxyd = MnO ₂ ,	Manganoxydul = MnO,	Mangansäure = MnO ₃ ,
" "		Ueermangansäure = Mn ₂ O ₇ ,
" Al	*Alaunerde = Al ₂ O 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 Wiederbelebungs- mittel für Erstickte, Ertrunkene u. s. w., aber nur mit grosser Vorsicht ange- wendet werden. Auch wird ein mittels der Luftpumpe stark mit Sauerstoff- gas geschwängertes destillirtes Wasser, *Aqua oxygenata*, als Heilmittel ange- wendet. In die Flamme des Weingeistes eingeblasen verstärkt es deren Heizkraft ungemein.

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 Steinkohlenflözte, 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 ($H_2O + Fe = FeO + H_2$) 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 Aufsammung desselben fürerst alle atmosphärische Luft des Entwicklungsgefässes ausgetrieben wird. Man erkennt diese Beseitigung leicht dadurch, dass man in einer etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ 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 zertümmert, wodurch der Experimentator sehr beschädigt werden kann.

Ogleich 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 Woulffschen 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 aufammelt. 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 $\text{Zn} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{H} + \text{FeO}$ 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 $\text{Zn} + \text{ClH} = \text{FeCl}$ oder $\text{ZnCl} + \text{H}$. 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 offene 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 S-förmig 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 der Oeffnungen dienende Wasser durch halbständiges 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 $\frac{1}{20}$ 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 Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas mit sehr schwach leuchtender Flamme brennbar und entzündet sich wegen seiner ungemainen Beweglichkeit rasch und, wenn es mit den genannten Luftarten gemischt ist, sogleich durch die ganze Masse bei Annäherung 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.

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 eingethmet 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 $= \text{HO}$, welches unter gewissen Umständen noch so viel Sauerstoff aufnehmen kann, als es bereits enthält, und in Wasserstoffsuperoxyd $= \text{HO}_2$ übergeht.

Wasserstoffoxyd oder Wasser.

Aqua $= \text{HO}$ oder $\Delta q = 9,0$.

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 dunstformig in der atmosphärischen Luft und in manchen vulkanischen Auswürflingen, tropfbar flüssig in Quellen, Bächen, Flüssen, Seen u. s. w. und in den Pflanzen- und Thiersaften und fest als Eis in den Polargegenden, auf hohen Gebirgsregionen und in den höchsten Wolkenschichten (in den sogenannten Federwolkchen), so wie auch als Hydrat- und Krystallwasser in vielen Fossilien und Salzen.

Das reine Wasser ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack und hat bei $+ 4^\circ \text{C}$. seine grösste Dichtigkeit; bei dieser Temperatur wiegt ein Rheinl. Duodec. Kubikzoll 288 Gran Nurnb. Med. Gew., bei $18\frac{3}{4}^\circ \text{C}$. ein Preuss. Kubikfuss 66 Preuss. Pfund und 1 Kubikzoll $1\frac{2}{9}$ Loth alten Gewichtes. Unter $+ 4^\circ$ dehnt sich das Wasser aus und bei 0 bis 10° verwandelt es sich in Eis, dessen spec. Gewicht, das des Wassers von $+ 4^\circ = 1,0$ 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 Schneekristallen, 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 beigemischt. 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 niedrigerissen 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 deshalb in der Quelle oder aus dieser vorsichtig auf Flaschen gefüllt beim Ausgießen 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 Sickers 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 Brunnenwasser, 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 destillierte Wasser, *Aqua destillata*,

wird nach beiden Pharmakopöen gewonnen, dass man gemeines Wasser (in einer zu $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ 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 $\frac{1}{12}$ beseitigt und hierauf so lange als reines Wasser aufsammelt, bis $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ 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 $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{2}$ 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 abgessogen 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

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 Halhydratwasser. 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 verbundenen 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 ausgedehnt, 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 Wasserstoffsperoxyd ($=\text{HO}_2$) wird durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Baryumsperoxydes mit Schwefelsäure, mehrmalige Wiederholung dieser Zersetzung in demselben Wasser und endliches Verdampfen der hell abgegosenen 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 $\frac{2}{5}$ ihres Raumes Wasserstoffgas und lässt (aber nur bei sehr kleinen Quantitäten, z. B. bei $\frac{1}{2}$ 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



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 G
14
14
14
14

Elek
in d
halti
sche
Base
schr
mit
schie

und t
fabrik
man
doch
nur v

roh
über
berge
einen
halt
viel
von
als A
dünn
tricu
frei

zur
auch
den,
käuf
trigs
1/2
und
flüch
sicht
und
statt
Zweck
u. s.

14 Gew. Th. Stickstoff +	8 Gew. Sauerstoff =	Stickstoffoxydul (NO),
14 " " " " 16 " "	=	Stickstoffoxyd (NO ₂),
14 " " " " 24 " "	=	Salpetersäure (NO ₃),
14 " " " " 32 " "	=	Untersalpeters. (NO ₂),
14 " " " " 40 " "	=	Salpetersäure (NO ₅).

Stickstoffsäure oder Salpetersäure.

Acidum nitricum . NO₅ = 54,0

Die Salpetersäure entsteht beim anhaltenden oder starken Elektrisieren 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 wässrige 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 österreichischen 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, Salpetersäure, Schwefelsäure und übergespritztem Alkalisalze. Durch den Zusatz von $\frac{1}{48}$ 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 Salpetersäure 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.

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 Masstab 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 $14\frac{1}{3}\%$ 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 Gewichttheile 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

$$\text{KO, NO}_3 + 2\text{SO}_3, \text{HO} = \text{NO}_3, \text{HO} + \text{KO, HO, 2SO}_3$$

ergiebt. Der Theorie nach wäre die Hälfte Schwefelsäure zur Abscheidung des Salpetersäurehydrates ausreichend, denn

$$\text{KO, NO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{NO}_3, \text{HO} + \text{KO, SO}_3$$

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 Chilesalpetar verwendet und die Zersetzung 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 $\frac{1}{4}$ Wasser vor der Vermischung zusetzen, was keinen Einfluss auf den Wasser-

gehu
schw
das s
einen
saure
mit e
Salpe
des
werd
einig
wöhr
lich
und
86°
höher
bis a
fällt.
Wärm
tende
färbt
und
bindu
Grund
Salpe
schuss
I
hends
auf 5
sis, s
Säure
bar n
Körpe
säure
saure
mit S
und h
oxyde
Di
und ne
auch z
bei Epi
mittel f
Metalle
Reiniger

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 ($\text{NO}_5, 5\text{HO}$) bis auf $+ 123^\circ \text{C}$. 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 erhöhter 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 Metalle 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 Auflösungs mittel 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. $\text{NO}_4 = 46,0$.

Diese Säure ist bei -20°C . farblos, bei -10° fast farblos, bei 0 bis $+10^\circ$ blassgelb, bei $+15 - 27^\circ \text{C}$. 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 ($2\text{NO}_4 = \text{NO}_5 + \text{NO}_3$, wesshalb sie auch als salpetrigsäure Salpetersäure betrachtet wird) oder in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas ($3\text{NO}_4 = 2\text{NO}_5 + \text{NO}_2$). 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.

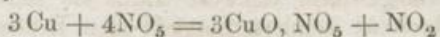
Bei diesen Verhältnissen zwischen Salpeter und Schwefelsäure bildet sich anfangs ebenfalls saures schwefelsaures Kali, aber dieses entlässt etwas Wasser, wesshalb bei dem späteren Austreiben der Salpetersäure durch verstärktes Feuer diese nicht mehr die vollständige Menge des zu ihrer Existenz erforderlichen 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 salpetrigsäuren 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 ($=\text{NO}_2$) entsteht bei der Einwirkung leicht oxydirbarer Körper auf Salpetersäure, z. B. wenn in dieser Kupfer gelöst wird, auf Kosten eines Theiles Salpetersäure, indem

diese $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffes an das Kupfer abgibt und der unzeretzte Theil der Salpetersäure sich mit dem gebildeten Kupferoxyd verbindet



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 wässriger Eisenvitriollösung und nimmt in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft noch halb so viel Sauerstoff auf als es bereits enthält, damit eine Säure, Salpetrigsäure ($=\text{NO}_3$) 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 $\frac{1}{3}$ 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 ($=\text{NO}$) 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



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-

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 Raummengung 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 eingeschlossenen 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-

stol
gefü
datic
hat
setzu
turbe
I
thätig
brenn
nicht
bekan
zulesc
Luft
schäd

I

1)

2)

3)

D
atmos

1)

2)

3)

4)

5)

6)

D

ten, v

und d

gerül

aber d

Schwe

bare C

liegend

man s

Döbe

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 Lebensfähigkeit 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, Efluvien und Miasmen und der brennbaren Luftarten.

Die Kennzeichen einer unbrauchbaren oder schädlichen Beimischung der atmosphärischen Luft sind verschiedene, und zwar

- 1) das Verlöschten 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 Efluvien 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. Brenn- bare 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 Efluvien 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 deshalb, 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.

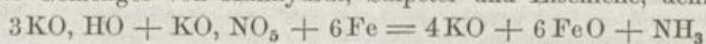
Stickstoff und Wasserstoff.

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.

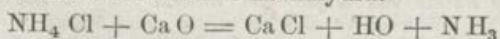
Ammoniak.

Ammonia. $\text{NH}_3 = 17,0$.

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 Auswurfstoffen, 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



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



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 $33\frac{1}{2}$ Proc. Ammoniak enthält (also etwa $\text{NH}_3, 4\text{HO}$ 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 österreichische 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 allmählig 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-

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 stattgefundenener 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 $\frac{2}{3}$ 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 gefertigten 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 krystallirt 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 Humboldtite), 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 Aschen-theile 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.

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 fäulnisfähiger 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 Kohlen-säure (CO_2) und Oxalsäure (C_2O_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_4O_3), welche mit Thonerde verbunden in den Honigsteinen vorkommt, und

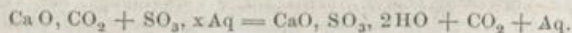
die durch Zersetzung des Kohlenoxydkaliums entstehende Rhodizinsäure (C_3O_5) und Krokonsäure (C_5O_3), worüber bei Kaliumbereitung zu vergleichen ist.

Kohlensäure.

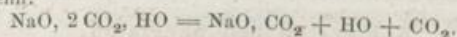
Acidum carbonicum. $CO_2 = 22,0$.

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.

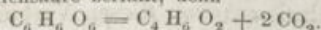
Man gewinnt die Kohlensäure gasförmig einfach dadurch, dass man in einem für die Wasserstoffgasentwicklung gleichen oder ähnlichen Apparat irgend ein kohlen-saures Salz, z. B. kohlen-sauren Kalk (Marmor) mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, wobei unter Abscheidung von Kohlensäure Gyps entsteht,



und die auftretenden Luftblasen in mit warmem Wasser gefüllten und damit gesperrten Flaschen aufammelt, nachdem die atmosphärische Luft des Entwicklungsgefässes verdrängt worden ist. Reiner aber kostspieliger erhält man die Kohlensäure durch Glühen von doppelt-kohlensaurom Natron in einer an dem einen Ende zugesehmolzenen und mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasröhre; dieses Salz zerfällt dabei in einfach kohlen-saures Natron, Wasser und Kohlensäure, denn:



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



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 $\frac{1}{4}$ Pfund guter Bierhefe, bringt das Gemische in ein zu $\frac{2}{3}$ 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 $\frac{3}{4}$ 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 $+ 25^{\circ}$ 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 Entwicklungsgefäß 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 zuckerhaltige Flüssigkeit, z. B. Obst- oder Beeren-säfte, 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 aufsammlen.

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 $- 100^{\circ}$ 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 Öffnen 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 Öffnung 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 eindringen 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,

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 $1\frac{1}{2}$ 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, $\frac{1}{2}$ Loth feinen Cognacs und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Loth Zuckers nimmt und nach deren Lösung $\frac{4}{5}$ 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-

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 , MeO , ferner 3CO_2 , 2MeO und 2CO_2 , MeO ausdrücken lässt. Nur die verschiedenen Salzreihen der Alkalien sind in Wasser sämtlich 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 kohlen-saure Salze entlassen beim Uebergiessen mit Säuren die Kohlensäure gasförmig und deshalb unter Aufbrausen, und mit Ausnahme der einfach kohlen-sauren Alkalien auch beim Erhitzen, die kohlen-sauren Metalloxyde aber dabei zum Theil unter höherer Oxydation und Bildung von Kohlenoxyd-gas.

Das Kohlenoxyd-gas ($=\text{CO}$) 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 Sumpfen und Gruben bildet und deshalb Sumpfgas oder Grubengas genannt wird, entwickelt sich häufig in Steinkohlenbergwerken, und stellt mit atmosphärischer Luft vermisch 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 Baryhydrates und essigsäuren 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-

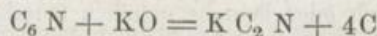
ten Körper erzeugt, die nun als dampf- oder luftförmig sich mit der atmosphärischen Luft vermischen oder derselben eine langhingedehnte Berührung darbieten können, sich wegen der hohen Temperatur entzünden und die Erscheinung einer Flamme darbieten. Diese Erscheinung kann man am genauesten am Docht der 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 dunkeln 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 deshalb 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



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-

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 Farbmateriale, z. B. für Stiefelwische verbraucht.

Chlor.

Chlorium . Cl = 35,5 oder 443,75.

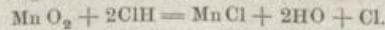
Das Chlor findet sich in der Natur niemals frei, sondern stets mit Metallen und zwar in der grössten Menge mit Natrium verbunden als Koch- und Steinsalz. Es wird entweder aus diesem durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure oder aus seiner Wasserstoffverbindung, der Salzsäure, durch Berührung 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 $+ 10^{\circ}$ in $\frac{1}{3}$ seines Volumens Wasser, welche Lösung als *Liquor* oder *Aqua Chloriga*, 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 entwickelnde Chlorgas unmittelbar in eine Flasche mit neun Pfund vier Unzen gemeinen (für den äusserlichen Gebrauch) oder (für den innerlichen Gebrauch) destillirten Wassers einzuleiten.

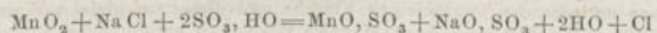
Diese Bereitungsweise des Chlors hat verschiedene Uebelstände, denn sie erfordert wegen der Säureverdünnung eine höhere Erwärmung und veranlasst wegen der Verwendung des gepulverten Braunsteins leicht ein Festwerden desselben am Boden und dadurch ein Zerspringen des Entwicklungsgefässes. Ausserdem wird das Wasser nicht stets gleichmässig mit Chlorgas gesättigt.

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



(Eine Waschung des Chlorgases, wie es die Oestreich. Pharmakopöe vordnet, 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 $\frac{1}{3}$ oder höchstens zu $\frac{1}{2}$ 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:



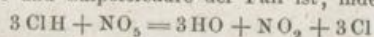
hervorgeht. Bei den der Formel entsprechenden Gewichtsverhältnissen wird jedoch nicht alles Chlor entwickelt, wenn nicht das Gemische bis zur vollständigen Trockne erhitzt wird, und es ist zweckmässiger, die doppelte Menge concentrirte Schwefelsäure wirken zu lassen, wo dann unter Bildung von saurem schwefelsaurem Manganoxydul und Natron das Chlor vollständig in Freiheit gesetzt wird. Man nimmt in letzterem Fall auf 6 Loth Kochsalzes $4\frac{1}{2}$ 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-

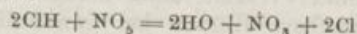
dem das Chlor den Wasserstoff anzieht (weshalb es an einem dunklen Ort aufbewahrt werden muss). Das bei $+ 10^{\circ}$ vollständig gesättigte Chlorwasser entlässt sowohl bei höherer, als bei niedrigerer Temperatur Chlor. — Wird feuchtes Chlorgas niedriger Temperatur ausgesetzt, so entsteht ein Chlorhydrat ($\text{Cl}, 10\text{Aq.}$) 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 $2\frac{1}{2}$ fache seines Volumens Chlor enthält, so müssen in 3 Unzen Chlorwasser (= 5 Kubikzolle) genau 11 Gran (= $12\frac{1}{2}$ Kub. Zoll) Chlorgas enthalten sein und diese $44\frac{1}{2}$ 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 wässrige 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



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 Salpetersäure erzeugt wird, was



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 .

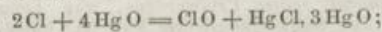
Keine dieser Säuren ist für sich und nur zwei, die erste und dritte, sind in Verbindung mit basischen Oxyden als pharmaceutische Präparate im Gebrauch. Sie haben sämmtlich sehr wenig Beständigkeit, indem sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen in ihre Elemente zerfallen. Auch ihre Salze zersetzen sich 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 $\frac{1}{4}$ 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 $\frac{3}{4}$ unzersetzten Quecksilberoxyd zu basischem Quecksilberchlorid zusammentritt, denn



die Unterchlorigsäure bleibt in dem Wasser gelöst und wird aus diesem dadurch abgeschieden, dass man fürerst $\frac{1}{6}$ bei vorsichtiger Erwärmung abdestillirt und das Destillat mit einem Ueberschuss von trockenem salpetersaurem Kalk in Berührung bringt.

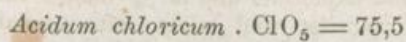
Die Unterchlorigsäure bildet ein dunkelgelbes Gas, welches sich schon bei gelinder Wärme unter heftiger Explosion zersetzt und auf viele brennbare Körper bei gewöhnlicher Temperatur zündend wirkt, wobei einerseits ein Chlorid, andererseits ein Oxyd entsteht.

Die unterchlorigsauren Alkalien sind in Wasser löslich und werden durch die Einwirkung anderer Säuren, selbst der Kohlensäure zersetzt. Die wässrige 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.

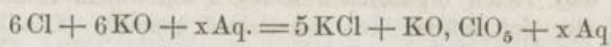
Man benutzt die unterchlorigsauren Salze, das Natron-, Kali- und Kalksalz hauptsächlich zum Bleichen, wesshalb sie auch Bleichsalze genannt werden, indem man sie entweder langsam durch die Einwirkung der atmo-

sphärischen Kohlensäure oder schnell durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt (vergl. auch unter Kali-, Natron- und Kalksalzen).

Chlorsäure.

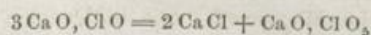


Die Chlorsäure bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Wasser, indem dabei $\frac{5}{6}$ des Kali's zersetzt und sein Sauerstoff auf $\frac{1}{6}$, dagegen sein Metall auf $\frac{5}{6}$ Chlor geworfen wird und die gebildete Chlorsäure sich mit dem unzersetzten $\frac{1}{6}$ Kali verbindet, wie aus der Formel

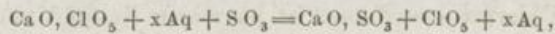


hervorgeht; sie bildet sich auch beim Erhitzen des unterchlorigsauren Kalks mit Wasser beim Abschluss der Luft.

Man erhält diese Säure dadurch, dass man fürerst unterchlorigsauren Kalk bei Abschluss der Luft längere Zeit mit Wasser sieden lässt; hierbei wird $\frac{2}{3}$ des Chlors der Unterchlorigsäure von dem Metall des Kalks aufgenommen und dagegen von dem $\frac{1}{3}$ Chlor der abgeschiedene Sauerstoff gebunden, so dass der ursprünglichen Sauerstoffmenge noch $\frac{2}{3}$ zutreten und, wie die Formel



ergiebt, chlorsaure Kalk entsteht. Wird dessen wässrige Lösung so lange mit Schwefelsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, so wird die Chlorsäure vollständig abgeschieden, denn



und wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes fast rein erhalten.

Durch vorsichtiges Verdampfen lässt sich die wässrige Chlorsäure ziemlich concentriren und bildet dann eine stark sauer schmeckende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei $+ 40^\circ$ 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 ($=\text{ClO}_7$) 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 (ClO_3) ist gasförmig, doch coërcibel, tief grüngelb, leicht explosibel und in $\frac{1}{6}$ 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*. $\text{ClH} = 36,5$.

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 wässriger Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Borsäure auf Chlormetalle und wird durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Kochsalz (s. unten) dargestellt.

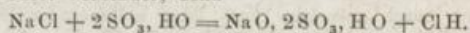
Die Chlorwasserstoffsäure ist im reinen Zustand und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, lässt sich aber in der Kälte und bei starkem Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Das Gas ist farblos und von stechend saurem Geruch, erregt heftigen Husten, raucht an der Luft wegen Anziehung und Verdichtung von Feuchtigkeit, reagirt stark sauer, ist weder brennbar noch 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 $\frac{1}{460}$ bis $\frac{1}{480}$ seines Volumens Wasser und bildet in verschiedenen Graden der Verdünnung die officinelle Salzsäure.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmacopöe 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

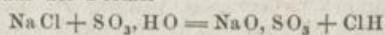
destillirten Wassers vermischt giebt nach derselben Pharmakopöe *Acidum hydrochloricum purum dilutum* von 1,06 spec. Gewicht oder 12 % Säure gehalt.

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 allmählig 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 wässriger 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 vorhandenen Wassers zu oxydiren bestimmt und das gebildete Oxyd anzieht, während der frei gewordene Wasserstoff sich mit dem abgeschiedenen Chlor verbindet, denn



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



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 $\frac{1}{24}$ 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 $\frac{3}{4}$ 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 deshalb 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 ($\text{ClH}, 6\text{HO}$); 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 Arzneykunde 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 Hölleöl 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.

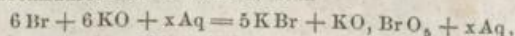
Mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff kann sich das Chlor, mit beiden letzteren sogar unmittelbar verbinden. Ein Chlorkohlenstoff (Cl_3C_2) ist dadurch merkwürdig, dass er neben seiner krystallischen und flüchtigen Beschaffenheit einen auffallend starken campherartigen Geruch besitzt; die Verbindung des Chlors mit Kohlenoxyd heisst Phosgengas (OCl), 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.

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



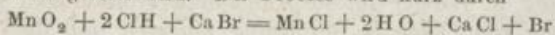
welche in der wässrigen Flüssigkeit bleiben (der farblos gewordene Aether wird durch Rectificiren über Chlorcalcium entwässert und bei neuer Bromscheidung benutzt) und durch Verdampfen und Glühen gänzlich in Bromkalium verwandelt werden. Dieses wird nun in einer Retorte mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, wobei derselbe Vorgang wie bei der Darstellung des Chlors aus Kochsalz mittels Braunstein und Schwefelsäure stattfindet und durch die Formel

$\text{KB} + \text{MnO}_2 + 4 \text{ SO}_3, \text{ HO} = \text{MnO}, 2 \text{ SO}_3, \text{ HO} + \text{KO}, 2 \text{ SO}_3, \text{ HO} + 2 \text{ HO} + \text{Br}$ 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



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 mit 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



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 $+59^\circ \text{ C.}$, 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 orangegeb. 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 absorhirt; 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 Seege- wächse, im Meerwasser, in einigen Soolen und Mineralwässern, im Steinsalz und einigen Mineralien, selbst, aber in äusserst ge- ringen Mengen, in einigen Süsswasserquellen und Wasserpflanzen und wird aus der Aschenmutterlauge der Seege wächse 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 Han- del bezogenen Iodes für medicinische und pharmaceutische Zwecke, insofern es allen Anforderungen entspricht.

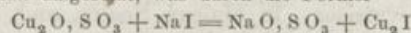
Man verfährt in den Fabriken auf folgende Weise bei der Darstellung des Iodes. Die Asche der Seetange, welche jedoch nicht bei zu starker Er- hitzung gebrannt sein darf und mitunter noch unter dem Namen Kelp oder Varec in den Handel kommt (wurde früherhin auf Soda bearbeitet) wird, da sie wegen des grossen 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 kohlen saurem Natron bestehenden Salzen mit- tels einer durchlöcher ten 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 ent- wickeln sich wegen vorhandener schwefligsaurer und kohlen saurer Salze, Schwefel- und Cyanalkalimetalle Schwefligsäure, Kohlensäure, Schwefel- wasserstoff und Cyanwasserstoff. Nach einigen Tagen wird die helle Flüssigkeit in eine kleinere Retorte gebracht, hier furerst bis auf 60° C. er- wärmt und dann mit dem Braunsteinpulver vermischt, worauf man schnell ei- nen Bleihelm aufsetzt und diesen mit drei oder mehreren in einander gehenden Ballons verbindet. Die durch die Einwirkung der wasserhaltigen Schwefel- säure 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.

Die Erhitzung der Retorte ist so vorsichtig zu leiten, dass nur möglichst wenige Wasserdämpfe mit den Ioddämpfen übergeben 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 Iodecyan, 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 wässrigen Lösung von 1 Th. krystallisirten Kupfervitriols und $2\frac{1}{4}$ 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 Kupferoxydsalz, wie aus der Formel



hervorgeht, verwandelt und dieses durch das Iodalkalimetall in Kupferiodür und schwefelsaures Alkali umgesetzt, was durch die Formel



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 $\text{Cu}_2\text{I} + \text{MnO}_2 = \text{MnO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{I}$ dargelegt wird.

Das Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schwarzgrau, metallglänzend und dem Graphit oder Eisenglimmer ähnlich, weich, zerreiblich und leicht pulverisierbar, 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 $+107^\circ\text{C}$. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse, siedet bei 175 bis 180° 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 wässrige Lösung hat eine bräunliche Farbe und die weingeistige ist intensiv braun gefärbt. Letztere ist als *Tinctura Iodii*, 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 zugeschnittenen 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-

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 wässrige 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 wässrige 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 $+ 125^{\circ}$ 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 $+ 15^{\circ}$ gasförmig,

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 $+121^\circ\text{C}$. 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 wässrigen 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 ($\text{KF}, \text{BF}_3 + 3\text{K} = 4\text{KF} + \text{B}$) 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 ritzen, schwere, geruch- und geschmacklose, weder schmelzbare noch flüchtige und luftbeständige Masse, die sich im ungeglühten Zustand etwas in Wasser löst und beim Erhitzen auf $+300^\circ\text{C}$. 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 . $\text{BO}_3 = 35,0$.

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

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. $\text{NaO, BO}_2 + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{NaO, SO}_3 + \text{BO}_3 + \text{HO}$. 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 Stunden 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 Hälfte 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 ausgefüllte 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 ($\text{B O}_3, 3 \text{H O}$), das sie zur Hälfte bei 100°, zur anderen Hälfte aber erst beim Glühen ab-

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 wässrigen 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 borsäuren Salze, *Borates*, und hat auf trockenem Wege eine so starke Affinität zu den Basen, dass sie dabei die Salze sämtlicher übrigen Mineralsäuren zersetzt. Sie giebt 7 Reihen von Salzen, in denen der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Basis wie $\frac{2}{3}$, $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 und 6 : 1 verhält. Auf nassem Wege hingegen werden die borsäuren Salze durch die meisten Mineralsäuren zersetzt. Die borsäuren Salze sind nur zum geringen Theil in Wasser, sämtlich 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 Glasfüßen, so wie auch in der Kattundruckerei.

Kiesel.

Silicium . Si = 21,0 oder 262,50.

Der Kiesel findet sich in der Natur nur oxydirt, als Kiesel-erde rein oder mit Metalloxyden verbunden, und wird aus seiner künstlich erzeugten Verbindung mit Fluor durch Kalium abgetrennt.

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 . $\text{SiO}_3 = 45,0$.

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 kieselurem Natron durch eine Säure gefällt oder aus Fluorkiesel durch Wasser [$\text{SiF}_3 + 3\text{HO} = \text{SiO}_3 + 3\text{FH}$] 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 geprühten Zustand aber nur auf trockenem Wege mit den Oxyden sämmtlicher unedlen Metalle verbinden und kieselure 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 kieseluren 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 kieseluren 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.

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 Ausraigern, 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 Verengung 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 hervorrage 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 $\frac{2}{3}$ 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 $\frac{3}{4}$ 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. Tropf-schwefel verdichtet. Der Rückstand in den Retorten heisst der Schwefel-abbrand; er wird noch heiss herausgenommen, durch neuen Schwefelkies ersetzt und auf Eisenvitriol durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit u. s. w. verarbeitet.

Der Tropfchwefel 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 $+108^\circ$ 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 herausgekrückt 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 deshalb, 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 gröberem 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 deshalb 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 Rhombenoktaedern, 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 $+ 112^{\circ}$ zu einer hellgelben, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, die bei $+ 160^{\circ}$ braun, dick und zähe (bei einer noch höheren Temperatur aber wieder dünner) wird und kommt bei $+ 420^{\circ}$ in Kochen, wobei er sich in einen braunrothen Dampf verwandelt, der sich an kälteren Stellen zu einem feinen gelben Pulver verdichtet. Bis $+ 250^{\circ}$ 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

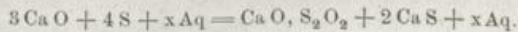
welchen beiden letzteren er beim langsamen Verdunsten in Krystallen zurückbleibt.

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.

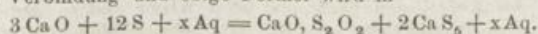
Für die Bereitung dieses Präparates haben die Oestreich, und Preuss. Pharmakopöe eine gleichlautende Vorschrift aufgenommen und zwar eine solche, bei deren genauer Befolgung stets ein untadelhaftes Präparat gewonnen wird. Ein Pfund frischgebrannten Kalks wird in einem geräumigen eisernen Kessel mit sechs 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) geseiht, 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 Gesamtgewicht 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

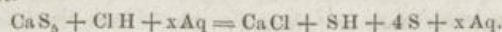


verdeutlicht wird. Das gebildete Schwefelcalcium kann aber beim Kochen

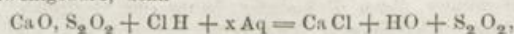
noch viermal mehr Schwefel aufnehmen, als es bereits enthält, und verwandelt sich in Fünffach-Schwefelcalcium (CaS_5). Ist nun beim Kochen von Wasser, Kalk und Schwefel so viel von letzterem vorhanden (und dieses ist in dem von den Pharmakopöen vorgeschriebenen Verfahren der Fall), so entsteht sogleich diese Verbindung und obige Formel wird in



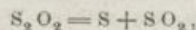
modificirt. Es sind demnach in der wässrigen Flüssigkeit Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaure Kalk gelöst, die unter gewissen Umständen allen gelösten Schwefel wieder fallen lassen müssten, denn das Schwefelcalcium zerfällt durch Salzsäure in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Chlorecalcium, wie die Formel



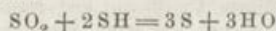
ergiebt, der unterschwefligsaure Kalk durch Salzsäure in Chlorecalcium, Wasser und Unterschwefligsäure, denn



die Unterschwefligsäure bei ihrem Freiwerden aber sogleich in Schwefel und Schwefligsäure, denn



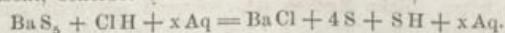
die Schwefligsäure endlich in Berührung mit Schwefelwasserstoff im Schwefel und Wasser, wie die Formel



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 Schwefelniederschlags 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;



Wird die von der Schwefelmilch abfiltrirte Flüssigkeit dann vollständig mit Salzsäure zersetzt, aufgekocht, filtrirt und eingedampft, so erhält man Chlorecalcium als Nebenproduct.

Früherhin bereitete man die Schwefelmilch gewöhnlich aus den schwefelreicheren Kaliumverbindungen, indem man dieselben entweder auf trockenem Wege oder durch Kochen der Kalilauge mit Schwefel darstellte und durch

Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. 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.

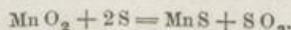
Der Schwefel entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit bläulicher Flamme und unter Verbreitung eines erstickenden Geruches zu Schwefligsäure ($=\text{SO}_2$). Mittelbar geht er noch in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen mit Sauerstoff ein, welche sämmtlich saurer Natur sind, von denen aber nebst der Schwefligsäure nur drei andere, die Unterschweifligsäure (S_2O_2), die Unterschweifelsäure (S_2O_5) und Schwefelsäure (SO_3), die selbst aus der Schwefligsäure erzeugt werden, von pharmaceutischem Interesse sind.

Schwefligsäure.

Acidum sulphurosum . $\text{SO}_2 = 32,0$.

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 $\frac{1}{3}$ Sauerstoff anziehen.

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.



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 ($\text{Cu} + 2\text{S O}_3, \text{H O} = \text{Cu O}, \text{S O}_3 + \text{S O}_2 + 2\text{H O}$) 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 Wollgarne 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 Schweflig-

säure dient zur Erregung sehr niedriger Temperaturgrade. Das schweflige saure 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 wässriger 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 deshalb 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.

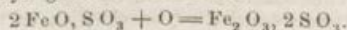
Schwefelsäure.

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 Vitriolöfen 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:

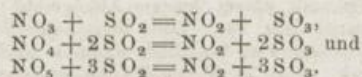


Die Bildung dieses Oxydsalzes ist unbedingt nothwendig, weil nur dieses, aber nicht das Oxydsalz in der Hitze die Schwefelsäure vollständig abgibt. Das Oxydsalz wird nun in Quantitäten von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Pfund in feuerfeste irdene Retorten gebracht, die gewöhnlich gegen 15 Zoll Länge 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 Retortenhäse 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 ($2 \text{SO}_3, \text{HO}$) absetzt und beim Erwärmen in einer Retorte unter Rücklassung von farblosem Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) in eine vorgelegte, kühl gehaltene Vorlage wasserfreie Schwefelsäure abgibt: 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.

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.



Das gebildete Stickstoffoxydgas nimmt aber aus vorhandener atmosphärischer Luft wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich in Salpetrigsäure, die wiederum an zukommende Schwefligsäure Sauerstoff abgibt, 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 erhitztem 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 terasenförmig 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

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 Steinkohlencoks befinden. Die Säure absorbiert das Stickstoffoxydgas und verwandelt es durch den Zutritt der atmosphärischen Luft in Salpetersäure; 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, Salpetersäure 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 deshalb 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 $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ 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 deshalb 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 $\frac{1}{6}$ 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 $\frac{1}{3}$, höchstens $\frac{1}{2}$ 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.

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 $+4^\circ \text{C}$. wasserreichere, regelmässige Krystalle ($\text{SO}_3, 2\text{HO}$), 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 Indigblaus 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 Berührungsfäche 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 zer setzt 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.

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 deshalb 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 wässriger Säuren auf die Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, welche für sich oder bei Gegenwart von Säuren das Wasser zersetzen. Man gewinnt ihn durch Einwirkung wässriger 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 wässriger Schwefelsäure übergiesst und die Luftblasen nach Verdrängung der Luft in mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser gefüllten und damit gesperrten Flaschen aufammelt. 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:



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 durchbohrten 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 vermischet 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 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 vermischet, 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 vermisches 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 Kadmiumsalsen, Antimonoxysalsen 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 ($S_5 H$) 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 Bohrung langt. An den äusseren Schenkel dieser Röhre wird eine recht-

winkelig gebogene Blechröhre übergestürzt und der nach unten gehende Schenkel in eine dreihalsige Flasche so eingesetzt, dass er in das darin befindliche, sie zu $\frac{1}{4}$ 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 Chlorealcium 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_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 $\frac{1}{5}$ weniger Heizkraft, als eine gleiche Quantität wasserfreien Weingeists und ist zugleich wegen der Bildung von Schweflignsäure 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-

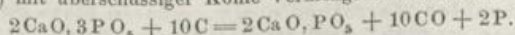
dungsstoffen des Pflanzen- und Thierreichs findet sich aber auch Phosphor in einer besonderen Verbindungsweise mit Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Er wird nur aus seiner höchsten Oxydationsstufe, aus der Phosphorsäure gewonnen.

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 $\frac{1}{3}$ 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 $\frac{2}{3}$ 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:

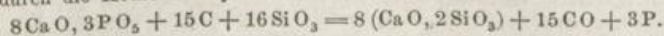


Die Zersetzung der Phosphorsäure ist aber nicht vollständig und erstreckt sich in der Knochenphosphorsäure ($2CaO, 3PO_5$) nur auf $\frac{2}{3}$ der darin enthaltenen reinen Phosphorsäure, so daas ein basischer phosphorsaurer Kalk ($2CaO, PO_5$) mit überschüssiger Kohle vermengt zurückbleibt:



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 ($8\text{CaO}, 3\text{P}_2\text{O}_5$) 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 kieselurem Kalk statt und jene wird nun durch die Kohle desoxydirt:



Es findet also hier die vollständige Abscheidung des sämmtlichen in den Knochen enthaltenen Phosphors statt und diese Methode wäre demnach der ersteren nicht allein deshalb, 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 Füllen 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 $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 7\text{C} = 2\text{Pb} + 7\text{CO} + \text{P}$ 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 Röhrenrichter 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 Röhrenrichter 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 kasserst bösartig. Bei seiner Darstellung und Manipulation muss der Arbeiter immer die nöthige Menge Wasser zur Hand haben, um entstehende Phosphorbrände durch Uebergiessen damit zu

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 Rhombendodekaedern 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 luftgefüllten 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 sich 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 Feuererregere 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 chloresäuren 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 wässrigen 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. $\text{PO}_5 = 81,436$.

Die Phosphorsäure macht den aciden Bestandtheil der mineralischen Knochensubstanz aus, wesshalb sie auch Knochen-

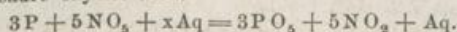
säure, *Acidum ossium*, genannt wird. Sie findet sich auch in verschiedenen anderen festen und flüssigen Theilen des thierischen Körpers, in den Pflanzen und im Mineralreich an Kalk und Eisen gebunden. Sie wird entweder durch Oxydation des Phosphors oder durch Zersetzung der mineralischen Knochensubstanz 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, horizontal liegenden Theil mit einer Glasröhre oder Retorte verbunden, in welcher sich das zur Entwicklung von Sauerstoffgas dienende Gemenge von chloresurem Kali und Braunerstein (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 $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffes entzieht und sie in Stickstoffoxydgas verwandelt, während er zu Phosphorsäure oxydirt wird.



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 beendet 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.

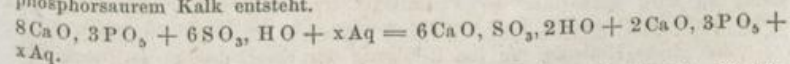
Die Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser und eine bestimmte Quantität desselben ist nicht praktisch, da eines Theiles dieses Wasser durch nicht vorsichtige Bereitung oder längeres Aufbewahren schwächer sein kann, anderen Theiles aber selbst bei gehöriger Concentration in solchen Fällen, wo grössere Mengen von Arsen auszufallen sind, nicht ausreichen würde. Es ist deshalb 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

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 tabulirten 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.

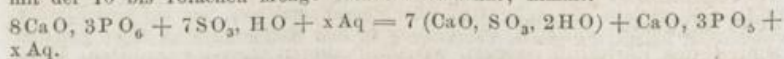
Die eisartige Phosphorsäure wird durchgehends aus der mineralischen Knochensubstanz durch Schwefelsäure abgeschieden. Für die Gewinnung des Phosphors (s. S. 289 ff.) wird sie mit einem gewissen Rückhalt von Kalk dargestellt, um sie dadurch feuerbeständig zu machen. 3 Theile vollkommen weiss gebrannter 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 ($8\text{CaO}, 3\text{PO}_5$) den grössten Theil des Kalkes an, so dass schwefelsaurer Kalk neben saurem phosphorsaurem Kalk entsteht.



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 geseiht 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 ($\text{CaO}, 3\text{PO}_5$) gebildet wird; dieses geschieht,

wenn man auf 10 Th. gebrannter Knochen $9\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure, mit der 10 bis 16fachen Menge Wassers verdünnt, nimmt:



Nachdem die Knochen aufgeschlossen worden sind, wird fürerst das Ganze der Ruhe überlassen, und die helle Flüssigkeit klar abgossien, dann der Bodensatz auf ein genässtes Leinenfilter gebracht, dieses, wenn nichts mehr abläuft, einige Male hin- und hergerückt, 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 abgossene, 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 Weingeist 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 Aethoxyd), welche selbst bei der Verdünnung mit vielem Wasser beim Kochen nur schwierig zersetzt wird und deshalb ein Glühen des eingedampften Rückstandes im Platintiegel nöthig macht; da aber hierbei eine schwache Zersetzung des Aethoxydes 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 ($\text{PO}_5, 2\text{HO}$) und γ Phosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure ($\text{PO}, 3\text{HO}$) 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 ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$) durch Glühen und kann durch Lösung des geglühten Salzes, Füllen mit Bleizucker und Zersetzung des Bleiniederschlags 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:

	der Metaphosphorsäure,	Pyrophosphorsäure und	gewöhnlichen Phosphorsäure.
geben	keine Fällung	keine Fällung	keine Fällung;
mit Chlorbaryum	weisse Fällung	keine Fällung	keine Fällung;
„ Chlorcalcium	ein Coagulum	kein Coagulum	kein Coagulum;
„ Eiweisslösung	weisse und vorluminöse 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 Quecksilbersilberoxydsalze 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 wässriger 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 $2\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{As} + 3\text{CO}_2$), 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 pulverisierbar, überhaupt ganz metallartig, von 5,7 spec. Gew., nicht schmelzbar und bei $+180^\circ\text{C}$. 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 Weiskupfer 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. $\text{AsO}_3 = 99,0$.

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.

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 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 Tetraedern und Oktaedern 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, *Arsenites*, 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 un deutlich 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 Smaltfabrikation, zur Bereitung schöner grüner Kupferfarben, in der Färberei und Kattendruckerei, 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 bössartigen 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. $\text{AsO}_5 = 115,0$.

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 Salpetersäure stattfindet, worauf man die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure oder Königswasser vermischt eindampft und den Rückstand in einem Platintiegel von der überschüssigen Säure befreit.

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 deshalb 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 wässriger Schwefelsäure Arsenigsäure, Arsensäure oder eins deren Salze gesetzt wird. Das Gas hat einen widrigen, ekelregenden 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 fallend.

Das Arsenwasserstoffgas ist für die gerichtliche Chemie von der grössten Wichtigkeit, da seine Bildung, Verbrennung und Zersetzung durch Hitze jetzt

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 . $\text{AsS}_2 = 107,0$.

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 $\frac{2}{3}$ 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 Arsensäure und Schwefelsäure verbrennt.

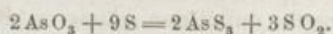
Man benutzte früherhin den natürlichen oder künstlich erzeugten Realgar häufig als Malerfarbe; er ist aber jetzt durch das chromsaure Kali fast gänzlich verdrängt worden. Ausserdem verwendet man ihn zur Reduction des Indigs für das Kasten- und Schilderblau und zur Darstellung brauner Farben in der Kattundruckerei, aber auch als Zusatz für die Weissfeuermassen, um deren Lichtglanz beim Abbrennen bedeutend zu erhöhen.

Dreifach - Schwefelarsen.

Arsenium trisulphuratum. $\text{AsS}_3 = 123,0$.

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;

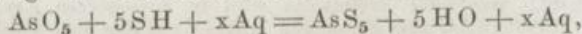


Das Gemenge wird in gusseisernen Kesseln mit aufgesetzten Blecheylindern einer allmählig zu steigenden Temperatur ausgesetzt, bis Alles verflüchtigt ist. Hat das Sublimat in den Cylindern keine gleichmässige Farbe, so wird es gepulvert und mit etwas Schwefel vermischet einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Das sublimirte Rauschgelb stellt eine durchscheinende, un deutlich krystallinische, leicht zerreibliche, citronen- bis orange-gelbe 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 vermischet, 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;



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, kohlen-sauren 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-

ser Verbindungen ist von pharmaceutischem oder allgemeinerem Interesse.

Antimon.

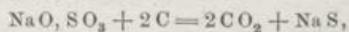
Stibium . Sb = 122,0 oder 1525,0.

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 geschrötetes Stabeisen bis zum Rothglühen erhitzt, dann die 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{3}$ Th. Kohle in einem zugedeckten, zu $\frac{3}{4}$ davon angefüllten hessischen Tiegel bei nur allmählig zu steigender 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 deshalb sich schwierig trennende Schlacke; zugleich bildet sich aber aus dem Glaubersalz (schwefelsauren Natron) durch die Einwirkung der Kohle Kohlensäure und Schwefelnatrium,



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 kohlen-sauren 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 $\frac{1}{2}$ und hierauf so oft mit 1 Th. kohlen-sauren 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, strahlighkrystallinisch, in Rhomboëdern krystallisirbar, sehr spröde, leicht pulverisirbar und von 6,7 bis 6,8 spec. Gewicht. Es schmilzt bei $+ 425^{\circ}$, 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.

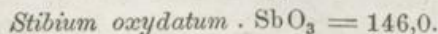
Die Prüfung des Antimons geschieht mittels des Löthrohrs auf Schwefel durch die entstehende Schwefligsäure, auf Arsen durch den eigenthümlichen Geruch (genauer aber auf die oben bei der Darstellung angegebene Weise) und auf Eisen durch die entstehende schwarze Haut und das Nichtfortbrennen des Antimons, 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.



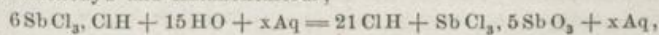
Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreich als Weisspiessglanzerz und bildet sich nicht allein bei der Verbrennung des Antimons an der Luft, sondern auch bei der Zersetzung des Antimonchlorürs mit Wasser, auf welche Weise es für den pharmaceutischen Gebrauch erzeugt wird.

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 kohlen-sauren 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.

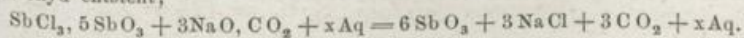
Die Erklärung für die verschiedenen Operationen bei der Darstellung des Antimonoxydes zerfällt in mehrere Sätze. Wenn Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelantimon wirkt, so findet, beide mögen trocken oder unter Gegenwart von Wasser mit einander in Berührung kommen, ein Austausch der Bestandtheile statt und es bildet sich eines Theiles Antimonchlorür, anderen Theiles Schwefelwasserstoff;



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,



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 abgibt, dagegen das Antimon den Sauerstoff des Natrons aufnimmt und so auf der einen Seite Chlornatrium, auf der anderen Seite Antimonoxyd entsteht;



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 Ueberspritzen vermieden wird, und dann die Retorte bei lebhaftem Feuer erhitzen. Das anfangs Uebergende, die Salzsäure Enthaltende wird so lange beseitigt, bis es zu erstarren beginnt, worauf man das Nachfolgende in einem trocknen Glas für sich aufammelt, bis Nichts mehr übergeht. Das nun übergangene 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.

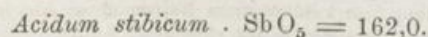
Das Antimonoxyd ist weiss und pulverig, auch in weissen diamantglänzenden Nadeln krystallisirbar, wird beim Erhitzen gelb, schmilzt schon bei gelinder Glühhitze zu einer gelblichen oder graulichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, seidenglänzenden, asbestartigen Masse erstarrt, ist 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.

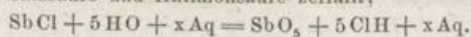


Die Antimonsäure bildet sich bei der Erhitzung des Antimons mit Salpetersäure oder beim Verpuffen des reinen oder geschwefelten Antimons mit viel Salpeter.

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-

säure erhitzt, als noch Salpetrigsäure auftritt, worauf man ihn mit Wasser vollständig auswäscht, bei grösseren Quantitäten auch auspresst und trocknet.

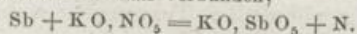
Bei der Einwirkung von Königswasser auf Antimon entsteht durch das in ersterem enthaltene Chlor Antimonchlorid (SbCl_3), das durch die Berührung mit Wasser in Salzsäure und Antimonsäure zerfällt;



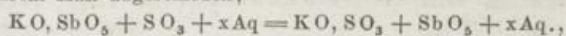
Da sich aber hierbei leicht etwas Antimonchlorür bildet, das bei der Zersetzung auch Antimonoxyd giebt, so wird durch die nachfolgende Behandlung des Niederschlages jenes vollständig zu Antimonsäure oxydirt.

Auf trockenem 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;



Bei der Behandlung der verpufften Masse mit Schwefelsäure wird das antimonsaure Kali wiederum zersetzt und die Antimonsäure unter Bildung von schwefelsaurem Kali abgeschieden,



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 trockenem Wege die kohlen-sauren 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 ($2\text{SbO}_4 = \text{SbO}_3 + \text{SbO}_5$) 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. $\text{SbCl}_3 = 157,5$.

Diese Verbindung erzeugt sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelantimon oder auf trockenem 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. Schwefelantimon 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, andererseits Antimonchlorür;



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.

Die Chlorspiessganzflüssigkeit 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 $+ 70^{\circ}$ 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 ($\text{SbCl}_3, 5\text{SbO}_3$), 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 Antimonsulphüres sind sehr gebräuchliche Heilmittel.

Antimonsulphür.

Sulphuretum Stibii . $\text{SbS}_3 = 170,0$.

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 durchlöcherete 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 ausesaigert 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

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 wässrige 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.

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 ersten Pharmakopöe für alle Fälle destillirtes, nach der letzteren aber gemeines und nur für das Auswaschen destillirtes Wasser genommen werden soll. Zwei Unzen krystallisirten kohlen-sauren 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 kohlen-saurem 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 abgibt.

Der Mineralkermes wird, wenn auch jetzt seltener, nur als innerliches 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 brechenregend 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 ($\text{Sb O}_3, 2 \text{Sb S}_3$) 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 Schwefelalkalimetalte enthaltend.

Antimonsulphid.

Sulphidum Stibii. $\text{Sb S}_3 = 202,0$.

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 Schwefelantimon

zusetzt und damit unter Umrühren und Ersatz des verdunstenden Wassers 1 bis 1½ 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 erkalten Gemische von

drei Unzen concentrirter reiner
Schwefelsäurevier und einer halben Unze
roher concentrirter Schwe-
felsäure

und

zehn Pfund

acht Pfund

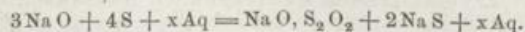
Wassers

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.

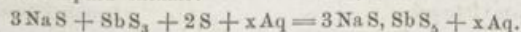
Die Erklärung des Vorganges bei der Bereitung des Antimonsulphides zerfällt in mehrere Sätze. Bei der Einwirkung von Kalk auf kohlen saures Natron unter Gegenwart von hinreichendem Wasser wird die einfache Affinität des Kalks zur Kohlensäure thätig und diese dem Natronsalz entzogen;



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 Unterschweifigsäure und diese mit dem unzersetzten Natron zu unterschweifigsäurem Natron, das entsauerstoffte Natron hingegen mit einem anderen Theil Schwefel zu Schwefelnatrium zusammentritt;

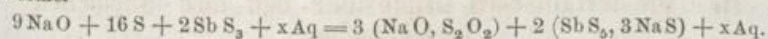


Die Bildung des Schwefelnatriums veranlasst aber auch das Antimonsulphür, endlich einen dritten Theil Schwefel zu Antimonsulphid aufzunehmen und damit ein Schwefelsalz zu bilden, das auf 3 Anth. Schwefelnatrium 1 Anth. Antimonsulphid enthält:

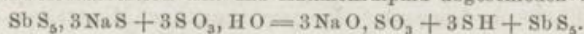


Da in dem Antimonschwefelsalz, das den Namen Schlippe'sches Goldschwefelsalz führt, 3 Anth. Schwefelnatrium enthalten sind, so kann der

Vorgang der Bildung von Schwefelnatrium und Antimonsulphid durch die Formel



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:



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 brechenregend 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 pulverisierbar.

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.

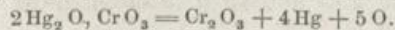
Das Chrom bedeckt sich beim Erhitzen an der Luft mit Chromoxyd (Cr_2O_3), ist aber für sich unveränderlich; wird es oder das Chromoxyd mit Salpeter geglüht, so entsteht eine höhere Oxydationsstufe, die Chromsäure (CrO_3), die mit Kali verbunden bleibt.

Chromoxyd.

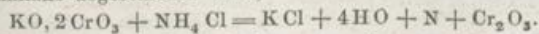
Chromium sesquioxdatum . $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 77,0$.

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;



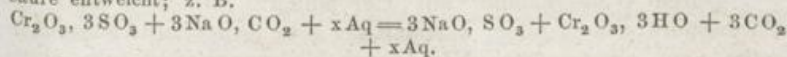
Man erhält also hierbei auch Quecksilber und Sauerstoffgas. Für technische Zwecke erhält man ein sehr schönes Chromoxyd dadurch, dass man zweifach-chromsaures Kali mit gleichviel Salmiak und etwas kohlen-sauren Natrons vermengt in einem hessischen Tiegel so lange glüht, bis keine Salmiakdämpfe mehr aufsteigen. 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;



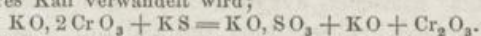
Ein Ueberschuss von Salmiak ist wegen dessen leichter Verflüchtigung nothwendig und das kohlen-saure Natron dient zur Beförderung des Schmel-

zens. Die geglühte Masse wird durch Wasser von Chlorkalium und kohlen-
saurem Natron befreit.

Das Chromoxydhydrat wird durch Fällung eines in Wasser gelösten
Chromoxydsalzes mit einem kohlensauren Alkali erhalten, wobei die Kohlen-
säure entweicht; z. B.



Gewöhnlich verwendet man hierzu die Mutterlauge von der Bereitung des
chromsauren Kalis (s. daselbst), die man im concentrirten und filtrirten Zu-
stand 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;



Ausser freigewordenem Kali scheidet sich hierbei auch Kieselerde ab,
weshalb der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und das Filtrat zur Ab-
scheidung des Chromoxydhydrates mit kohlensaurem Natron gefällt wird.

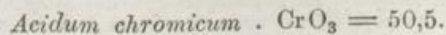
Das Chromoxyd findet sich natürlich in durchscheinenden
oder undurchsichtigen, grasgrünen, weichen Massen und ist künst-
lich abgeschieden ein grasgrünes Pulver, lässt sich aber auch in
intensiv grünen, äusserst harten, spitzen Rhomboëdern von 5,21
spec. Gew. darstellen, ist unschmelzbar, nicht flüchtig und nur
schwierig durch Kohle reducirbar. Sein Hydrat ist bläulich grau-
grün, 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 ein-
tritt und das Oxyd in verschiedenen Säuren unlöslich wird.

Das Chromoxyd hat nur technische Anwendung und zwar bei der Por-
zellanmalerei theils auf, theils unter der Glasur und als Chromgrün oder
grüner Zinnober in der Oelmalerei.

In den meisten Säuren ist das ungeglühte Chromoxyd lös-
lich 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.



Die Chromsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpeter-
sauren oder chlorsauren Salzen auf Chromoxyd in der Glühhitze

und durch Einwirkung von Wasser auf Chromfluorid ($\text{CrF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 3\text{HF}$) 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 abgetrennt und verdampft eine feste und dunkelrothe Masse oder auch zinnberrothe 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 fallen Bleioxydsalze mehr oder weniger intensiv gelb und Quecksilberoxydsalze prächtig purpurroth.

Mehrere der chromsauren Salze werden als prächtige Farbmaterien 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 abgeseigert, 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 Absaugern 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 mit 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,

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 $+ 228^{\circ}$ 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 dünn gewalzten 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 Zinnoxidul (SnO) bestehenden Pulver, das früherhin in den Apotheken als Zinnasche, *Cinis Jovis*, vorrätzig gehalten wurde; durch lang fortgesetztes Schmelzen bei höherer Temperatur findet eine höhere Oxydation des Zinnoxiduls statt und es verwandelt sich nach und nach in ein gelblichweisses Pulver, das aus Zinnoxid (SnO_2) besteht.

Zinnoxidul.

Stannum oxydulatum . $\text{SnO} = 67,0$.

Das Zinnoxidul 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 Zinnoxidulhydrat 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 Zinnoxidul, damit die Zinnoxidulsalze, *Salia stannosa*, gebend. Sie reagieren 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 zusammengesmolzen 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 Zinnoxidulsalze sind nur von technischem Interesse; so wird das durch Lösen von Zinn in kalter Salpetersäure erhaltene salpetersaure Zinnoxidul als Beizmittel beim Scharlachfärben mit Cochenille und das durch Lösen von Zinn in wenig verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme erhaltene schwefelsaure Zinnoxidul mit Zinnchlorür vermischelt in der Färberei und Kattundruckerei benutzt.

Zinnoxid oder Zinnsäure.

Stannum oxydatum s. Acidum stannicum. $\text{SnO}_2 = 75,0$.

Das Zinnoxid findet sich natürlich in zum Theil schönen Krystallen als Zinngraupen oder Zinnstein und bildet sich nicht allein bei der stärkeren Erhitzung des Zinns und Zinnoxiduls an der Luft, sondern auch bei der Einwirkung erhitzter Salpetersäure auf Zinn und bei der Zersetzung des Zinnchlorides durch kohlen-saure 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 ($\text{SnO}_2, 2\text{HO}$) 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,

gelblich- oder grünlichweiss, beim Erhitzen gelb, von 6,9 spec. Gewicht und unschmelzbar.

Die Zinnoxysalze, *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 Zinn in Berührung gesetzt metallisches Zinn und bei der Vermischung mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in reinen, kohlen-sauren und geschwefelten Alkalien löslichen und mit Alkalien einen weissen, etwas darin löslichen Niederschlag. Die zinn-sauren 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 Zinnoxid 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 Glas-malerei. 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.

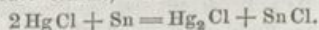
Zinn verbindet sich im feinertheilten Zustand, z. B. als Nürnberger Silber, schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit Chlor unter Feuerentwicklung, wobei je nach der Menge des letzteren Zinnchlorür (SnCl) oder Zinnchlorid (SnCl_2) entsteht.

Zinnchlorür.

Chloruretum Stanni. $\text{SnCl} = 84,5$.

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;



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 ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) krystallisirt es in weissen, rhombischen Säulen, welche an der Luft zerfliessen und sich leicht in Wasser lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer, absorbiert aus der Luft unter Bildung von Zinnoxid Sauerstoffgas und wird trübe, zerfällt durch viel Wasser in Zinnoxichlorür 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 Zinnesquichlorürlösung (Sn_2Cl_3) verwandelt, die durch Zersetzung mit Alkalien Zinnesquioxid (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 Reducionsmittel für Metallsalze.

Zinnchlorid.

Chloretum Stanni . $\text{SnCl}_2 = 130,0$.

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 $9\frac{1}{4}$ Th. Quecksilberchlorid ($\text{Sn} + 4\text{HgCl} = \text{SnCl}_2 + 2\text{Hg}_2\text{Cl}$), also nebst Quecksilberchlorür.

Das wasserfreie Zinnchlorid ist tropfbarflüssig, farblos und von 2,25 spec. Gewicht; obgleich sehr flüchtig, kocht es doch erst bei $+ 120^\circ \text{C}$. 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 Zinnoxichlorid und Salzsäure.

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 Zinnoxid 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.

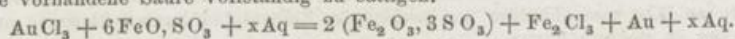
Aurum . Au = 196,5 oder 2456,25.

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.

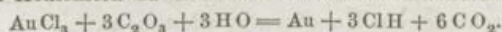
Das Gold, wie es durch Schlemmen oder bei der Amalgamirarbeit oder beim Verschmelzen und Zugutmachen anderer Erze gewonnen wird, enthält stets noch Silber und andere Metalle, von welchen es entweder auf trockenem oder auf nassem Wege geschieden wird. Rein lässt es sich jedoch nur auf nassem Wege darstellen 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 Eisenoxydul-Lösung 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.



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;



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 ergibt 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 übel-schmeckender 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 ungemainen 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 ($\text{AuCl}_3 + 3\text{MgO} = \text{AuO}_3 + 3\text{MgCl}$); 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 ($\text{AuO}_3, 2\text{NH}_3, \text{HO}$), 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 Zinnesquioxidul bestehenden Goldpurpur vergl. man S. 329).

Gold und Chlor.

Das Gold löst sich im feinertheilten Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasser, noch leichter in Königswasser zu Goldchlorid (AuCl_3), das beim Erhitzen in einer gewissen Temperatur $\frac{2}{3}$ seines Chlors abgibt 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 . $\text{AuCl}_3 = 303,0$.

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 Zinnoxidul- 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

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 $\frac{1}{24}$ zugesetztes Kupfer oder Silber vom reinen Gold fehlen, um so weniger wird dieses karätig, so dass z. B. Gold mit $\frac{1}{3}$ Kupfer oder Silber 16[•], mit $\frac{1}{2}$ 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; $\frac{1}{12}$ 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 $\text{AuO, Sn}_2\text{O}_3$), 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 Zinnesquichlorürlösung 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.

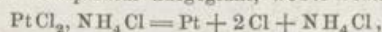
Platinum . Pt = 98,5 oder 1231,25.

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 Porzellschalen 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 $233\frac{1}{3}$ Gramm schwer, also etwa 8 Unzen Preuss. oder etwas über 9 Unzen Oestreich. Medicinalgewichts gleich.

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 Platinechlorid 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 vorsichtiger gesteigerter Temperatur ausgeglüht, wobei Platin, denn



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, wobei 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 Platinechlorides, 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 schmelzen. Es ist mit Ausnahme von Königswasser 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 Schwefelwasserstoffgas 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.

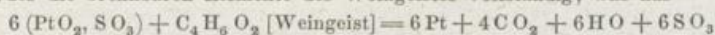
Platin und Sauerstoff.

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 rostfarbenedes, 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 platin-sauren 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.

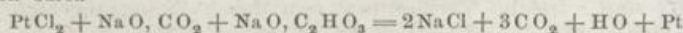
Unter gewissen Umständen kann das Platin auch Sauerstoff-

gas mechanisch in seinen Zwischenräumen binden und ein Präparat darstellen, welches wegen seiner Farbe Platinschwarz, Platinmohr oder Platinkohle genannt wird.

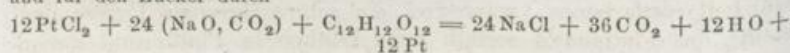
Man gewinnt den Platinmohr auf die verschiedenste Weise. Das einfachste Verfahren ist, dass man gleiche Theile Zink und Platin zusammenschmilzt und auf die gepulverte Legirung so oft verdünnte Schwefelsäure giesst, bis keine Entwicklung von Wasserstoffgas mehr stattfindet, wobei das Platin zinkfrei als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, welches gehörig mit Wasser ausgewaschen wird. Oder man vermischt eine sehr verdünnte, ohngefähr weingelb gefärbte Platinchloridlösung mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ 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 wässrigen 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



hervorgeht. Werden 17 Th. neutralen Platinchlorides und $14\frac{1}{2}$ Th. krystallisirten kohlensauren Natrons in 80 bis 100 Th. Wassers gelöst entweder mit 6,8 Th. wasserfreien ameisen-sauren 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 ameisen-saure Natron durch



und für den Zucker durch



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	$\frac{210}{1000}$	Kub. Zoll. Sauerstoffgas
10 „ „ „ Zucker	$\frac{375}{1000}$	„ „ „
10 „ „ ausschwefels. Plat.,	$\frac{550}{1000}$	„ „ „

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 Ammoniumsalze. 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 abtröpfelt 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 trockenem oder nassem Wege abgetrennt.

Wie eben angedeutet, wird bei der Gewinnung des Silbers aus den silber-

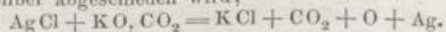
haltigen Erzen auf verschiedene Weise verfahren. Bei der jetzt beinahe gänzlich aufgegebenen Amalgamirarbeit verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise: Die feingepochten Erze werden entweder, wie in Amerika, mit Kochsalz vermischt auf Haufen gebracht, befeuchtet und öfters mit Pferden oder Mauleseln 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 Bleisilber 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 abgeseigt 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 Kapseln oder durch Schmelzen mit wenig Blei und Erhitzen vor dem Gebläse in Brandsilber oder Feinsilber verwandelt, welches auf die Mark höchstens $\frac{4}{18}$ 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;

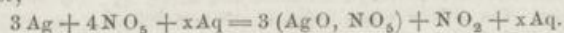


Hierbei finden aber gewöhnlich Verluste statt, indem durch die Entwicklung der Gasarten ein heftiges Spritzen veranlasst wird, die Masse aufschäumt und die in ihr enthaltenen Silberkügelchen nicht leicht zusammenschmelzen und zu Boden fließen. Besser ist es, das trockne Chlorsilber mit dem halben Gewicht Colophons vermischt allmählig in einem hessischen Tiegel zu erhitzen, wobei durch den Wasserstoff des Harzes dem Chlorsilber das Chlor entzogen wird, dann allmählig die Hitze bis zum Schmelzen zu steigern und endlich durch Einwerfen von etwas Salpeter und Borax die Vereinigung der einzelnen Silberkörner zu veranlassen.

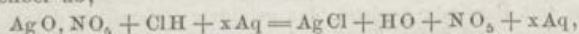
Die Preuss. Pharmakopöe giebt für die Gewinnung eines reinen Silbers keine Vorschrift und verlangt nur, dass das für pharmaceutische Zwecke Dienende frei von Wismuth und Blei (wohl auch frei von Kupfer) sei.

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;



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,



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 Zinnoxid 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

Sauerstoffgas, das es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgiebt. Das durch Eisen oder Zink aus Chlorsilber reducirte Silber ist pulverig und von dunkelashgrauer, matter Farbe, wird aber unter dem Polirstahl metallglänzend.

Das reine Silber wird als sog. Blattsilber, *Argentum foliatum*, zum Uebersilbern übel-schmeckender 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 . $\text{AgO} = 116,0$.

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 argantica*; 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 kohlen-sauren feuerbeständigen Alkalien einen hellbräunlichen oder weissen, im Ueberschuss unlöslichen, mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak einen hellbräunlichen, im Ueberschuss löslichen und mit Salzsäure oder löslichen Chlor-metallen 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*. $\text{AgO}, \text{NO}_3 = 170,0$.

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 Porzellengefäss 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 Porzellengefäss 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 Porzellengefäss 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 hinweist, 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 Glanzpapiers 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 $\frac{1}{12000}$ dem Trinkwasser für längere Seereisen beizumischen und dieses vor dem Verbrauch mit Kochsalz zu vermischen.

Schwefelsaures Silberoxyd. *Argentum oxydatum sulphuricum*. $\text{AgO}, \text{SO}_3 = 156,0$.

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 karmirothe 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 käsig-er 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 Silberhörnerz in glänzenden, durchscheinenden Würfeln und Oktaedern 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.

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 bläulich-grauen, geschmeidigen, schneidbaren Würfeln und Oktaedern, ferner mit Schwefelantimon im Sprödglasserz, mit Schwefelantimon und Schwefelarsen im Rothgiltigerz und mit anderen Schwefelmetallen in verschiedenen Erzen. — Selen Silber (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 Selen Silber 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 kristallinisch 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

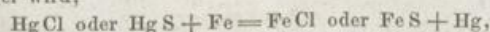
nur an wenigen Orten, aber dann meist in grösseren Massen und zwar theils gediegen, theils mit Schwefel, seltner mit Chlor und noch seltner mit Selen verbunden. Es wird durch Schlemmen und Destilliren oder, wenn es geschwefelt ist, durch Rösten für sich oder durch Erhitzen mit Kalk oder metallischem 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 Ueberspritzen 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 Quecksilber 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,



und überdestillirt. Hat sich das Quecksilber mit Oxyd oder Staub bedeckt, so wird es entweder durch Sämschleder gepresst oder durch eine Papierdente mit enger Oeffnung gegossen, wobei die Unreinigkeiten zurückbleiben.

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 werden 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 Oktaedern von 14,4 spec. Gewicht, wird durch Vertheilung mit Verlust des Glanzes schwarzgrau, ist bei $+4^{\circ}$ C. von 13,6 spec. Gewicht, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, siedet bei $+360^{\circ}$ 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 wässrige 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 Aufsammlen 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.

Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum . $\text{Hg}_2\text{O} = 208,0$.

Das Quecksilberoxydul wird rein durch anhaltendes Reiben von Quecksilberchlorür mit einer hinreichenden Menge kalter Kalilösung ($\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{KO} = \text{KCl} + \text{Hg}_2\text{O}$) 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 Salpétrigsäuregas 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 $+ 30^\circ \text{C}$. 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 zutropfen, 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 zerreiben 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 Quecksilberoxydulkristalle 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

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 ($3\text{Hg}_2\text{O} + \text{NH}_3, \text{NO}_5$) 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.

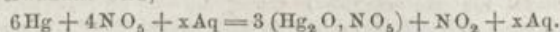
Salpetersaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum nitricum*. $\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5, \text{Aq} = 280,0$.

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 Salpetersäure verwandelt wird;



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 ($2\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5, \text{HO}$) 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 Mörsel zerreiben und darf die Lösung nicht durch Erwärmung zu beschleunigen suchen, wodurch sich Oxydsalz bilden würde.

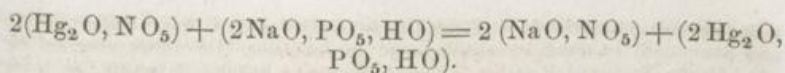
Bei der Prüfung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hat man daher nur seine Aufmerksamkeit auf basisches Oxydul- oder Oxydsalz zu richten und erkennt die Gegenwart des ersteren dadurch, dass die Lösung mit überschüssiger Kochsalzlösung nicht einen rein weissen, sondern grünlichgrauen Niederschlag giebt 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 benützt 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*. $2\text{Hg}_2\text{O}, \text{PO}_5, \text{HO} = 496,0$.

Dieses Salz wird durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit einer etwas sauer gemachten Lösung des phosphorsauren Natrons erhalten;

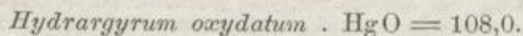


Nach dem Auswaschen stellt es ein weisses, nicht in Wasser und Weingeist, aber in Salpetersäure lösliches Pulver dar, welches jetzt nur noch selten als innerliches Heilmittel verwendet wird.

Chromsaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum chromicum*. $\text{Hg}_2\text{O}, \text{CrO}_3 = 258,5$.

Wird ebenfalls durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit chromsaurem Kali erhalten, ist pomeranzen gelb, nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure löslich und wird theils zur Darstellung von Chromoxyd, theils unter dem Namen Chromroth als Malerfarbe benutzt.

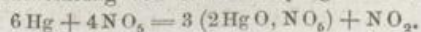
Quecksilberoxyd.



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 furerst 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;



Bei der Erhitzung des basischen salpetersauren Quecksilberoxydes wird die

Salpetersäure ausgetrieben und zerfällt in Stickstoffoxyd oder Salpetersäure 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.

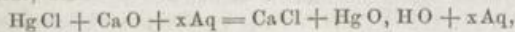
Die bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydes ausgetriebene Salpetersäure kann recht gut zur Oxydation anderer Quecksilberquantitäten verwendet werden und bei der Fabrikation des Quecksilberoxydes im Grossen benutzt man sie dadurch, dass man zu dem eingedampften und zerriebenen salpetersauren 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 Salpetersäure.

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 zinnberroth 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 Quecksilberoxyd 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



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-

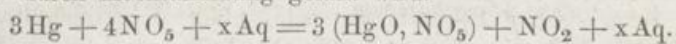
gegen enthält über $\frac{1}{4}$ des verwendeten Quecksilberchlorides unzersetzt oder als Absatz ein Quecksilberoxychlorid. Dieses nur äusserlich dienende Heilmittel wird bei der Verordnung jedesmal in der verschriebenen Quantität angefertigt, weil es wegen des schnellen Absetzens des Quecksilberoxydhydrates 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*. $\text{HgO}, \text{NO}_5 = 162,0$.

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.



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.

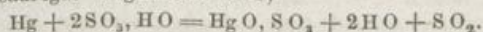
Diese Lösung wird sowohl für sich als Heilmittel, als auch zur Bereitung von *Unguentum Hydrargyri citrinum* und anderen Quecksilberpräparaten benutzt und durch Kochsalzlösung auf Quecksilberoxydulsalz und durch salpetersaures Silberoxyd auf Quecksilberchlorid geprüft.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum sulphuricum*. $\text{HgO}, \text{SO}_3 = 148,0$.

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;



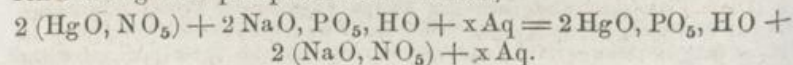
Man kann mit der Gewinnung dieses Salzes recht zweckmässig die Gewinnung von gasförmiger oder wässriger Schwefligsäure verbinden, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber in einem Kolben oder einer Retorte mit passend gebogener Gasleitungsröhre unternimmt und sonst wie für Schwefligsäure (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 ($3\text{HgO}, \text{SO}_3$), 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*. $2\text{HgO}, \text{PO}_5, \text{HO} = 296,0$.

Man erhält das phosphorsaure Quecksilberoxyd durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit einer etwas sauren Lösung von phosphorsaurem Natron,



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*. $\text{HgO}, \text{CrO}_3 = 158,5$.

Dieses Salz wird wie phosphorsaures Quecksilberoxyd durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydes mit chromsaurem

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. $\text{HgCl} = 135,5$.

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 $\frac{1}{3}$ 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 Retortenhöhle 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 verflücht-

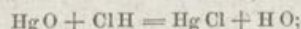
tigt wird, der Sauerstoff aber an das Natrium tritt und Natron entsteht, das sich mit der Schwefelsäure verbindet;



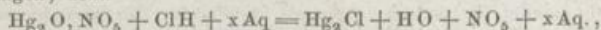
Dass dabei im Anfang Wasser und Salzsäure auftritt, ist abhängig von einem geringen Rückhalt von Schwefelsäure in dem Quecksilbersalz, die auf das überschüssig zugesetzte Kochsalz zerlegend wirkt (vergleiche Salzsäure S. 261).

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 zerbrechen werden muss, sondern auch die Retorte, in welcher das schwefelsaure Salz gebildet wird, nicht selten bei der Herausnahme desselben zerbrochen wird. Es ist deshalb 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



im ersteren Fall hingegen wird fürerst durch das Chlor der Salzsäure Quecksilberchlorür unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Salpetersäure niedergeschlagen, denn



das Quecksilberchlorür aber durch das beim Vermischen mit frischer Salzsäure wegen der vorhandenen freien Salpetersäure abgeschiedene Chlor in Quecksilberchlorid verwandelt;



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 wässrigen 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,

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 (weshalb 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. $\text{Hg}_2\text{Cl} = 235,5$.

Das Quecksilberchlorür findet sich natürlich als Quecksilberbornerz 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 $\frac{1}{3}$ 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, weshalb 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 höchst 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 trockenem 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 Oktaedern krystallisirt;

das durch Sublimation dargestellte bildet durchschimmernde oder hornartige (deshalb 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).

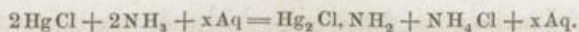
Quecksilberchlorür-Amid.

Chloruretum Hydrargyri amidatum . $\text{Hg}_2\text{Cl, NH}_2 = 251,5$.

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.

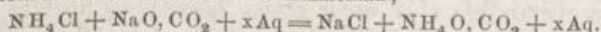
Nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe stellt man dieses Präparat dadurch dar, dass man acht Unzen Quecksilberchlorides in zwölf (nach der ersteren Pharmakopöe in vierzehn) Pfund warmen destillirten Wassers löst und in die filtrirte Lösung nach dem Erkalten unter Umrühren ein Pfund oder so viel 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 $\frac{1}{3}$ 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;



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;



Das kohlensaure Ammoniak wirkt nun auf das Quecksilberchlorid genau wie das reine Ammoniak, nur dass dabei seine Kohlensäure abgeschieden wird und deshalb 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 wässrigen 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 $\text{Hg}_2\text{Cl, NH}_2 + \text{KO, HO} = 2\text{HgO} + \text{KCl} + \text{NH}_3$ 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 $\frac{1}{4}$ Bromkalium und das Bromür aus Quecksilber mit $\frac{1}{5}$ 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 . $\text{Hg}_2\text{I} = 327,0$.

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 vorzüglichsten Arbeit erzeugt sich etwas Quecksilberiodid, das nach Vorschrift dem Iodür beigemischt 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.

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.

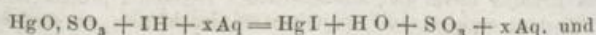
Man stellt das Quecksilberiodid nach den gleichlautenden Vorschriften der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe auf folgende Weise dar. Eine Unze Quecksilberchlorides wird in achtzehn (nach der Oestreich. Pharmakopöe in sechszehn) Unzen warmen destillirten Wassers gelöst und das Filtrat mit einer filtrirten Lösung von zehn Drachmen Iodkaliums in vier Unzen destillirten Wassers vermischet, 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:



Es hat die Gewinnung dieses Präparates fast gar keine Schwierigkeiten; man hat nur darauf zu sehen, dass die Lösungen kalt mit einander vermischet 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 abgetropfelt 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;



Diese Methoden sind aber wegen der vorhergehenden Darstellung von Iodwasserstoffsäure kostspieliger als die übrigen.

Die Prüfung des Quecksilberiodides ergibt 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 Kattendruckerei 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. $\text{HgS} = 116,0$.

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-

feinen, 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 Töden 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 trockenem 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 $6\frac{1}{3}$ 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 $+ 45^{\circ}$ 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 Aetzkalklösung 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 Köchen 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 gemahlten 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

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-

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 trockenem 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 Marsl'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 Wismuthoxyhydrates 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 Oktaedern und

Würfeln krystallisirbar, von 9,799, nach anderen Angaben von 9,83 spec. Gewicht, sehr spröde und leicht pulverisirbar, schmilzt bei $+ 264^{\circ}$ 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 . $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 238,0$.

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,

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 kohlen-sauren 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 . $\text{Bi}_2 \text{O}_3, 3 \text{NO}_5, 9 \text{HO} = 481,0$.

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 . $\text{Bi}_2 \text{O}_3, 3 \text{NO}_5 + \text{Bi}_2 \text{O}_3, 6 \text{HO} = 682,0$.

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.

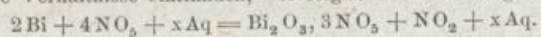
Nach der Oestreich. Pharmakopöe verfährt man auf folgende Weise: Ein Pfund gepulverten Wismuthes mit einer Unze gereinigten Salpeters vermischt wird in einem Tiegel eine Viertelstunde lang bei gelindem Feuer geschmolzen und dann in Wasser ausgegossen und das Metall von der Schlacke getrennt. Von dem 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 abgossene 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 sechzehn Unzen gepulverten Wismuthes mit zwei Unzen gereinigten kohlen-sauren 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 allmählig in einem Kolben, welcher sechs Unzen Salpetersäure enthält, gebracht und man

fügt dann noch so viel dieser Säure zu, dass das Wismuth unter Mithilfe 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 Hilfe 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 Arsensäure 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.

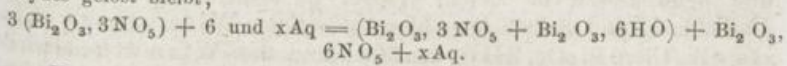
Der Vorgang der Lösung des Wismuthes in Salpetersäure ist dem anderer Metalle analog, nur dass hier wegen der Sauerstoffantheile im entstehenden Oxyd andere Verhältnisse stattfinden, wie folgende Formel zeigt:



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 deshalb 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 $\frac{3}{4}$ der sauren Flüssigkeit abzugießen und durch eine gleiche Quantität Wassers von $+50^\circ\text{C}$. zu ersetzen, das Ganze öfters umzurühren, dann der Ruhe zu überlassen, 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 kohlen-saures 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 $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Wismuthoxydes gelöst bleibt;



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 kohlen-sauren 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. Kohlen-saure und schwefelsaure Salze, so wie Chlor-metalle 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 (weshalb 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 ($15[\text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_3] + 4\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5$) 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),

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 ($\text{Bi}_2\text{Cl}_3, 2\text{Bi}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) 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 $\frac{1}{4}$ 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 $\frac{1}{12}$ Wismuth grünlichgelb; Platinwismuth mit $\frac{2}{3}$ 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 $\frac{2}{3}$ 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 zerleinerte Bleierz bei einer nicht die Kirschrothglühhitze übersteigenden Temperatur geröstet, wobei der Schwefel theils verflücht-

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 furerst 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 Oktaedern 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 $+ 325^{\circ}$ 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 sammet-schwarzes 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. Pharmacopöe aufgeführt ist) genannt wird, kommt stets als Hüttenproduct in den Handel und in Anwendung und die genannte, so wie die Oestreich. Pharmacopöe 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 kiesel-saures Bleioxyd, selbst auch Antimonoxyd und durch Liegen an der Luft Kohlensäure. Nur wenn bei dem Abtreiben des Silbers die sich bildende Oxydecke 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 Oxydecke 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 stämmliche Oxyd nochmals calcinirt, aus dem Ofen zieht, auf der Hüttensohle ausgebreitet mit Wasser besprengt, nass zwischen Mülsteinen zerreibt und durch Schlemmen von dem Metall befreit.

Im Kleinen kann man rasch reines Bleioxyd darstellen, wenn man in einem offenen Porzellantiegel kohlen-saures, salpetersaures oder oxalsaures Bleioxyd

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 kohlen-saurem 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 gefüllten 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 ($3\text{PbO}, \text{HO}$) sich aus der mit Ammoniak vermischten Lösung des essig-sauren Bleioxydes unter gewissen Umständen in farblosen Oktaëdern ausscheidet, das zweite ($2\text{PbO}, \text{HO}$) 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*. $\text{PbO}, \text{NO}_5 = 165,5$.

Bildet sich beim Lösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure und krystallisirt in Oktaedern und Tetraedern, 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*. $\text{PbO}, \text{CO}_2 = 133,5$.

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 essigsäures Bleioxyd 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 hydrocarbonicum*.

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 $\frac{1}{4}$ 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 Kärnten 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 Kremsersweiss in den Handel.

In England erzeugt man auch Bleiweiss durch die Einwirkung feuchter und kohlenstoffhaltiger atmosphärischer Luft auf fein zertheiltes Blei, während man an anderen Orten ein Gemenge von fein zerriebener Bleiglätte mit 1% essigsauerm 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.

Schwefelsaures Bleioxyd. *Plumbum oxydatum sulphuricum*. $\text{PbO}, \text{SO}_3 = 151,5$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Vitriolbleierz in farblosen, stark glänzenden Oktaëdern, auch mit kohlen-saurem Bleioxyd als Lanarkit ($\text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{PbO}, \text{CO}_2$) und Leadhillit ($\text{PbO}, \text{SO}_3 + 3\text{PbO}, \text{CO}_2$) 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 trockenem 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 ($2\text{PbO}, \text{CrO}_3$) 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. $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 342,5$.

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 $\frac{1}{3}$ der Oberfläche als unreinem Blei befreit worden ist, durch Oxydation auf gewöhnliche Weise, Schlemmen des gebildeten und mit Wasser gemahlten 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 beigemengtem 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 ($\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} + \text{PbO}_2$) betrachtet werden kann.

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 . $\text{PbO}_2 = 119,5$.

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 Chlormetalle auf ein Bleisalz entsteht und sich natürlich als Cotunnit findet. Es ist pulverig krystallinisch oder in seidenglänzenden, sechsseitigen Säulen krystallisirt, weiss, unter dem Glühpunkt schmelzbar, erstarrt zu einer durchscheinenden, hornähnlichen Masse (weshalb 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 ($\text{PbCl} + \text{PbO}, \text{CO}_2$) und mit arsenisaurem Bleioxyd ($3 [\text{AsO}_5, 3 \text{PbO}] + \text{PbCl}$) 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 ($\text{PbCl}, 7 \text{PbO}$), durch Glühen von Mennige mit $\frac{1}{11}$ Salmiak, und Turner's Patentgelb, durch Digestion der Bleiglätte mit Kochsalz, Auswaschen und Glühen erhalten, solche Oxychloride sind.

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.

Bleiodid (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, Oktaedern 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 Schwefelsäure, schwefelsaures Bleioxyd und Bleisulphid (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 ($6\text{PbSe}, \text{CoSe}_2$), 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 $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{4}$ 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 Calain der Chinesen, woraus diese die Metallfolien zur Ausfütterung der Theebüchsen verfertigen; das Orgelpfeifenmetall ist Zinn mit wenig Blei, das Fahluner Diamantenmetall Zinn mit $\frac{2}{5}$ Blei; das Metall der gewöhnlichen Zinngeräthe enthält $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Blei. Goldblei ist sehr spröde, bei $\frac{1}{12}$ Blei wie Glas, und bei nahe $\frac{1}{2000}$ 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 kohlen-sauren 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 eingeschmolzen 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. Pharmakopöe 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 kohlen-saures 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

spec. Gewicht, zerspringt bei gewöhnlicher Temperatur durch den Hammerschlag, wird dagegen bei $+ 120$ bis 150° C. dehn- und streckbar und bei $+ 200^{\circ}$ wieder pulverisierbar, schmilzt über $+ 400^{\circ}$ 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 Metallegirungen. 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 elektronegativer 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 $+ 500^{\circ}$ 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.

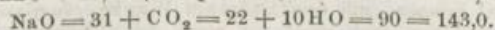
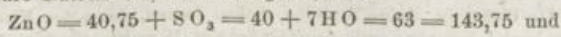
Was den Vorgang bei der Bereitung des Zinkoxydes betrifft, so ist zu bemerken, dass sich künstlich kein neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern nur eine Verbindung von diesem mit Zinkoxydhydrat erzeugen lässt, diese aber durch Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Natron mit der von Zinksalz als ein unlösliches Pulver entsteht und also seine Bildung auf die angegebene Weise mit der Entwicklung von Kohlensäure verbunden ist, denn

$$5 \text{ZnO}, \text{SO}_3 + 5 \text{NaO}, \text{CO}_2 + x \text{Aq} = (2 [\text{ZnO}, \text{CO}_2] + 3 [\text{ZnO}, \text{HO}] + 5 \text{NaO}, \text{SO}_3 + 3 \text{CO}_2.$$

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 Zinkoxyd 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-

lich ist. Dieses ist bei den Vorschriften der Pharmakopöe berücksichtigt worden, indem die Oestreich. Pharmakopöe drei, die Preuss. Pharmakopöe sogar sechs Unzen kohlen-saures Natron mehr vorschreibt als zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxydes, welches fast genau dasselbe Mischungsgewicht wie das kohlen-saure Natron hat, nothwendig ist, denn



Endlich ist noch für die Fällung des kohlen-sauren 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 kohlen-saure 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 trockenem 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 trockenem 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 trockenem 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 kohlen-saure 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 brechennerregend. Die wässerigen Lösungen reagiren sauer und geben mit Schwefelwasserstoff einen weissen, mit ätzenden Alkalien und kohlen-saurem Ammoniak einen weissen, im Ueberschuss löslichen, mit kohlen-saurem 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 Reservege für Hellblau.

Kohlen-saures Zinkoxyd. *Zincum oxydatum carbonicum*. $\text{ZnO, CO}_2 = 62,7$.

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 kohlen-saurem Ammoniak erzeugen, verliert aber schon beim Eintrocknen Kohlen-säure und geht in kohlen-saures Zinkoxydhydrat ($2 [\text{ZnO, CO}_2] + 3 [\text{ZnO, HO}]$) über, welches immer entsteht, wenn eine kohlen-saure Natronlösung mit

einer Zinksalzlösung gefällt wird; es stellt ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Natürlich findet sich ein mehr basisches kohlen-saures Zinkoxydhydrat als Zinkblüthe ($4\text{ZnO} + 2\text{CO}_2 + 3\text{HO}$) und ein neutrales Salz mit kohlen-saurem Bleioxyd verbunden als Zinkbleispath ($6[\text{PbO}, \text{CO}_2], \text{ZnO}, \text{CO}_2$).

Das kohlen-saure 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*. $\text{ZnO}, \text{SO}_3, 7\text{HO} = 143,75$.

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 kohlen-sauren 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 kohlen-sauren 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
arbeiten
dampf
E
ser ze
und in

D
werden
Metall
sigkeit
in dies
chlorid
wärme
Theile
als Eis
säure z
das Di
Zinkox
durch
digerir
schwef
eine Sp
ten, rü
um, w
det, di
und die
und die
ist es,
oxyd a
durch
das sch

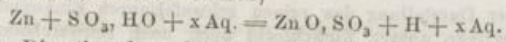
Im
d. h. i
Wasser
und sie
rührung
Eindam
2 bis 3
grossen
von de
einer h
bestehen
zum Er

De
von Ka
ckelox
erde,
zweckm
längere
mium a
rem Zin

Döb

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;



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 kohlen saurem Zinkoxydhydrat, das durch Fällung eines kleinen Theiles der Zinklösung mit kohlen saurer 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 kohlen saurem Zinkoxydhydrat gebildete basische schwefelsaure Zinkoxyd wieder in neutrales schwefelsaures Zinkoxyd zu verwandeln. Das durch das Einleiten von Chlor in die mit dem kohlen sauren 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 betröpfelt, 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 Sickers durch diese ihr Wasser zur Lösung des Zinkchlorides abgibt 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 kohlen saurem 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 $+ 30^{\circ}$ 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 Firnisbereitung, 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 Galmey ($2[\text{SiO}_2, 3\text{ZnO}], 3\text{HO}$), 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.

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 . $ZnCl = 68,0$.

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, kohlen-sauren 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 kohlen-saure 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 Oktaedern, 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 geschnitten. Auch dient es als Reserve 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 Oktaedern.

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 Dodekaedern 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 Arsenszinn 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 $ZnSn$, erst bei $+204^{\circ}$ erstarrt und das unechte Blattsilber darstellt. Platinzink ist spröde und leicht schmelzbar und hinterlässt das Platin beim Uebergiessen mit wässriger Schwefelsäure als Platinmohr (grosse Platinerzstücke werden vor der Lösung mit Zink zusammengeschnitten und die Legirung alsdann mit Schwefelsäure extrahirt, wor-

auf das Platin leicht in Königswasser löslich ist). Zinkamalgame ist krystallisirbar und dient bei $\frac{1}{13}$ Zink zur falschen Kupfervergoldung, indem man das Kupfer mit dem Amalgam, Weinstein und Salzsäure kocht. Zinkzinamalgame 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 $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver vermennt in irdenen Retorten erhitzt und den beim schwachen Rothglühen auftretenden Metaldampf 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 vermennt 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 kohlen-saures 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 löslich, 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* . $\text{CdO}, \text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O} = 140,0$.

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 Kadmiumsalses 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 . $\text{Cu} = 31,75$ 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.

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. Dünstein 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 abgessaigert 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 kohlen-saurem 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 ($\text{CuO}, \text{C}_2\text{O}_3 = \text{Cu} + 2\text{CO}_2$).

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 Oktaedern 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-

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 verzinkt 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.

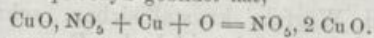
Das Kupfer ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich an der Luft; wird es jedoch erhitzt, so bedeckt es sich langsam mit einer schwarzen Kruste von Kupferoxyd (CuO), das beim Erhitzen des Kupfers vor dem Knallgasgebläse unter blendend grüner Lichtentwicklung entsteht; unter gewissen Umständen bildet 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 ($\text{CuO}_3?$), welche schön roth gefärbt, aber an der Luft sich bald zersetzende Salze bildet.

Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum . $\text{CuO} = 39,75$.

Das Kupferoxyd findet sich angeflogen auf Kupfererzen als Kupferschwarze 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;



Dieses wird in einem Tiegel oder in einer Retorte mit Vorlage (und Wasser zur Verdichtung des Salpetersäuregases) 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 kohlen saurem 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, brechen erregender und giftiger Wirkung. Die Lösungen geben mit ätzenden und kohlen sauren Alkalien einen blassbläulichen, hellbläulichgrünen oder hellgrünlichblauen, in reinem und kohlen saurem 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 Bronzirtflüssigkeit, bei der Siderographie, zum Bruniren von Eisen u. s. w. benutzt.

Kohlen saures Kupferoxyd.

Ist im neutralen Zustand für sich unbekannt, findet sich aber mit Kupferoxydhydrat als Lasurerz ($2[\text{CuO}, \text{CO}_2], \text{CuO}, \text{HO}$) in lasurblauen, halbdurch-

sichtigen bis undurchsichtigen, schiefen rhomboidalen Säulen oder traubigen, nierenförmigen, derben und erdigen Massen, mit schwefelsaurem und kohlen-saurem Bleioxyd als Caledonit ($2 [\text{PbO}, \text{CO}_2] + 3 [\text{PbO}, \text{SO}_3] + \text{CuO}, \text{CO}_2$) und mit Kupferoxyd- und Zinkoxydhydrat und kohlen-saurem Zinkoxyd als Aurichalcit, im basischen Zustand als Mysorin ($\text{CO}_2, 2 \text{CuO}$) und als Malachit ($\text{CO}_2, 2 \text{CuO}, \text{HO}$) in grünen, blättrigen, faserigen, derben und erdigen Massen.

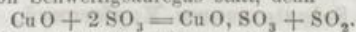
Das natürliche, kohlen-saure Kupferoxydhydrat wird zuweilen als Bergblau, das künstlich erzeugte als Bremerblau, das natürliche basische kohlen-saure Kupferoxyd zu Zierrathen geschliffen und gemahlen als Berggrün, oder künstlich erzeugt als Mineralgrün, Bremergrün oder Braunschweigergrün zu Farben benutzt; das Lasurerz und der Malachit dienen auch zur Kupfergewinnung.

Schwefelsaures Kupferoxyd. *Cuprum oxydatum sulphuricum*. $\text{CuO}, \text{SO}_3, 5 \text{HO} = 122,75$.

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



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 Verfahrensweisen 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-

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 Weissieden 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 $+40^{\circ}$ C. $\frac{1}{5}$, aber erst bei 200° 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-

oxyd zu basischen Salzen aufnehmen, und findet sich als basisches Salz im Brochantit ($\text{SO}_3, 3 \text{CuO}, 3 \text{HO}$) und einem anderen Mineral ($\text{SO}_3, 4 \text{CuO}, 4 \text{HO}$) 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 $\frac{1}{40000}$ 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 betröpft, nach einiger Zeit braunroth erscheint oder einen derartigen Farbestich erhält. Auch schützt er den Samenweizen gegen den in der Blüthe hervortretenden Brand.

Kieselsaures Kupferoxyd.

Findet sich natürlich als Dioptas ($3 \text{CuO}, 2 \text{SiO}_2, 3 \text{HO}$) und als Kieselmalachit ($3 \text{CuO}, 2 \text{SiO}_2, 6$ und 12HO) in spangrünem, derben, nierenförmigen, traubigen und erdigen Massen.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Findet sich im basischen und gewässerten Zustand als Libethenit ($\text{PO}_5, 4 \text{CuO}, 2 \text{HO}$), als Ehlit ($\text{PO}_5, 4 \text{CuO}, 2 \text{HO}$), als Phosphorochalcit ($\text{PO}_5, 5 \text{CuO}, 5 \text{HO}$), als Trombolith ($2 \text{PO}_5, 3 \text{CuO}, 6 \text{HO}$) und als ein unbenanntes Mineral ($\text{PO}_5, 6 \text{CuO}, 3 \text{HO}$).

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 ($\text{AsO}_5, 5 \text{CuO}, 2 \text{HO}$), als Condurrit ($\text{AsO}_5, 6 \text{CuO}, 4 \text{HO}$), als Kupferglimmer ($\text{AsO}_5, 8 \text{CuO}, 12 \text{HO}$) und als Linsenerz ($\text{PO}_5, 10 \text{CuO}, 30 \text{HO}$) und als Euchroit mit Kupferoxydhydrat, als Olivenit mit phosphorsaurem Kupferoxyd und als Kupferschaum mit kohlsaurem Kalk.

Chromsaures Kupferoxyd.

Ist im basischen Zustand schön grün und als Farbmaterial vorgeschlagen worden.

Kupferoxydul.*Cuprum oxydulatum* . $\text{Cu}_2\text{O} = 73,5$.

Das Kupferoxydul findet sich natürlich als Rothkupfererz und bildet sich beim schwachen Glühen von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. fein zertheilten Kupfers in einem bedeckten Tiegel, als Hydrat bei der Zersetzung des Kupferchlorürs durch kohlen-saures 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, dunkel-cochenillrothe, ein carminrothes Pulver gebende Krystalle, und als Hydrat ein pomeranzengelbes, an der Luft bald in Oxyd über-gehendes 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 ($\text{Cu}_2 \text{Cl}$) verwandelt.

Kupferchlorid.*Chloretum Cupri* . $\text{Cu Cl} = 67,25$.

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 , 3CuO , 3HO) in smaragdgrünen Oktaedern und nadelförmigen Krystallen, auch in derben Massen vorkommt, und verbindet sich mit Chlorammonium zu einem Doppelsalze.

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 theatrale 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 $+200^\circ\text{C}$., ist gelbbraun und in rothbraunen Tetraedern 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; $\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{ClH} + \text{O} = 2\text{CuCl} + \text{HO}$.

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 Kupferiodüres, 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 Oktaedern 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 Dodekaedern krystallisirt, mit Schwefelwismuth als Kupferwismuthherz ($\text{Bi}_2\text{S}_3, 3\text{Cu}_2\text{S}$), mit Schwefelwismuth und Schwefelblei als Nadelherz ($\text{Bi}_2\text{S}_3, 3\text{Cu}_2\text{S} + 2[\text{Bi}_2\text{S}_3, 3\text{PbS}]$), mit Schwefelarsen und Schwefelantimon als Polybasit, mit Schwefelarsen und Schwefel-eisen als Tennantit, und mit Schwefelzinn als Zinnkies ($\text{Cu}_2\text{S}, \text{SnS}$), 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_3P 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. Antimontkupfer 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 $\frac{1}{3}$ 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 $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$, letzterer bei

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 Bristolers 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 deshalb 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_2O_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 trockenem 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 Kobaltoxydulsalzen ist zu erwähnen: Das salpetersaure Kobaltoxydul, da es als Reagens für Magnesia-, Thonerde- und Zinksalze auf trockenem 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 ($\text{SO}_4, 3\text{CoO}, 8\text{HO}$) in fleischrothen, glanzlosen Massen oder als Ueberzug vorkommt; das kiesel-saure 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. Arsenigsaurer 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 Oktaedern und Cubooktaedern 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 Oktaedern von 6,78 spec. Gewicht, mit Kobalt-supersulphid als Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($\text{CoAs}, \text{CoS}_2$) in silberweissen, etwas röthlichen, lebhaft metallglänzenden Pentagonal-dodekaedern von 6,23 — 6,44 spec. Gewicht, ferner mit Arseneisen u. s. w. im Speiskobalt, der wie die übrigen Erze auf Smalte, Arsen und Arsensäure, 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 kohlen-saurem 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 ($\text{NiO}, \text{C}_2\text{O}_3 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2$) 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 kohlen-sauren feuerbeständigen Alkalien einen permanenten apfelgrünen, mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak einen grünen, im Ueberschuss mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag.

Das arsensaure Nickeloxydul findet sich im basischen Zustand als Nickelocker ($\text{AsO}_3 \cdot 3\text{NiO}, 8\text{H}_2\text{O}$) 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 Nickeloxysalze, *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 Krystalschuppen, 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 ($\text{Ni}_2\text{S}_3, \text{BiS}$) als Nickelwismuthglanz in silberweissen Oktaedern, 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_2As) mit Spuren von Kobalt, Kupfer, Eisen und Schwefel in hell speisgelben Krystallen, als krystallisirte Kobaltspeise (Ni_2As) zuweilen in Smaltheöfen in stark glänzenden, hell tombackfarbigen Krystallen, als Kupferrnickel rein (Ni_2As) in licht kupferrothen, doppelt sechseckigen 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-sechseckigen Pyramiden oder sechseckigen Tafeln, als Nickelspiessglanzerz ($\text{NiSb}, \text{NiS}_2$) in blei- bis stahlgrauen regelmässigen Oktaedern und als eine Art des Kupferrnickels ($\text{Ni}_2\text{Sb}, 11 \text{Ni}_2\text{As}$ und $\text{Ni}_2\text{Sb}, 2 \text{Ni}_2\text{As}$) 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 Kupferrnickel, zu erwähnen; ersteres ist sehr spröde und von unansehnlicher Farbe, letzteres aber selbst bei $\frac{3}{5}$ Kupfer silberweiss und sehr dehnbar und behält diese Eigenschaften bei der Verschmelzung mit ersterem. Das Zinkkupferrnickel 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 zwölflothiges 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 Spiegel-eisen, 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, Aluminium, 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 alcoholisata 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 Guss-eisen 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 muschelrig-krystallinisch, von 7,84 spec. Gewicht, und äusserst strengflüssig, aber leicht schweisbar. 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 schweisbar, überhaupt das beste Eisen. In Beziehung auf das Verhalten beim Schweissen unterscheidet man: Rothbrüchiges Eisen, welches zwar bei der gehörigen Hitze gut schweisbar 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 schweisbar, und enthält etwas Phosphor oder Zinn, Arsen, Antimon oder Chrom. Faulbrüchiges Eisen ist durch einen Gehalt von Kiesel hart und mürbe. Hämmerbares Eisen enthält Calcium und ist unschweisbar. Die Hämmerbarkeit und das Schweissen des Eisens wird durch etwas (bis zu $\frac{1}{2}\%$) Kohlentoff 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

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 losspringt, 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 gegläht 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 . $\text{FeO} = 36,0$.

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 deshalb 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 tinnenartigen Geschmaek, 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 (weshalb 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 kohlsauren Alkalien einen weissen, allmählig graugrün und zuletzt bräunlichgelb werdenden, mit gelbem Blutlaugensalz einen weissen, allmählig 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*. $\text{FeO}, \text{CO}_2 = 58,0$.

Dieses Salz findet sich natürlich als Spatheisenstein oder Eisenspath (gewöhnlich mit kohlsauren 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 kohlen-saurem Alkali erhalten, oxydirt sich aber leicht höher an der Luft unter Verlust von Kohlensäure und Bildung von Eisenoxyd-hydrat.

Die Darstellung eines trocknen kohlen-sauren Eisenoxyduls im reinen Zu-stand ist fast unmöglich, weil der Zutritt der atmosphärischen Luft und da-durch die Oxydation kaum verhindert werden kann. Man hat desshalb zur Verwendung dieses Präparates als Heilmittel die Einhüllung desselben in Ho-nig oder Zucker vorgeschrieben und verfährt dabei nach der Oestreich. Phar-makopöe, die ein solches Präparat als *Ferrum carbonicum saccharatum* auf-genommen hat, auf folgende Weise: Ein Pfund krystallisirten kohlen-sauren 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 ausge-waschen, dann zwischen Leinwand eingeschlagen, stark ausgepresst und der Pressrückstand mit seinem gleichem Gewicht weissen Zucker-pulvers innigst vermengt, bei gelinder Wärme ausgetrocknet und in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt.

Bei der Vermischung von kohlen-saurem Natron mit schwefelsaurem Eisen-oxydul in Wasser findet ein Austausch der Bestandtheile statt; die Kohlensäure tritt an das Eisenoxydul, die Schwefelsäure an das Natron und es entstehen koh-lensaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron;



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 Oxy-diren verhindert werde. Wir können aber desshalb dieses Verfahren nicht em-pfehlen, weil durch das umhüllende kohlen-saure Eisenoxydul die vollständige Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls verhindert, ja fast unmöglich gemacht wird. Wenn man hingegen sowohl das kohlen-saure Natron in einer größe-ron, als auch das schwefelsaure Eisenoxydul in der hinreichenden Menge sie-denden 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 koh-lensaure 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 mer-kliche höhere Oxydation und Färbung eintritt, wenn man nur von der überste-henden Flüssigkeit so viel abgiesst, dass der Niederschlag bedeckt bleibt und das Auswaschwasser durch gehöriges Auskochen vollständig von atmosphäri-scher Luft befreit hat. Es kann so das Auswaschen sehr schnell vorgenom-men 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 kohlen-saurem Natron und Eisensalz ge-

bildeten kohlensauren Eisenoxydul 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.

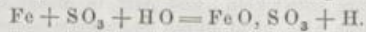
Schwefelsaures Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum sulphuricum*. $\text{FeO}, \text{SO}_3, 7\text{HQ} = 139,0$

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 dem 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 Oestreich. Pharmakopöe übereinstimmende Vorschrift aufgeführt: Zwei Pfund roher oder englischer Schwefelsäure vermischt man in einem gläsernen Kolben (unter den gehörigen Vorsichtsregeln) 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:



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 auszusecheiden. 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 ($\text{FeO}, \text{SO}_3, 4\text{HO}$); 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.

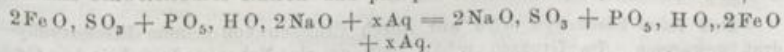
Findet sich häufig als Mineral, aber nur im basischen Zustand, wie als Fayalit ($\text{SiO}_3, 3\text{FeO}$), als Chlorophäit ($\text{SiO}_3, 2\text{FeO}$) und gewässert als Sideroschilolith ($\text{SiO}_3, 6\text{FeO}, 2\text{HO}$), ferner als Knebelit, Krokodolith, Stilpnomelan und Karpholit mit anderen meist basischen Silicaten und als Pyrosomalith mit Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat und kieselsaurem Manganoxydul.

Phosphorsaures Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum phosphoricum*. $2\text{FeO}, \text{HO}, \text{PO}_5 (?) = 152,0$.

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;



Als bald tritt aber auch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ein, so dass ein basisches Eisenoxydsalz gebildet wird, das sich durch die

blaue Färbung des Präparates kundgibt. Zweckmässiger wäre es, wie beim kohlen-sauren 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 Blau-eisenerz oder Vivianit ($\text{PO}_3, 3\text{FeO}, 6\text{HO}$), als Mullicit ($\text{PO}_3, 3\text{FeO}, 8\text{HO}$)¹ und als Anglarit ($\text{PO}_3, 4\text{FeO}, 4\text{HO}$), 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 Oktaedern 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 . $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80,0$.

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 Englischroth² 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 Oktaedern, als Eisenglanz oder Eisenglimmer in eisenschwarzen oder stahlgrauen, stark metallglänzenden Rhomboedern 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 (Eisenschäum und Rotheisenocker) von 4,7 spec. Gew., und als Thoneisenstein mit thonigen Fossilien und kohlen-saurem 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 kohlen-saures Eisenoxydul gebildet und aus Eisenoxydsalzen durch reine und kohlen-saure 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 kohlen-saures Eisen, braunes Eisenoxyd, eröffnender Eisensafran, dasjenige Eisenoxydhydrat aufgenommen, welches sich bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf kohlen-saures 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 geringsten 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 Umbüllung 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 vorrätzig 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 vorrätzig 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 Wasserersetzung nebst Wasserstoff zu Salmiak anzieht und der freigewordene Sauerstoff an das Eisen tritt, das im Moment seiner Bildung aus dem vorhandenen Wasser Hydratwasser aufnimmt.



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 Afterskrystallen und von muscheligen, feinkörnigem Bruch (Brauneisenerz), als Gelbeisenstein in faserigen, derben Massen, als gelber Ocker in erdigen, mehr oder weniger rothgelben Massen, als Raseneisenstein, Sumpferz oder Wiesenerz, mit kohlen-saurem 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 (Bohnen-erz) 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 Lösseimern 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 Eisenoxydsalze, und geben in ihren wässrigen Lösungen mit Schwefelammonium einen schwarzen, mit reinen und kohlen-sauren Alkalien einen gelbbraunen, mit Blutlaugensalz einen tiefblauen, und mit Gallustinktur einen blauschwarzen Niederschlag, und mit Schwefelcyankalium eine tief blutrothe Färbung, aber nicht wie die Oxydsalze 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 kohlen-sauren Alkalien, wenn Eisenoxydsalze mit doppeltkohlen-saurem Alkali im Ueberschuss vermischt oder Eisenoxydhydrat damit digerirt wird. Die *Tinctura Martis alcalisata Stahlii*, erhalten durch Fällung des salpetersauren Eisenoxyds mit kohlen-saurem Kali, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, enthält eine derartige Verbindung.

Schwefelsaures Eisenoxyd. *Ferrum oxydatum sulphuricum*. $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3, 9\text{HO} = 281,0$.

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 wässrige Lösung auch in Weingeist, und bildet mit den schwefelsauren Alkalien alauartige Doppelsalze.

Es findet sich mit obigem Wassergehalt natürlich als Coquimbit, als basisches Salz ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$) bei der Calcination des Eisenvitriols an der Luft ($2\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$), und mit Eisenoxydhydrat als Apatelit ($2[\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3] + 2[\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}]$), ferner in rothen Krystallen in den Kupfergruben von Fahlun, als noch basischeres Salz ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$), das auch neben neutralem Salz beim Stehen einer Eisenvitriollösung an der Luft entsteht, mit schwefelsaurem Kali oder Natron verbunden als Gelbeisenerz ($4[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3] + \text{KO}[\text{NaO}], \text{SO}_3 + 9\text{HO}$) und endlich noch mehr entsäuert, aber gewässert, als Vitriolocker ($\text{SO}_3, 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HO}$).

Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd dient zur Darstellung des Oxydes und seines Hydrates, des essigsäuren Eisenoxydes (durch Zersetzung mit

essigsäurem Kalk oder Bleioxyd zu gewinnen), der Tinte, des Berlinerblaus und wie das basische Salz zur Gewinnung von rauchender Schwefelsäure.

Kieselsaures Eisenoxyd.

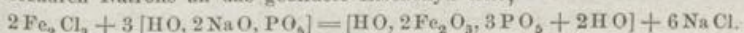
Findet sich im neutralen Zustand nur als Anthosiderit ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$), im basischen Zustand und gewässert als Nontronit und Traulith, mit Alaunerde und Wasser als Bol, Eisensteinmark, Plinthit, Rhodalith und Gelberde, mit kieselsaurem Eisenoxydul und Kalk als Wehrilit, mit diesen 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*. $\text{HO}, 2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{PO}_5 + 2\text{HO} = 400,0$.

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 vermischen 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 phosphorsauen Natrons an das gebildete Eisenoxyd tritt;



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 ($\text{PO}_5, 2\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{HO}$) und als Delvauxit ($\text{PO}_5, 2\text{Fe}_2\text{O}_3, 24\text{HO}$); 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.

Arsenigsäures Eisenoxyd.

Wird als ein sehr basisches Salz bei den Entgiftungen der Arsenigsäure mit feuchtem Eisenoxydhydrat gebildet, muss aber durch abführende Mittel

Döbereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

bald aus dem Magen entfernt werden, da es sich in dem sauren Magensaft lösen würde.

Arsensaures Eisenoxyd.

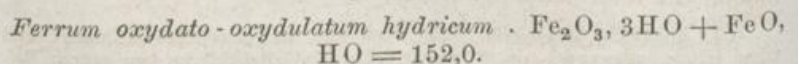
Findet sich gewässert als Eisensinter ($\text{AsO}_5, 2\text{Fe}_2\text{O}_3, 12\text{HO}$), mit arsensaurem Eisenoxydul als Skorodit ($2[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5] + \text{AsO}_5, 2\text{FeO}$) in lauchgrünen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden Säulen und als Würfelerz ($\text{AsO}_5, 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{AsO}_3, 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{HO}$) in durchscheinenden, olivengrünen, perlmutterglänzenden Würfeln, und mit basischem schwefelsaurem Eisenoxyd als Eisenpecharz oder Eisenresin ($2[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5] + \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3 + 18\text{HO}$) 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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{FeO}$), 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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 6\text{FeO}$) und einer äusseren, oxydreichereren, röthlichen oder eisenschwarzen, dichten und stärker magnetischen Schicht; und der Magneteisenstein ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$), der in graulich-eisenschwarzen, magnetischen, regelmässigen Oktaedern und Rhombendodekaedern 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.

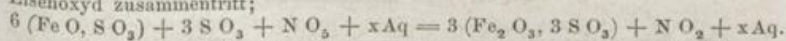


Dieses gewässerte Zwischenoxyd ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ferrum oxydato-oxydulatum* aufgenommen und findet sich in älteren Pharmakopöen als *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Aethiops martialis*, schwarzes Eisenoxydul oder

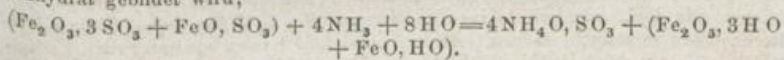
Eisenmohr aufgeführt. Wir haben bereits S. 406 beim Eisenoxydul angegeben, dass sich ein solches nicht rein darstellen lasse.

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 $\frac{3}{5}$ 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;



Wird nun die Hälfte schwefelsauren Eisenoxyduls zu dem in schwefelsaurem Eisenoxyd verwandelten zugesetzt, so entsteht eine Mischung von gleichen Antheilen Oxydulsalz und Oxydsalz, nemlich $\text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \text{S O}_3 + \text{Fe O, S O}_3$, welcher durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Aufnahme von Wasserelementen die Säure entzogen und dagegen schwefelsaures Ammoniak und Eisenoxydoxydulhydrat gebildet wird;



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 Substituierung 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 beigemischt bleibt) und dadurch erkennen, dass dieses bei $+80^{\circ}$ 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 jetzt 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_2C_3), das beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefässen entsteht; Eisenbicarburet (FeC_2), welches unter gleichen Umständen aus Ammoniumeisencyanür entsteht; beide sind schwarz, pulverig und locker und verglimmen bei geringer Erwärmung an der Luft. Eisensubcarburiir (Fe_4C) 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 $\frac{1}{4}$ Procent, beim Lösen in Salzsäure eine graphitähnliche, aber magnetische Masse, die man als Eisentricarburet (FeC_3) betrachten kann.

Der Stahl ist ebenfalls ein Eisen mit Kohlenstoff, dessen Gehalt die Mitte

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 ausgefüllten Gusseisenröhren liegendes Stabeisen. Durch Schmelzen des Kunststahles unter einer Glasdecke mit $\frac{1}{30}$ 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 feinertheilten 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.

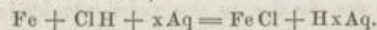
senchlorür.

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 wässriger 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;



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

angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff; die wässrige 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 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in bläulichgrünen, geraden rhombischen Säulen, Tafeln oder Oktaedern; 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 oxymulati* aufgeführt) als innerliches Heilmittel, technisch bei der Anstellung der Indigküpen, bei dem Kattandruck zu Fayenceblau und zum Bruniren der Flintenläufe benutzt. Es ist auch ein Bestandtheil des *Spiritus Ferri chlorati* der Preuss. Pharmakopöe.

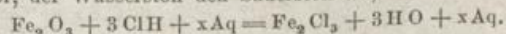
Eisenchlorid.

Chloretum Ferri . $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = 162,5$.

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 Syrupconsistenz 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;

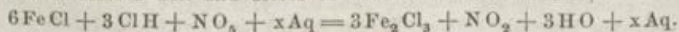


Bei der Verfolgung dieses Verfahrens hat man aber darauf zu sehen, dass der Blutstein gehörig fein zerkleinert und rein ist. Das erstere erzielt man dadurch, dass man den Blutstein glühend in heisses Wasser wirft, wodurch er mürbe und leicht pulverisirbar wird; das feine Pulver wird zur Entfernung von 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.

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 abgessene 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 pharmaceutischen 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 Porzellengefäss 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 $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffs der Salpetersäure den mit der Salzsäure verbundenen Wasserstoff anzieht, während das Chlor an das Eisenchlorür tritt und dieses in Eisenchlorid verwandelt;



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 vorrätzig 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 deshalb 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 ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3, 12\text{H}_2\text{O}$), welche beim Stehen über Schwefelsäure unter Zerfliessen und Wasserverdampfung morgenrothe Tafeln ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) 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 Eiseniodür (FeI) und ein Eiseniodid (Fe_2I_3); nur das erstere ist officinell.

Eiseniodür.

Ioduretum Ferri. $\text{FeI} = 154,845$.

Das Eiseniodür ist für sich wenig haltbar und wird zur Ver-

meidung der Zersetzung jetzt mit Milchzucker vermischt als *Ferum iodatum saccharatum* zum arzneilichen Gebrauch vorrätig 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 allmählig 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 für erst 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 Eiseniodürlösung an: es sollen nemlich drei Drachmen Iodes und eine Drachme gepulverten Eisens mit einer Unze destillirten Wassers in einem Glasmörser bis zur Lösung¹ 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 deshalb 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 Eiseniodürlösung 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 Eiseniodürs 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; deshalb ist das Verhältniss des Iodes, welches ausserdem immer etwas Feuchtigkeit enthält, bei den obigen Vorschriften, namentlich bei der für die Eiseniodürlösung zum *Syrupus Ferri iodati*, zu gering und kann da-

durch leicht zur Bildung von Eisenoxydiodür und dadurch zu Verlust Anlass gegeben werden).

Das so bereitete Präparat ist ein weiss-gelbliches, an der Luft feucht werdendes, $\frac{1}{6}$ Iod enthaltendes Pulver, das einen styptischen tintenartigen Geschmack besitzt und in 7 Th. Wassers löslich ist. Die Lösung des reinen Eiseniodürs 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 Eiseniodür 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 Eiseniodid (Fe_2I_3) entsteht, wenn zu Eiseniodür 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 Eiseniodür 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 trockenem Wege aber gebildet eine grangelbliche, 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 $1\frac{3}{4}$ 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 ($\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{Cu}_2\text{S}$) und Buntkupfererz ($\text{Fe}_2\text{S}_3, 3\text{Cu}_2\text{S}$), mit Nickelsulphür als Eisennickelkies; die beiden ersteren Erze werden auf Kupfer und Eisenvitriol bearbeitet.

Beim Erhitzen des Eisensulphürs mit $\frac{1}{3}$ Schwefel bildet sich Eisensupersulphid (FeS_2), welches sich natürlich als Schwefelkies oder Eisenkies in speisgelben, metallglänzenden, oft bunt oder messinggelb angelaufenen Wür-

fein, Oktaedern 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 $\frac{3}{8}$ Schwefel und hinterlassen Eisensulphürsupersulphid (Fe_7S_8 oder $\text{FeS}_2, 6\text{FeS}$), 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_9S 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_3N) 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. Kieseisen 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 Eisensulphid als harter Arsenikalkies oder Giftkies, auch Misspickel ($\text{FeAs}, \text{FeS}_2$) benannt, in silberweissen bis messinggelben, metallglänzenden, geraden rhombischen Säulen, auch nadelförmig, derb und eingesprengt, und mit Arsenkobalt (und Arsenmickel) als Speiskobalt ($11\text{CoAs}, 2\text{FeAs}$ und $8\text{CoAs}, 7\text{FeAs}, \text{NiAs}$) in zinnweissen bis stahlgrauen, bunt angelaufenen, metallglänzenden, regelmässigen Oktaedern 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 verzinnnten Eisenbleches bildet. Nickel-eisen 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 wässriger 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 Manganoxydroxydul ($Mn_3O_4 = 2 Mn_2O_3, MnO$) 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 kohlen-saurem Natron und wird durch Glühen des kohlen-sauren 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 wässrigen Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff verändert, aber durch Schwefelammonium fleischfarben, durch reine Alkalien weiss, bald bräunlich werdend, und durch kohlen-saure

Alkalien und Blutlaugensalz weiss gefällt; nur der durch reines und kohlen-saures Ammoniak erzeugte und im ersten Fall noch nicht bräunlich gewordene Niederschlag ist in Salmiak löslich.

Kohlen-saures Mangan-oxydul.

Wird wasserhaltig ($2\text{MnO}, \text{CO}_2 + \text{HO}$, also vielleicht als $\text{MnO}, \text{CO}_2 + \text{MnO}, \text{HO}$) aus Mangan-oxydul-salzen durch kohlen-saure Alkalien niedergeschlagen und findet sich mit kohlen-sauren Salzen von Eisen-oxydul, Kalk und Magnesia natürlich als Manganspath oder Rothmanganerz in rosen- bis fleisch-rothen stumpfen Rhomboëdern, kugeligen und derben Massen; ist auch ein Bestandtheil mancher Mineralwässer.

Schwefel-saures Mangan-oxydul.

Wird als Nebenproduct rein bei der Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein mittels Schwefel-säure und nebst schwefel-saurem Natron bei der Chlorbereitung aus Kochsalz mittels Braunstein und Schwefel-säure erhalten, krystallisirt unter $+ 6^\circ \text{C}$. 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 schwefel-sauren Alkalien Doppelsalze. Es wird in der Kattendruckerei zum Bister verwendet und bei der Prüfung der doppelt-kohlen-sauren Alkalien (vergl. doppelt-kohlen-saures Natron) benutzt.

Kiesel-saures Mangan-oxydul findet sich im basischen Zustand als rother und schwarzer Mangankiesel ($3\text{MnO} + 2\text{SiO}_3$ und $3\text{MnO} + \text{SiO}_3 + 3\text{HO}$), mit kiesel-saurem Eisen-oxydul als Trostit und mit Silicaten des Eisen-oxydul und der Beryllerde und mit Mangan-oxysulphür als Helvin. **Phosphor-saures Mangan-oxydul** findet sich in einem französischen Sumpferz und **Arsen-saures Mangan-oxydul** kommt als Berzelit mit basischen Silicaten von Kalk und Magnesia vor.

Mangan-oxyd.

Manganum oxydatum . $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 69,0$.

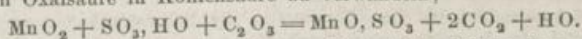
Das Mangan-oxyd entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Mangan-oxydul als ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver, findet sich natürlich als Braunit in braunschwarzen, halbmatt-glänzenden, spitzen Quadratoktaëdern und bildet mit Wasser ein leberbraunes Hydrat, das als Manganit in grossen, stahlgrauen, rhombischen Säulen vorkommt, und mit einigen Sauerstoff-säuren die Mangan-oxyd-salze, *Salia manganica*. Es verbindet sich auch mit mehreren basischen Oxyden und kommt mit Mangan-oxydul verbunden als Hausmannit (auch Psilomelan, Schwarzeisenstein oder schwarzer Glaskopf benannt) in braunen derben Massen, mit Kupfer-oxydhydrat als Kupfermanganerz, mit den Eisen-oxydul und Zink-oxyd als Franklinit und mit Eisen-oxydhydrat und Baryt als Wad vor.

Mangansuperoxyd.

Manganium superoxydatum . $\text{Mn O}_2 = 43,5$.

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 kohlen-saurem Kalk oder eisenoxydhaltigem Thon vermenget.

Die Prüfung des Braunsteins auf kohlen-sauren 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;

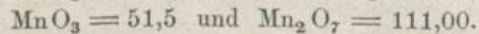


Da nun das chemische Gewicht von 2 Antheilen Kohlensäure sehr nahe mit dem von 1 Antheil Mangansuperoxyd stimmt (in der Wirklichkeit sich wie 44 : 43,5 verhält), so braucht man nur den Gewichtsverlust zu bestimmen, um in diesem den wirklichen Gehalt von Mangansuperoxyd in der zur Untersuchung gezogenen Quantität Braunstein anzugeben. Bei dieser Ausführung giebt sich zugleich die Gegenwart von eisenoxydhaltigem Thon durch die Farbe des Ungelösten kund, während kohlen-saurer 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 eisen-schwarzen, geraden rhombischen Säulen oder strahlig krystallinischen Massen, ist oft metallglänzend, sehr schwer und leicht zerreiblich, färbt ungemein stark ab, leitet gut die Elektrizität 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 Manganoxydaluminat vorkommt.

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.

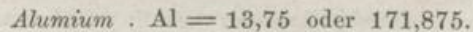


Die Mangansäure ist für sich unbekannt und bildet, wie sie durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Salpeter erhalten wird, ein Kalisalz, dessen Lösung in Wasser grün ist, aber allmählig roth, violett und farblos (deshalb mineralisches Chamäleon benannt) wird, wobei sich Mangansuperoxydhydrat abscheidet. 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 wässrige Lösung schon bei $+ 30^\circ$, 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 Mangansuperechlorid (MnCl , Mn_2Cl_3 und Mn_3Cl_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 Schwefelsäure 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.

Aluminium oder Thonmetall.



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.

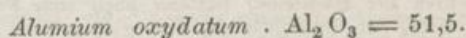
Das Thonmetall ist grau, pulverig und unter dem Polirstahl zinnweiss oder bildet metallglänzende, sehr geschmeidige Kugeln von 2,6 spec. Gewicht.

In der neuesten Zeit hat man es auch in grösseren cohärenten Massen darzustellen gewusst und verarbeitet es jetzt statt des Silbers zu verschiedenen Geräthschaften.

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.

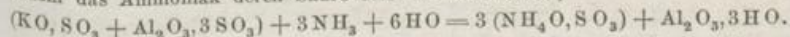
Alumiumoxyd.



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 ($\text{K O, SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) durch das Ammoniak erstreckt sich bloss auf die in jenem enthaltene schwefelsaure Alaunerde, indem das Ammoniak deren Säure und Wasser anzieht;



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 Gibbsite in stalactitischen, durchscheinenden, faserigen, und mit einem geringeren Wassergehalt als Diaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{HO}$) 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 sämtlichen 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.

Aluminiumoxyd 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 kohlen-sauren Alkalien einen weissen, in Kali oder Natron löslichen Niederschlag und werden nicht durch Schwefelwasserstoff verändert.

Schwefelsaure Alaunerde. *Alumia sulphurica*. AlO_3 , $3\text{SO}_3 = 171,5$.

Findet sich natürlich als Federalaun, Davyt oder Haarsalz und krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 18 Theilen 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, 9\text{HO}$) in weissen, feinerdigen, undurchsichtigen Stücken. Auch diese basischen Salze bilden mit schwefelsauren Alkalien Doppelsalze.

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 ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$) und Cimolite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$) und mit kieselsaurem Kali oder Natron verbunden im Feldspath und Albit; 2) im zweidrittel basischen Zustand und gewässert als Razoumoffskit ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$) und als Bol oder Erinit ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) und mit kieselsaurem Kali, Natron und Lithon im Spodumen, Leucit und Analcim; 3) im drittel basischen Zustand als Bucholzit ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) und gewässert oder mit Hydrat als Pholerit ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) und als Wörthit ($5[\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2] + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) 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 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$), als Cyanit ($\text{SiO}_2, 2\text{Al}_2\text{O}_3$), als Andalusit ($4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$), als Kaolin ($4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$), als Kollyrit ($\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3$) und in den Thonarten (im Allgemeinen $\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$).

Zu den Thonarten, welche nichts Anderes als die Verwitterungsproducte anderer mehr zusammengesetzter Alaunerde mineralien 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 gewöhnlicheren 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 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$) und mit Alaunerdehydrat als Türkis oder Kalaït ($2[\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}] + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{P}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$) 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.

Aluminiumoxyd und Sauerstoffbasen.

Die Alaunerde löst sich als Hydrat in bedeutender Menge in wässrigen feuerbeständigen Alkalien und spielt gegen diese

die Rolle einer Säure. Sie lässt sich aber auch auf trockenem 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 ($\text{PbO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{HO}$), **Alaunerde-Eisenoxydul** mit Magnesia als Pleonast ($\text{MgO}[\text{FeO}], \text{Al}_2\text{O}_3$), mit dieser und Zinkoxyd als Gahnit ($\text{MgO}[\text{FeO}], \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$), mit kiesel-saurem Eisenoxydul als Chloritspath ($3[\text{FeO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3] + 3\text{FeO} + 4\text{SiO}_2$) und als Chamoisit ($\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{FeO} + 12\text{HO} + 2\text{SiO}_2 + 6\text{FeO}$), und **Alaunerde-Beryllerde** als Chrysoberyll ($\text{Be}_2\text{O}_3, 3$ und $6\text{Al}_2\text{O}_3$) 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 trockenem 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 kiesel-saurer Alaunerde als Topas ($2\text{Al}_2\text{F}_3 + \text{SiO}_2, 5\text{Al}_2\text{O}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{Al}_2\text{F}_3 + \text{SiO}_2, 6\text{Al}_2\text{O}_3$) 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 . $\text{Mg} = 12,0$ 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.

Magnesiumoxyd.

Magnesium oxydatum . MgO = 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 kohlen sauren Magnesiahydrates.

Das gewöhnliche, auch in der Oestreich. und Preuss. Pharmokopöe aufgenommene Verfahren zur Gewinnung der gebrannten Magnesia besteht darin, dass man eine beliebige Menge kohlen saurer 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. kohlen sauren Magnesia, welche eine Verbindung von kohlen saurer Magnesia und Magnesiahydrat ist, in Magnesiumoxyd wird dadurch erklärt, dass sowohl das Wasser des Hydrates als die Kohlen säure 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 Kohlen säure an dem Aufbrausen, auf Kieselerde durch deren Unlöslichkeit in der Säure, auf schwefelsaures Kali oder Natron und Chlorkalium oder Chlor natrium 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 ritzen den 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, perlgänzenden, durchscheinenden Krystallen findet, die nicht, wie das künstlich erzeugte Hydrat, Kohlen säure 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

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 Magnesiumsalze, *Salia magnesia*. 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 kohlen-saure Magnesia, welche auch natürlich als Hydromagnesit in kreideartigen Massen vorkommt, und beim anhaltenden Kochen der sauren kohlen-sauren Magnesia vier-fünftel kohlen-saure Magnesia ($5\text{MgO} + 4\text{CO}_2 + 5\text{HO}$). Diese beiden letzteren Verbindungen werden aber auch als kohlen-saures Magnesiahydrat ($4[\text{MgO}, \text{CO}_2, \text{HO}] + \text{MgO}, \text{HO}$ und $3[\text{MgO}, \text{CO}_2, \text{HO}] + \text{MgO}, \text{HO}$) 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 kohlen-saurer Magnesia ($\text{MgO}, 2\text{CO}_2$) und bilden eine Flüssigkeit, welche sich bei $+75^\circ\text{C}$. 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 kohlen-saures Magnesiawasser, *Aqua Magnesia carbonica*.

Nach der Preuss. Pharmakopöe wird das kohlen-saure 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 kohlen-sauren 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 kohlen-sauren 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 kohlen-sauren 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 kohlen-saurer 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

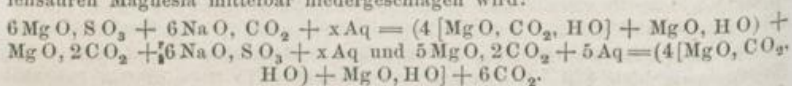
mehr lösend wirkt, worauf man das verschlossene Glas der Ruhe überlässt und die helle Flüssigkeit in kleine Flaschen abgiesst. Oder man bedient sich der in der neuesten Zeit in Gebrauch gekommenen Gaskrüge, füllt diese mit dem gleichmässigen Gemische aus kohlensaurer Magnesia und Wasser und beschickt sie dann mit dem gewöhnlichen Satz von Weinsäure und doppelt kohlensaurem Natron.

Officinelle kohlensaure Magnesia.

Magnesia carbonica officinarum: z. Th. 4 (MgO, CO₂, HO) + MgO, HO = 233,0; z. Th. 3 (MgO, CO₂, 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 Mutterlauge 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:



Bei der Zersetzung der Mutterlauge, welche reich an Chlormagnesium sind, muss das gewöhnlich ebenfalls vorhandene Chlorecalcium fürerst beseitigt werden, was durch einen Zusatz von schwefelsaurem Natron oder Ammoniak geschieht, indem hierdurch schwefelsaurer Kalk abgeschieden wird:



Oder man erhitzt sie mit Dolomit (kohlensaurer Kalkmagnesia), wodurch Chlorecalcium 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 Ammoniaks (2NH₄O, 3CO₂) 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-

salz oder Salmiak und in der mit Ammoniak übersättigten Lösung durch oxalsaures Kali auf Kalk. Kohlensäure Alkalien geben sich durch die auffallend alkalische Reaction und ein Eisen- oder Mangengehalt 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 $+50^\circ C$. oder durch Vermischen mit Kochsalz und Ausstellen einer Temperatur von $-12^\circ C$.

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 $+50^\circ C$. 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;



auf welche Weise aus den Mutterlauge alle Bestandtheile als sehr nutzbare Producte erhalten werden.

In Gegenden, wo Magnesit oder reiner Dolomit (kohlen-saure 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-

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 auskrystallisierende 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 Chlorealcium, 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 kohlen-saurer 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 sickende 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 rechteckigen 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-

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 ($3\text{MgO} + 4\text{BO}_2$) 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 ($\text{MgO}, \text{SiO}_2, \text{HO}$), 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 Nematit, 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 Krolith, 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 vermindernendes 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 gefertigt. 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

Ammoniak verbunden im Harn und in thierischen Concretionen und im basischen Zustand mit Fluormagnesium verbunden als Wagnerit ($3[\text{PO}_3, \text{MgO}] + \text{MgF}$) 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 wässrigen Lösung mit 5 Antheilen Wassers in farblosen Säulchen krystallisirt; die wässrige 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 Wasserstoffsperoxyd dient.

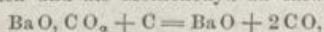
Baryumoxyd.

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 kohlen-sauren Salzes mit Kohle in der Hitze abgeschieden.

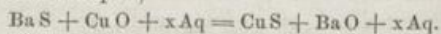
Bei der Bereitung des Baryts aus dem salpetersauren Salz giebt man dieses in einen nur zur Hälfte davon angefüllt werdenden Porzellan- oder Silbertiegel (hessische oder Platintiegel sind unbrauchbar, da in ersteren leicht eine Verunreinigung mit Kieselerde, in letzteren eine Zerstörung des Metalls stattfindet), 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 kohlen-sauren Baryt muss man diesen mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ 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,



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 essigsauerm 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;



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 Rö-stung 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 essigsauerm 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.

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 ($\text{BaO}, \text{HO} + 8\text{Aq}$), 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 ($\text{BaO}, \text{HO}, \text{Aq}$) 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 wässrigen Alkalien aus den schwefelsauren Salzen hat mancherlei Schwierigkeiten und sich für die fabrikmässige Darstellung derselben nicht bewährt.

Baryumoxyd und Sauerstoffsäuren.

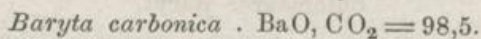
Der Baryt hat eine sehr starke Affinität zu den Säuren (er zieht sehr begierig die Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an und muss daher wie sein Hydrat in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden) und bildet mit ihnen die Barytsalze, *Salia barytica*. Diese sind bei farbloser Säure farblos, 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 blinde geborene Thiere, haben ein bedeutendes spec. Gewicht und werden in ihren wässrigen Lösungen durch kohlen-saure, phosphor-saure, 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 wässrigen Barytsalzlösungen noch einen Niederschlag.

Salpetersaurer Baryt.

Wird durch Lösen des kohlensauren Baryts in verdünnter Salpetersäure und Verdampfen in wasserfreien, farblosen, durchsichtigen Oktaedern und Tetraedern krystallisirt erhalten und löst sich ziemlich leicht in reinem, weniger in salpetersäurehaltigem Wasser, auch etwas in Weingeist.

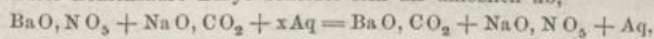
Man benutzt dieses Salz zur Darstellung des Baryts und Baryumsperoxydes, als Erkennungs- und Fällungsmittel für Schwefelsäure in manchen Fällen und in der Feuerwerkerei.

Kohlensaurer Baryt.

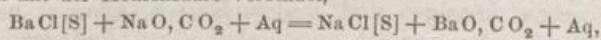


Der kohlensaure Baryt findet sich natürlich als Witherit und wird bei der Zersetzung irgend eines gelösten Barytsalzes oder einer andern in Wasser gelösten Baryumverbindung durch kohlensaures Alkali gebildet.

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,



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,



also Chlornatrium oder Schwefelnatrium wegzuwaschen ist.

Man kann auch kohlensauren Baryt aus schwefelsaurem Baryt gewinnen, wenn man diesen im höchst feingemahlten 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 andern Basis die Kohlensäure eine stärkere Affinität zum Baryt als die Schwefelsäure hat; es muss deshalb 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 Verfahrensweisen bleiben aber grössere oder geringere Mengen schwefelsauren Baryts unzeretzt und dem gebildeten kohlensauren Baryt beigemischt, 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-

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 $\frac{1}{4300}$) in reinem, etwas mehr in kohlen-saurem Wasser löslich.

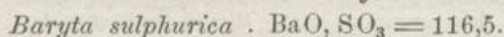
Man benutzt den natürlichen kohlen-sauren Baryt in England als Rattengift und das künstlich erzeugte reine Salz in der analytischen Chemie zum Aufschliessen gewisser Mineralien und, wie das unreinere, aus schwefelsaurem Baryt gewonnene und damit verunreinigte, wegen dessen Unlöslichkeit zur Darstellung 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 kohlen-saurem Baryt zu sättigen ist, worauf zur Krystallisation verdunstet wird.

Schwefelsaurer Baryt.



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 ($\text{BaO, SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO}$) über, der körnig ist, an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit in seidenglänzenden Nadeln ($\text{BaO, SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO} + 2\text{Aq}$) verwandelt und durch mehr Wasser zersetzt wird.

Der Schwerspath wird zur Bereitung von kohlen-saurem 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 Emailiren 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.

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 Verfahrensweisen auf S. 451 ff. verwiesen. Das gebildete Schwefelbaryum ist noch mit unzersetztem Schwerspath und mit unverbrannter Kohle vermischt 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 deshalb 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;

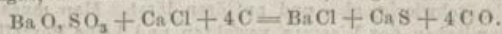


Deshalb muss die Zersetzung an einem gut ziehenden Ort vorgenommen werden, damit der Arbeiter keine Belästigung von dem Schwefelwasserstoff hat.

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 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 Chlorealciums und $\frac{1}{4}$ 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;



Die erkaltete und gestossene Salzmasse wird mit Wasser ausgezogen und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Dieses Verfahren giebt aber kein reines Präparat, weil etwas Chlorealcium 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

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 ($\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) 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.

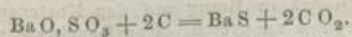
Schwefelbaryum.

Sulphidum Barytū . $\text{BaS} = 84,5$.

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



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 $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{2}$ Fuss hoch den Rost bedeckende, bereits glimmende Kohlen als eine Lage, deren Zwischenräume etwa $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{10}$ 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.

Strontianerdmetail 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 ($\text{SrO}, \text{HO} + 8\text{Aq}$) krystallisirt und mit den Sauerstoffsäuren die Strontiansalze, *Sabia 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 purpurfärbener 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.

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.

Kalkerdemetallo 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 (CaC₂), 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 kohlen-sauren 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. Pharmacopöe 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

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 Ansterschalen, für chemisch reinen Kalk aber Kalkspath oder Marmor giebt und zwischen Kohlen im Windöfen 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 Befuchtung 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, (weshalb er auch ätzender oder Aetz-kalk 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 Befuchten 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-

sehen und das Gemische unter öfterem Umrühren in einem wohlverschlossenen Glas aufzubewahren. Vor dem Gebrauch wird die wässrige 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 abgesehiedene 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 abgesehieden 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 deshalb 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 deshalb 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 deshalb 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.

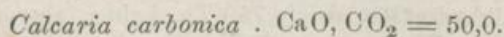
Der Kalk ist eine sehr mächtige Basis und zieht die Sauerstoffsäuren aus den meisten ihrer Salze an, mit ihnen die Kalksalze, *Salia calcica*, bildend. Diese sind den Baryt- und Strontiansalzen sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von den ersteren, dass sie nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure, und 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 kohlenensaures Kali auf Salpeter verarbeitet wird.

Kohlensaurer Kalk.



Der kohlen saure Kalk ist ungemein verbreitet in der Natur, denn er findet sich nicht allein in grossen Massen im Mineralreich und bildet hier oft mächtige Gebirgsszüge, 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 kohlen saure Kalk findet sich im Mineralreich krystalli-

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.

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 kohlen-sauren 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 kohlen-saurem 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 kohlen-saurem auch etwas phosphorsaurem 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 kohlen-sauren Kalks in kohlen-saurem Wasser enthält sauren kohlen-sauren Kalk; beim Kochen oder beim Stehen an der Luft und insbesondere in Berührung mit rauhen Körpern entweicht die zur Lösung nothwendige Menge Kohlen-säure und es scheidet sich wieder kohlen-saurer Kalk ab. In den natürlichen Quellwässern findet sich oft und mitunter sogar in bedeutender Menge saurer kohlen-saurer 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 kohlen-sauren 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.

Der kohlen saure Kalk findet sich auch in bestimmten Verhältnissen mit anderen kohlen sauren Salzen verbunden im Mineralreich vor, wie z. B. mit kohlen saurem Bleioxyd als Plumbocalcit ($\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{PbO}, \text{CO}_2$), mit kohlen saurem Baryt als Barytocalcit ($\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{BaO}, \text{CO}_2$) und mit kohlen saurer Magnesia als Dolomit und zwar als Bitterspath ($\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{MgO}, \text{CO}_2$), als Braunkalk ($4[\text{CaO}, \text{CO}_2] + 3[\text{MgO}, \text{CO}_2]$) und als Brauns path oder Perlspath ($5[\text{CaO}, \text{CO}_2] + 3[\text{MgO}, \text{CO}_2]$); sämtliche Dolomite enthalten aber auch veränderliche Mengen von kohlen saurem Mangan oxydul und Eisen oxydul und einige Procente Wasser und dienen in manchen Gegenden zur Bereitung der schwefel sauren Magnesia.

Unterchlorigsaurer Kalk.

Calcaria subchlorosa . $\text{CaO}, \text{ClO} = 71,5$.

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 Chlor kalk 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.

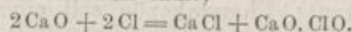
Die Darstellung des zur Bereitung des Chlorkalks dienenden Chlorgases wird in Fabriken auf verschiedene Weise ausgeführt, nemlich entweder durch Erwärmung eines Gemisches von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, wo dann neben schwefel saurem Mangan oxydul auch schwefel saures Natron gebildet und dieses später durch Eindampfen und Glühen mit Kreide und Kohle auf kohlen saures 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 $\frac{2}{3}$ 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

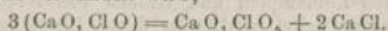
nach beendigter Bildung des Chlorkalks Alles geöffnet, um die Luft zu wechseln und den Chlorkalk herausnehmen zu können.

Im Kleinen haben wir die Bereitung des Chlorkalks billig und gut ausgeführt in einem Kasten mit verschiedenen Schubläden, die einer um den anderen seitwärts 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;



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 chloresäuren Kalk verwandelt wird;



Man darf deshalb 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. Titrimethode, 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 wande 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 Titrimethode 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-

schiebt 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 $30\frac{1}{2}$ Th. wirksamen Chlors oder nahe $61\frac{1}{3}$ Th. reinen unterchlorigsauren Kalks. Die Preuss. Pharmakopöe verlangt, dass der Chlorkalk wenigstens 20% Chlor ausbebe, 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 schwefligsaurem Chlorbaryumlösung $66\frac{2}{3}$ 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 Emissionen 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 Desinfectiren 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.

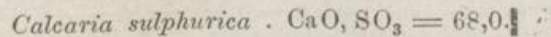
Chlorsaurer Kalk.

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.

Schwefelsaurer Kalk.



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 wässrigen 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 kohlen-sauren 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_3) 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, Chantilith, Poonalith, Antrimolith und Leonhardt, als zweidrittel kieselsaurer Kalk rein im Wollastonit oder Tafelspath ($3\text{CaO} + 2\text{SiO}_3$), mit

etwas Magnesia und Eisenoxydul im Augit, mit kieselurem Manganoxydul als Bustamit, mit kieselurem Kali und Natron als Pektolith, mit kieselurem Alaunerde und, unter theilweiser Stellvertretung des Kalks durch Natron, Kali, Magnesia und Eisenoxydul, als Skorilit, Laumonit, Sphärostitbit, Glottolith, Skapolith, Barsowit, Amphodelith, Bytowit, Ledererit, Gmelinit und Phillipsit, als drittelkieselurem Kalk mit etwas Magnesia und Eisenoxydul im Batrachit ($\text{SiO}_2, 3\text{CaO}[\text{MgO}, \text{FeO}]$) und mit kieselurem Thonerde und, unter theilweisem Ersatz des Kalks durch Eisenoxydul, Kali oder Natron, als Epidot, Mejonit, Zeagonit, Indianit, Gehlenit und Prahnit und als vierdrittel kieselurem Kalk mit Wasser im Okenit ($3\text{CaO} + 4\text{SiO}_2 + 6\text{HO}$).

Die natürlichen Kalksilicate werden bei der Glasfabrikation und bei Erzausschmelzungen als Zuschlag benutzt und künstlich erzeugter kieselurem 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 kieselurem Kalk und Wasser als Datolith ($3[\text{CaO}, \text{BO}_3] + [3\text{CaO} + 4\text{SiO}_2] + 3\text{HO}$) in farblosen, schiefen rhombischen Säulen und als Botryolith ($3[\text{CaO}, \text{BO}_3] + [3\text{CaO} + 4\text{SiO}_2] + 6\text{HO}$) in nierenförmigen, zartfaserigen Massen.

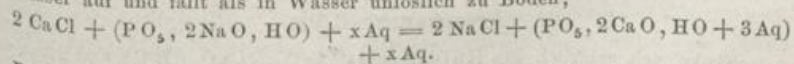
Phosphorsaurer Kalk.

Calcaria phosphorica. $\text{PO}_5, 2\text{CaO}, \text{HO} + 3\text{HO} = 163,0$.

Dieses Salz bildet sich bei der Fällung des Chlorcalciums mit phosphorsurem 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 phosphorsuren 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 phosphorsurem Natron auf Chlorcalcium in den wässrigen 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 phosphorsure Kalk nimmt aber auch das in dem phosphorsuren Natron enthaltene basische Wasser und zugleich aus dem Lösungswasser Krystallwasser auf und fällt als in Wasser unlöslich zu Boden;



Bei der Fällung hat man genau der Vorschrift zu folgen und darf nicht die Chlorcalciumlösung zum phosphorsuren Natron setzen, weil dann ein mehr basisches Salz niedergeschlagen wird.

Dübereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

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*, ($8\text{CaO} + 3\text{PO}_5$) und, mit fein zertheilter Stickstoffkohle vermengt, der Knochenkohle, *Carbo ossium*, aus; die erstere ist grauweiss und entlässt an Wasser nur etwas phosphorsaures und kohlen-saures Natron und Chlor-natrium, ist aber in Salzsäure vollständig löslich und aus dieser Lösung wird durch Aetzammoniak die reine Knochen-erde niedergeschlagen. Drittelphosphorsaurer Kalk ($\text{PO}_5, 3\text{CaO}$) 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 eingäscherte 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 wässriger 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 Magen-inhaltes auf Arsenigsäure durch Kalkwasser berücksichtigt werden muss.

Arsensaurer Kalk.

Findet sich natürlich als Haidingerit ($\text{AsO}_5, 2\text{CaO}, 3\text{HO}$) und Pharmakolith ($\text{AsO}_5, 2\text{CaO}, 6\text{HO}$), mit phosphorsaurer Magnesia als Pikropharmakolith ($[\text{AsO}_5, 5\text{CaO}] + [\text{AsO}_5, 5\text{MgO}] + 10\text{HO}$), mit Magnesia und Manganoxydul aus Berzelit ($[15\text{CaO}, 14\text{MgO}, \text{MnO}] + 10\text{AsO}_5$).

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. *Calcarea 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 Rückstand 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 deshalb 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 wässrigen Lösung mit Kalkhydrat bildet sich Calciumoxychlorid ($\text{CaCl} + 3\text{CaO} + 16\text{HO}$), das sich beim Erkalten in dünnen silberglänzenden Schuppen absetzt, die aber durch Wasser und Weingeist zerlegt werden. Aus der syrupsdicken wässrigen 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 phosphorsäuren 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.

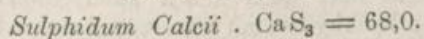
Das Calcium kann sich mit dem Schwefel in drei Verhältnissen verbinden und ein Einfach-, ein Dreifach- und ein Fünffach-Schwefelcalcium (CaS , CaS_3 und CaS_5) bilden. Diese Verbindungen werden aber nur mittelbar dargestellt.

Calciumsulphür.

Sulphuretum Calcii . $\text{CaS} = 36,0$.

Diese Verbindung wird beim Glühen des schwefelsäuren Kalks in einem Strom von trockenem 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.

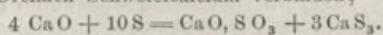
Calciumsulphid.



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 $\frac{1}{4}$ 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;

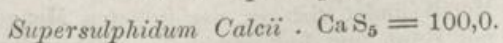


Dieser Erfolg wird jedoch nicht erzielt, wenn man nach der Vorschrift der Pharmakopöe arbeitet, indem hier auf 14 Anth. Kalks nur 25 Anth. Schwefels, also $2\frac{1}{2}$ Anth. zu wenig vorgeschrieben sind, so dass, wenn durch Verdampfung und Verbrennung kein Schwefelverlust stattfindet, ein etwa Ca_3S_7 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.



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

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.

Fluorecalcium (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 (weshalb 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, verknüpert 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.

Phosphorecalcium 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.

Sodametallo oder Natrium.

Natronium s. Sodium . $\text{Na} = 23,0$ 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-

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 Elektrizität.

Es hat nur in wissenschaftlicher Beziehung Interesse und wird wie das Kalium zur Gewinnung des Calciums, Strontiums, Baryums und Aluminiums 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 . $\text{NaO} = 31,0$.

Das Natriumoxyd, welches gewöhnlich kurzweg Natron, *Natronum*, 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 *Natronum 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 Aetzkallilauge 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 Aetzkallilauge, 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 Aetzkallilauge, 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 wässrige 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 his 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 wässrigen Lösungen nur mit antimonsaurem Kali einen flockigen Niederschlag, der sehr bald in quadratische Prismen übergeht.

Salpetersaures Natron.

Natrum nitricum. $\text{NaO, NO}_5 = 85,0$.

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, seigt die kochend heisse Lösung durch ein Papierfilter nach einem erwärmten Glas- oder

Porzellengefäss 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 ausgefallten 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 $\frac{1}{2}$ 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.

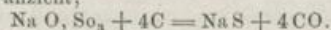
Natrum carbonicum. $\text{NaO}, \text{CO}_2, 10 \text{HO} = 143,0.$

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 Ausblüfung an der Erdoberfläche in Ungarn, Böhmen, Italien, Aegypten, Ostindien und Amerika, auch gelöst in einigen Seen Asiens und Afrikas und

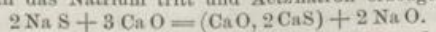
in geringerer Menge in mehreren Mineralwässern, erzeugt sich oft durch die Einwirkungen des Kalkmörtels an natronhaltigen Gesteinen und Mauerwerk als weisse Ausblühung (Mauerfrass oder falscher Mauersalpeter) und findet sich in der Asche vieler Pflanzen, besonders aber in der der Seestrandgewächse und der Salzpflanzen. Künstlich wird es erzeugt durch Einwirkung von kohlen-saurem Kalk und Kohle auf schwefelsaures Natron in hoher Temperatur oder durch Zersetzung des salpetersauren Natrons mit kohlen-saurem 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 eingäsichert 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 kohlen-saures 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 kohlen-saure 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 kohlen-sauren 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 Mutterlauge 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 kohlen-sauren 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;



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 entkohlen-säuerten 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.



Durch das Ueberstreichen der durch die Verbrennung des Heizmaterialies und des Kohlenoxydes erzeugten Kohlensäure wird aber der grösste Theil des Natrons in kohlen-saures Natron verwandelt. Die geglühte Masse ist nun ein Gemenge von ätzendem und kohlen-saurem Natron, unverbrannter Kohle, unzersetztem Glaubersalz, anderen Substanzen und Calciumoxysulphür und kann mit Wasser ausgezogen werden, ohne dass das reine oder kohlen-saure Natron wie-

der mit dem kalkhaltigen Calciumsulphür in Wechselwirkung tritt, was bei reinem Calciumsulphür der Fall sein würde. Die gegläuhete 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 kohlen-saures 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% kohlen-sauren 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 kohlen-sauren Natrons und dessen Verwendung zu verschiedenen pharmaceutischen Zwecken *Natrum carbonicum depuratum*, indem man das rohe kohlen-saure 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 kohlen-saurem Natron und kann deshalb zur Fällung da verwendet werden, wo diese Salze ohne Einfluss auf das Product sind. (Ueber die Gewinnung der Soda aus salpetersaurem Natron durch kohlen-saures Kali vergl. unten bei salpetersaurem Kali.)

Ein chemisch-reines kohlen-saures 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 $+10^{\circ}$ aufthauen lässt, wobei das etwa vorhandene Glaubersalz und Kochsalz gänzlich in das Wasser übergehen und die zurückbleibenden Krystalle des kohlen-sauren 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 kohlen-saure Natron wird auf einen Gehalt von unterschwefligsaurem Natron (aus Schwefelnatrium durch den Einfluss der atmosphärischen Luft entstehend) durch salpetersaures Quecksilberoxydul an dem entstehenden schwarzen Niederschlag und auf seinen Gehalt an reinem kohlen-saurem 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 kohlen-sauren Natrons mehr als hinreichende Quantität Salzsäure enthaltenden Glas auf einer genauen Tarirwage abwägt, 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 kohlen-sauren Natrons. Es darf natürlich hierbei kein kohlen-saures Kali ins Spiel kommen und die Soda kein anderes kohlen-saures 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 kohlen-sauren Natron die Menge des

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 Recepturwaage, 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 Verwitterung 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 ($\text{NaO}, \text{CO}_2, 7\frac{1}{2} \text{HO}$). Wird eine sehr concentrirte Lösung des kohlensauren Natrons bei $+30^\circ \text{C}$. der Krystallisation überlassen, so entstehen noch wasserärmere ($\text{NaO}, \text{CO}_2, 5 \text{HO}$) 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.

Natrium bicarbonicum. $\text{NaO}, \text{HO}, 2 \text{CO}_2 = 84,0$.

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 Brauntweingutes in einem Fass und leitet sie zuvor durch Wasser oder wässrigen Weingeist, um sie von riechenden und schmeckenden Stoffen zu reinigen. Wendet man trockenes kohlensaures Natron an, so breitet man dieses auf einem weiten Porzellantuschlag, 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 trockenem doppelt-kohlensaurem Natron, während das hierbei abgeschiedene Krystallwasser das einfach kohlensaure Natron 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 liegenden 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 $\frac{1}{4}$ 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 Kohlensäure 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 (sämtlicher 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 (sämtlicher 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 $\frac{1}{4}$ Kohlensäure und es krystallisirt beim Verdampfen anderthalb-kohlensaures Natron ($2 \text{ Na O} + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ HO}$) 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).

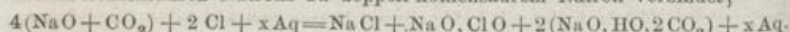
Man verwendet das doppelt-kohlensaure Natron innerlich medicinisch und diätetisch zu den Brausepulvern, d. h. diejenigen pulverigen Mischungen von diesem (und anderen kohlensauren) Salzen mit Säuren, die beim Vermengen oder Lösen in Wasser Kohlensäuregas entwickeln und daher immer frisch bereitet und 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. $\text{NaO, ClO} = 106,0$

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;



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. $\text{NaO, SO}_3, + 10 \text{HO} = 161,0.$

Dieses Salz ist eben so bekannt als Glauber's Wundersalz oder kurzweg Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*, und findet sich natürlich mit einer Spur von kohlen-saurem 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 kohlen-saures 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 durchgeseiht 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 $+ 33^\circ \text{C.}$, wo es die grösste Menge Glaubersalzes zu lösen vermag, damit zu sättigen und die durch ein genässtes Leinen- oder Papierfilter geseigte 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 wässrigen 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.

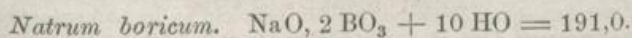
Das Glaubersalz bildet unter den gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt grosse, durchsichtige, farblose, vier- und sechsseitige Säulen mit 10 Antheilen Krystallwassers; es entlässt an der trocknen Luft sehr leicht alles Krystallwasser und zerfällt zu einem blendend weissen, zarten Pulver (das *Natrum sulphuricum siccum* der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe und wie das trockne kohlen-saure Natron darzustellen), schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und löst sich in der grössten Menge bei $+33^{\circ}$ C. in Wasser, wo dieses das dreifache, bei 0° nur etwa ein $\frac{1}{8}$, bei $+18^{\circ}$ aber schon wieder das Doppelte seines Gewichtes davon aufnimmt, während das Löslichkeitsvermögen über 33° wieder fällt. Aus dem für sich geschmolzenen Salz setzen sich bei $+12^{\circ}$ vierseitige Säulen mit 8 Antheilen Wassers und aus der bei 33° 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 ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO} + 3 \text{HO}$), 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 ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3 + 24 \text{HO}$), 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.



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 furerst durch Behandlung mit Kalkmilch von der seifenartigen Materie befreit, hierauf in kochendem Wasser gelöst, mit etwas Chlorcalcium vermischt, die Lösung durchgeseiht 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 $\frac{1}{2}$ 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 Mutterlauge 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 $+33^{\circ}$ in regelmässigen Oktaedern 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. $\text{PO}_5, \text{HO}, 2 \text{NaO} + 24 \text{HO} = 358,0$.

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 verschlossenen 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 sämtlichen 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 voluminösen 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 sämtliches Krystallwasser, aber erst in der Glühhitze das Halhydratwasser und krystallisirt dann aus der wässerigen Lösung als pyrophosphorsaures Natron ($\text{PO}_5 \cdot 2 \text{NaO} + 10 \text{HO}$) 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 trockenem 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 ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$), 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 Natrii. $\text{Na Cl} = 58,5$.

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, *Salculinare*, 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 Magnesiumsalze 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 Stärkmehlelester, wo sich die Berührungsfäche 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-

ter
gen
Fär
der
sech

säur
Was
und
Gem
Gla
wer
des
fene
tzen

und
wel
Ver
erwä

Chl

der
halt
träu

des
im V
Chl
Wa
der t
stöps
Phar
Dra
sonst
ser
dert
inge

Phar
löst,
werd
S. 32
Lösu
Uebe
ganz

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 fäulniswidriges Mittel zum Aufbewahren von Fleisch, Gemüse 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. $\text{NaCl, Au Cl}_3 = 361,0$.

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 deshalb 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 Ameisensäure 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 $\frac{1}{3}$ 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 ($\text{NaCl}, \text{PtCl}_2 + 6 \text{HO}$) 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 Soolmutterlauge und der Mutterlauge aus eingäscherten 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.

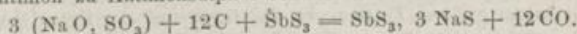
Antimonsulphid-Schwefelnatrium.

Sulphidum Stibii cum Sulphureto Natroni. $\text{SbS}_3, 3 \text{NaS} + 18 \text{HO} = 481,0.$

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 feinertheiltem Schwefelantimon und Schwefel, auf trockenem 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 Schwefelantimon und 2 Theilen Kohlenpulvers innigst vermenget und in einem hessischen Tiegel so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fließt; die fließend ausgegossene Masse wird nach dem Erkalten 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 verfährt.

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.



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 abgibt, 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 kohlenensäure- 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.

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.

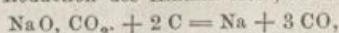
Kalium s. Potassium. $K = 39,0$ oder $487,50$.

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 kohlen sauren 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 zusammenschmolzen werden kann.

Leichter lassen sich die Alkalimetalle aus ihren kohlen sauren Salzen durch Glühen mit Kohle abscheiden. Um ein recht inniges Gemenge von kohlen saurem Alkali und Kohle zu erhalten und dadurch die Zersetzung zu erleichtern, erhitzt man ein billiges pflanzensaures Salz, z. B. weinsaures Kali oder holzessigsäures 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 kohlen saure Alkali gleichmässig durchdrungen hat. Dieses so erhaltene Gemische wird noch mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ reines entwässertes kohlen saures Alkali aber mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ feinen Kohlenstaubes innigst in erwärmten Gefässen vermengt und dann in einer schmiedeeisernen Retorte, am besten in einer mit einem eingeschlifenen 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 Retortenhalss 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,

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 kohlen-sauren Alkalis, wobei die Kohle zur Umwandlung der für sich nicht austreibbaren Kohlensäure in Kohlenoxyd, zum Theil zur Reduction des Alkalis dient, z. B.



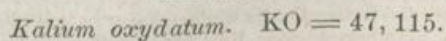
wird das Metall dampfförmig ausgetrieben und verdichtet sich in der Vorlage zu Kugeln. Zugleich entsteht durch die Einwirkung der Metaldämpfe auf das Kohlenoxyd in den weniger erhitzten Theilen, in dem Retortenhals oder der Röhre, eine schwarze Verbindung (bei Kali von Kohlenoxydkalium $[\text{K}_2, 7 \text{CO}]$, das anfangs grün ist und später schwarz wird und an der Luft unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff in das Kalisalz der Rhodizinsäure $[\text{C}_3 \text{O}_5]$ und dieses durch Erhitzen in oxalsaures Kali und das Kalisalz der Krokonsäure $[\text{C}_5 \text{O}_4]$ 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 Metallkugeln 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 Elektrizität 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.



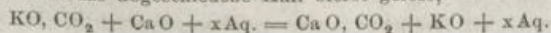
Dieses Oxyd, welches auch und gewöhnlich Kali, *Kali*, ge-

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 wässrigen Lösung verwendet und hierzu aus dem kohlen sauren 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 genüendere 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 allmählig 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 kohlen sauren 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 kohlen sauren Kali der Pottasche die Kohlensäure zu unlöslichem kohlen saurem Kalk an und das abgeschiedene Kali bleibt gelöst;



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 Aetzkalklösung 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 Aetzkalklauge ein, die man durch Uebergiessen mit kochendem Wasser ausziehen kann, wenn die erste Lauge hell abgessen 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 aufgeköcht 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 besonders 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 Aetzkalklauge 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

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 Aetzkali-Flüssigkeit gar nicht aufgenommen, sondern verordnet, die auf die oben angegebene 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 silbernen 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 Porzellengeräthschaften 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, andererseits 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 kohlen saure 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 kohlen saures 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 Hilfe 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

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 Aetzlaug mit einem Holzspatel umgerührt wird oder beim zu scharfen Einkochen 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 Seifensiedereien, 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 Verordnungsung frisch bereitet in gut 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 Rauheiten 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.

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 . $\text{KO}, \text{NO}_5 = 101,0$.

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 der Salpeterplantagen bearbeitet.

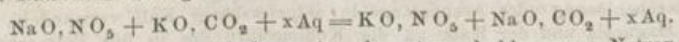
Diese selbstthätigen Quellen von Salpeter sind aber bei dem grossen Bedarf daran, besonders in Kriegszeiten, wenn die Zufuhr des ostindischen Salpeters und des Chilesalpeters für eine der Kriegsparteien abgeschnitten ist, nicht ausreichend und man muss dann durch die Kunst den Bedarf zu erzielen suchen. 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 furerst 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 abcheiden, 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 furerst 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 Leimlösung erhitzt und abgeschäumt, nach der Klärung in Bottiche abgelassen und hier bis zum Erkalten ungerührt, 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 Handel 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 kochend-heisse Salpeterlösung, nachdem sie nöthigen Falles durch Zusatz von etwas kohlensauren Kalis bis zur schwach alkalischen Reaction von etwa vorhandenen Kalk- und Magnesiumsalzen 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 kohlen-saures Natron in Lösung bleibt;



In dem ausgeschiedenen Kalisalpeter ist aber etwas kohlen-saures 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 heissbe-reiteten concentrirten Salpeterlösung nach dem Erkalten und Krystallisiren in der Mutterlauge durch antimon-saures Kali an den bald krystallinisch werden-den Niederschlag.

Der Kalisalpeter krystallisirt in wasserfreien, luftbeständigen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, hat einen salzig-kühlenden Geschmack, zerknistert bei kleinen Temperaturver-änderungen, schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer ölart-igen, 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 fu-sum* 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 Rotuli-ren 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 auströpfeln lässt.

Bei noch höherer Temperatur bildet sich unter Freiwerden von $\frac{2}{3}$ Sauerstoffgas aus der Salpetersäure salpetrig-saures Kali, (KO, NO_2) welches endlich bei der Rothglühhitze in Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kali zerfällt. In Wasser ist der Salpeter unter Tem-peraturerniedrigung leicht löslich; er braucht bei gewöhnlicher Temperatur die vierfache, beim Sieden nur die halbe Menge Was-sers zur Lösung; auch ist er in sehr wasserhaltigem, aber gar nicht in wasserfreiem Weingeist löslich.

Der Salpeter wird medicinisch besonders innerlich, mitunter auch äusser-lich als Kälte erregender Umschlag (50 Th. Salpeters, 54 Th. Chlorkaliums und 32 Th. Salmiak) in wenig Wasser gelöst bedingen ein Fallen des Thermo-meters unter 0°) benutzt. Er wird in den pharmaceutischen Laboratorien besonders zur Darstellung von reinem kohlen-saurem Kali und von Salpeter-säure, 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 Nusschale voll eine kleine Silbermünze zum Schmelzen), zum schwarzen Fluss oder Reducirfluss (durch Verpuffen von 1 Th. Salpeters mit 2 Th. Weinstein 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, $13\frac{1}{4}$ Th. Schwefels und $13\frac{1}{4}$ 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. Gusseisen- späne 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 . $\text{KO}, \text{CO}_2 = 69,0$.

Dieses Salz heisst wegen seines Vorkommens in der Pflanzensche und wegen seiner alkalischen Eigenschaft vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile*, und wegen der Gewinnung aus Asche in Pöthen (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 seigt, 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 kohlen-saures Kali. Die Lauge wird von der Krystallmasse abgossen und diese selbst auf einem Trichter zum Abtröpfeln gebracht; enthält sie kohlen-saures Kali krystallisirt, so stellt man den Trichter auf einer Flasche an einen feuchten Ort, wo dann das kohlen-saure Kali zerfließt und abtröpfelt. Die von der Krystallmasse befreite Lauge enthält nun neben kohlen-saurem 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 und 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 kohlen-saure Kali bleibt, das, wenn Nichts mehr abläuft, in einem eisernen Kessel bis zur staubigen Trockne erhitzt und dann in wohl verschlossene Gläser gebracht wird.

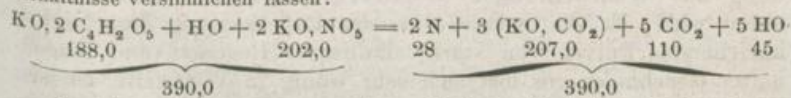
Die Prüfung der gereinigten Pottasche geschieht wie die des reinen kohlen-sauren Kalis, nur dass bei ersterer Spuren fremder Salze nicht berücksichtigt werden.

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 kohlen-sauren Kalis, *Kali carbonicum purum*, wofür sie folgende Vorschrift aufgenommen hat. Eine beliebige Menge gereinigten Weinstein 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 Trockne verdunstet, der Rückstand zerrieben und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Wenn die Calcination des Weinstein gehörig ausgeführt worden ist und dieser an und für sich rein war, so erhält man hierbei ein kohlen-saures Kali, das bis auf eine Spur von Kalk aus dem Weinstein als rein betrachtet werden kann; es ist jedoch diese Bereitungsmethode des kohlen-sauren Kalis eine sehr kostspielige, da höchstens 38% gewonnen werden, wenn man nicht damit die Darstellung des brenzlichen Weinstein-geistes (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 zweck-entsprechendes Verfahren zur Bereitung dieses reinen Salzes aufgeführt. Man soll drei Pfund gepulverten gereinigten Weinstein 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 vermischet und unter öfterem Umrühren eine Zeit lang hingestellt. Man bringt dann das Gemische auf ein (zuvor genässtes) Filter zum Abfließen, 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 kohlen-sauren 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 ($=\text{KO}, 2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3, \text{HO}$) 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:



Es müssten daher, wenn man eine vollständige Oxydation der brennbaren Weinsteinelemente und eine grössere Ausbeute von kohlen-saurem 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) kohlen-sauren Kalis erhält und der Salpeter, selbst im vollkommenen 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 kohlen-saures 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 kohlen-saures Kali krystallisirt, das nach dem Abflauen der Mutterlauge für sich eingetrocknet und aufbewahrt, dagegen diese nach dem Eintrocknen als gereinigte Pottasche verwendet werden kann.

Die Prüfung des kohlen-sauren Kalis geschieht auf Wasser durch Erhitzen in einer Glasröhre, in der mit Salpetersäure übersättigten Lösung durch Ein-

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 kohlen-sauren 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 kohlen-saure 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.

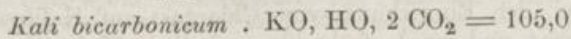
(Die Lösung von 1 Theil scharf getrockneten reinen kohlen-sauren Kalis in 2 Theilen destillirten Wassers ist in der Oestreich. Pharmacopöe als *Kali carbonicum purum solutum*, in der Preuss. als *Liquor Kali carbonici* mit den alten Synonymen *Liquor Salis Tartari* und *Oleum Tartari puri deliquium* 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 kohlen-saurem Kali (die Preuss. Pharmacopöe will eine Pottasche von wenigstens 70% an kohlen-saurem 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 kohlen-saurem 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 abwägt, 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 kohlen-saurem Kali. Eine ziemlich reine Pottasche wird durch Calciniren etc. der Rübenmelasse gewonnen.

Das kohlen-saure Kali wird häufig als solches zum innerlichen Gebrauch,

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.



Dieses Salz entsteht unter denselben Bedingungen wie das doppelkohlensaure 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 doppelkohlensauren Natron angegebene Weise Kohlensäuregas einströmen, wobei sich das doppelkohlensaure Kali auf der Oberfläche abscheidet und bald zu Boden sinkt; ist die Sättigung vollendet, so spült man die Krystallmasse einige Male mit wenig kaltem 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 gegläht giebt ein brauchbares kohlensaures Kali.

Die Prüfung dieses Salzes auf die Sättigung mit Kohlensäure geschieht wie die des doppelkohlensauren Natrons durch schwefelsaures Manganoxydul; Verunreinigungen aus dem kohlensauren Kali werden ganz nach derselben Weise erkannt, wie oben angegeben worden ist.

Das doppelkohlensaure 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 wässrigen Lösung nur $\frac{1}{4}$ seiner Kohlensäure. Seine wässrige Lösung löst metallisches Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von kohlensaurem Eisenoxyd - Kali ($3 [\text{KO,CO}_2] + \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{CO}_2$) auf, in welchem also kohlensaures Eisenoxyd enthalten ist.

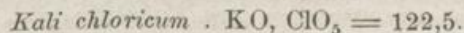
Das Salz wurde früher häufig angewendet, ist aber durch das gleichwirkende doppelkohlensaure Natron fast gänzlich verdrängt worden.

Unterchlorigsaures Kali.

Dieses Salz bildet in seiner zugleich Chlorkalium und doppelkohlensaures

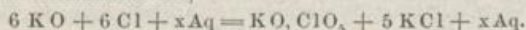
Kali enthaltenden Lösung die ursprüngliche Javelli'sche Lauge und wird wie das unterchlorigsäure Natron bereitet und verwendet.

Chlorsaures Kali.



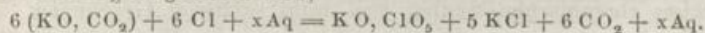
Dieses Salz wurde früher als eine Verbindung von Kali mit oxydirter Salzsäure (unserem Chlor) betrachtet und deshalb oxydirt salzsaures Kali, *Kali oxymuriaticum*, genannt. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Kalihydrat in Wasser gelöst und wurde früherhin auf diese Weise dargestellt; jetzt bereitet man es durch Zersetzung des chlorsauren Kalks mit Chlorkalium oder durch Einleiten von Chlorgas in ein wässriges 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 Aetzkalllösung ist zwar die einfachste, aber wegen der vorhergehenden Darstellung dieser Lösung die kostspieligste. Man leitet das gewaschene Chlorgas so lange in eine Kalllösung 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;

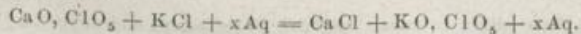


Das chlorsaure Kali krystallisirt zum grossen Theil aus und muss durch Abspülen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Man wendet wohl auch statt der Kalllauge 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 absorhirt wird; der Erfolg ist derselbe, nur dass hier die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird;



In beiden Fällen findet ein grosser Verlust von Kali statt, da das entstehende Chlorkalium einen sehr untergeordneten Werth hat. Man hat deshalb 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 Chlorealcium statt und dessen Sauerstoff tritt an das Kalium, das sich nun als Kali mit der Chlorsäure verbindet und wegen der Leichtlöslichkeit des Chlorealciums in Wasser als chlorsaures Kali auskrystallisirt;



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 trockenem 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, SO₃ = 87,0.

Dieses Salz führt auch die Bezeichnungen *Tartarus vitriola-*

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 ($\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + 2[\text{CaO}, \text{SO}_3] + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 4\text{HO}$) 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 kohlen-saures Kali sättigen wollte; zweckmässiger ist es, diesen Rückstand in gepulverten Zustand mit der bei der Reinigung der Pottasche abfallenden Mutterlauge, die Chlorkalium und kiesel-saures nebst etwas kohlen-saurem 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 feinzerrieben 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 Indigolösung auf Salpeter.

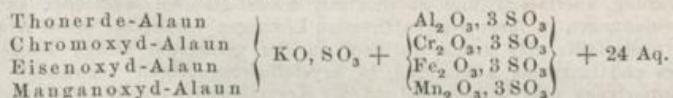
Das schwefelsaure Kali krystallisirt in wasserfreien, luftbeständigen, vier- und sechsseitigen Säulen und stellt gewöhnlich harte, ziemlich fest zusammenhängende Krystallrinden dar; es

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 verbindende 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.

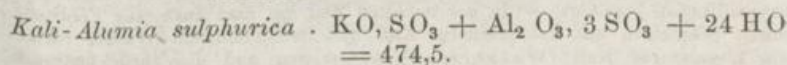
Das schwefelsaure Kali bildet mit Schwefelsäurehydrat das saure schwefelsaure Kali ($\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_3, \text{HO}$), welches krystallisirbar ist und als Abfall von der Bereitung der Salpetersäure auf rauchende Schwefelsäure und das neutrale Salz benutzt wird.

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:



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 anschliessen können. Von diesen Doppelsalzen hat nur der Thonerde-Alaun pharmaceutisches Interesse.

Schwefelsaures Alaunerde-Kali.



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 $+40^{\circ}$ 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 schwefelsäurem 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 Oktaedern, ist ziemlich luftbeständig und verwittert nur oberflächlich, schmilzt beim Erwärmen in dem Krystallwasser, entlässt dieses nach und

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 wässrige Lösung des Alauns so lange mit einer Lösung von kohlen-saurem 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 Grünspan) bei sehr gelinder Wärme und Zusatz von einer Drachme Campherpulver, das aber nach der Oestreich. Pharmakopöe 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, essigsauerm oder Bleioxyd als salpetersaure, essigsäure 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 feinertheilten Zustand in Kali- oder Natron-lauge und zersetzt auf trockenem Wege kohlen-saures 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 Glas-masse enthalten und diese wird oft, besonders in Gegenden, wo das Feuer-material theuer ist, mit kieselsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch der Glas-satz leichter schmelzbar wird. Auch die Glasur der verschiedenen irdenen

Geschirre enthält oft die kiesel-sauren Salze vom Kali, Natron und Bleioxyd.

Ogleich 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 deshalb ganz unzweckmässig, in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln Aetzlaugen und selbst Lösungen von reinem kohlen-sauren 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 kohlen-saure Kali über, wenn man die concentrirte Lösung desselben nicht krystallisiren lässt.

Arsenigsaures Kali.

Kali arsenicosum . $\text{KO, AsO}_3 = 146,0$.

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 kohlen-sauren 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.

Arsensaures Kali.

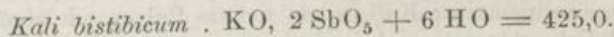
Dieses Salz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, quadratischen Oktaedern ($\text{K O, As O}_5, 2 \text{ H O}$), reagirt und schmeckt sauer, wirkt giftig und ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Das arsensaure Kali wird in der Kattundruckerei als Reservage gegen essigsäure Thonerde und essigsäures Eisenoxyd, so wie auch in Papier getränkt und mit Zucker bestreut als Fliegentod, das arsenigsäure Kali ebenfalls in der Kattundruckerei und zur Bereitung des Scheele'schen Grün (arsenigsäuren Kupferoxydes) benutzt; sie sollten jedoch wegen ihrer ungemeynen 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 ausgelangten Masse durch kochendes Wasser ausgezogen und die Lösung in verschlossenen Gläsern aufbewahrt, weil sie durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure in zweifach-antimonsaures und kohlenensaures 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.

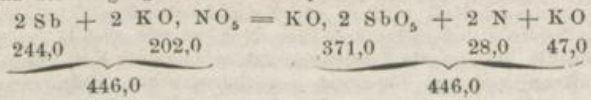


Dieses Salz ist in der Preuss. Pharmakopöe als *Kali stibicum* mit der älteren Bezeichnung *Stibicum oxydatum album s. Antimonium diaphoreticum ablutum* aufgeführt und wird durch Verpuffung des Antimons mit Salpeter dargestellt.

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 $+ 40^\circ$ 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

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 ergibt:

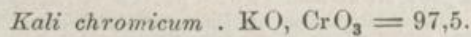


so findet sich in der verpufften Masse nicht allein Antimonoxyd und antimonsaures Antimonoxyd, sondern auch selbst reines Antimon vor und davon um so mehr, als zugleich trotz der hohen Temperatur auch salpetersaures und salpetrigsaures Kali nachweisbar ist. Man hat desshalb vorgeschlagen, die Menge des 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.



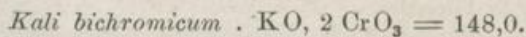
Dieses Salz bildet sich beim Erhitzen des Chromoxydes mit Salpeter und wird fabrikmässig durch Glühen des Chromeisensteins mit Salpeter gewonnen.

Der fein geschlemmte Chromeisenstein wird mit $\frac{1}{2}$ Salpeters oder mit $\frac{1}{4}$ Pottasche und $\frac{1}{12}$ 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.



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 $\frac{1}{3}$ Kali ab und verwandelt sich in dreifach-chromsaures Kali ($\text{KO}, 3 \text{CrO}_3$), 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.

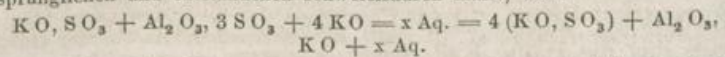
Mangansauges und übermangansauges Kali.

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 abgossenen 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 oxydierend wirken.

Alaunerde-Kali.

Diese Verbindung entsteht und wird als eine ziemlich reine wässrige 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



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 kohlen-saurem 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 salzsaureres 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 kohlen-saurem 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 Seifensiederflüssigkeit 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.

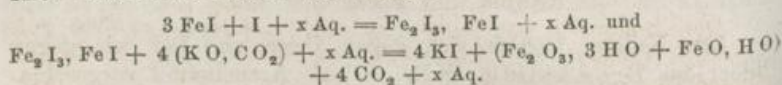
Iodetum Kalii . $KI = 166,0$.

Dieses Salz wird auch nach der älteren Ansicht iodwasserstoffsäures 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 kohlen-saurem, iodsäurem und schwefelsäurem 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 $50^\circ C$. 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 kohlen-säuren Kalis in destillirtem Wasser oder so viel davon zusetzen, dass das Eisenoxydoxydul vollständig gefällt wird. Das Gemische soll man eine Stunde hindurch auf $+100^\circ C$. 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)

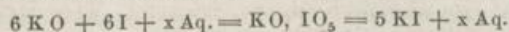
zusetzen, dass es vollkommen neutral wird, worauf man die Flüssigkeit zur Krystallisation bringen soll.

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 Eiseniodür, welches sich in dem Wasser löst, während der Ueberschuss an Eisen ungelöst bleibt. Durch den Zusatz von Iod zur Eiseniodürlösung entsteht ein Eiseniodidiodür (wenn bei den angegebenen Verhältnissen Eiseniodid 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:



Aber gerade in der Zersetzung des Eiseniodidiodürs mit kohlensaurem Kali liegt das Fehlerhafte dieser Methode; setzt man das kohlensaure Kali nur nach und nach zu, so schlägt sich zuerst Eisenoxydhydrat, dann Eisenoxydulhydrat und zuletzt selbst kohlensaures Eisenoxydul nieder; hat man nun einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali angewendet, so muss man diesen wieder durch eine Eiseniodürlösung und einen Ueberschuss dieser durch kohlensaures Kali zersetzen und es bleibt schwierig, eben den Punkt zu treffen, wo weder kohlensaures Kali noch Eiseniodür 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 allmählig, zuletzt in ganz kleinen Portionen Iod zu, bis die Flüssigkeit eben einen lichten Stich ins Gelbliche erhält. Hierbei findet eine Theilung des Kalis statt; $\frac{3}{6}$ desselben geben ihren Sauerstoff an Iod zu Iodsäure ab, die sich mit dem unzersetzten $\frac{1}{6}$ Kali zu iodsäurem Kali verbindet, während das aus dem $\frac{3}{6}$ Kali frei gewordene Kalium die entsprechende Menge Iod zu Iodkalium aufnimmt;



die erhaltene Flüssigkeit wird nun mit $\frac{1}{10}$ 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 iodsäuren 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 iodsäuren 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 kohlen-saures Kali durch das Aufbrausen beim Uebergießen mit Säure, auf iodsäures 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 perglänzenden Masse, ist an der Luft bei mässiger Glühhitze, in Glasröhren erst beim Weichwerden derselben flüchtig und löst sich in $\frac{3}{4}$ 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 kohlen-saures Kali, neben schwefelsaurem Kali aber durch Erhitzen von kohlen-saurem 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 unterschweflig-saurem Kali durch Erhitzen von Kalilauge mit hinreichendem Schwefel. Von diesen Verbindungen haben nur das Dreifach-

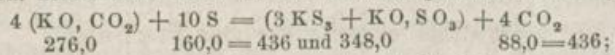
Schwefelkalium, weil es Bestandtheil der officinellen Schwefelleber ist, und das Fünffach-Schwefelkalium, da es mitunter zur Darstellung von Schwefelmilch verwendet und bei der Darstellung des Zinnober auf nassem Wege in Gebrauch gezogen wird, pharmaceutisches und technisches Interesse; das aus dem neutralen oder sauren schwefelsauren 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 . $\text{KO}, \text{SO}_3 + 3 \text{KS}_3$
= 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 kohlen-saurem Kali mit Schwefel dargestellt wird.

Dieses Präparat wird nach beiden Pharmakopöen rein aus reinem kohlen-saurem 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 kohlen-sauren Kalis vorschreibt und zur Schmelzung einen (jeden-falls hessischen) Tiegel gestattet, verordnet die Oestreich. Pharmakopöe (auch dem Zweck entsprechender) auf einen Theil gereinigten Schwefels nur anderthalb Theile reinen kohlen-sauren 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 $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Kalis bestimmt, Sauerstoff abzugeben, der sich mit der nöthigen Menge Schwefel zu Schwefelsäure und diese mit dem unzersetzten $\frac{1}{4}$ Kali zu schwefelsaurem Kali verbindet, in beiden Fällen also die Kohlensäure abge-schieden wird, während der übrige Schwefel an das Kalium zu einem Mehr-fach-Schwefelkalium tritt. (Dreifach-Schwefelkalium entsteht nur dann, wenn auf $27\frac{1}{2}$ Th. kohlen-sauren Kalis 16 Th. Schwefels genommen werden, denn



bei der Vorschrift der Oestreich. Pharmakopöe ist $\frac{1}{8}$ Ueberschuss, bei der Preuss. aber $\frac{1}{8}$ 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. kohlen-sauren 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 schwefel-saure Kali fehlt.

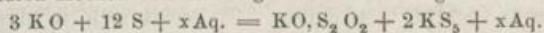
Die Prüfung des reinen Präparates geschieht am besten durch Ausziehen mit Weingeist und Prüfung des darin Unlöslichen, das nur aus schwefelsaurem Kali bestehen darf; ist es unterschwefligsaures Kali oder enthält es davon, so entwickelt es beim Uebergiessen mit wässrigen Säuren den Geruch nach Schwefligsäure und die Flüssigkeit lässt Schwefel fallen. Es muss überhaupt beim Ausziehen mit Weingeist etwa $\frac{1}{4}$ 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:



Es stellt trocken eine leberfarbene, überhaupt der Schwefelleber ähnliche Masse dar und löst sich leicht in Wasser; die wässrige 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 ($\text{SO}_2 + 2 \text{ SH} = 2 \text{ HO} + 3 \text{ S}$). 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 wässrigen Säuren Antimonwasserstoffgas zu entwickeln, was zu Verwechslungen mit Arsen Veranlassung geben kann.

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 wässrigen 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 Erdalkalien, alle übrigen Salze zersetzt und deshalb 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 kohlenurem 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 kohlenurem 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 ($\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5 = 2\text{NO} + 4\text{HO}$).

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 Brennstoffe, 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 ($3[\text{NH}_3, \text{CO}_2] + 2\text{HO} = [2\text{NH}_4\text{O} + 3\text{CO}_2] + \text{NH}_3$) zerfällt.

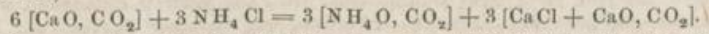
Anderthalb-kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum sesquicarbonicum. $2\text{AmO}, 3\text{CO}_2 = 118,0$.

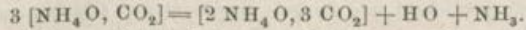
Dieses Salz ist von der Oestreich. Pharmakopöe als *Ammonium carbonicum siccum*, von der Preuss. aber als *Ammoniacum carbonicum* aufgeführt und wurde früher flüchtiges Laugensalz, *Alkali volatile*, benannt; es bildet sich bei der Zersetzung der vorher angeführten Verbindung mit Wasser und bei der Fäulniss 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;



Das neutrale kohlensaure Antimoniumoxyd zerfällt aber im Moment seiner Bildung in Ammoniak, Wasser und anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd;



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.

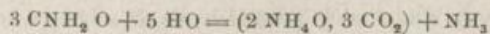
Die Prüfung des kohlensauren Ammoniaks geschieht auf feuerbeständige Stoffe durch die Verflüchtigung, auf Salmiak und schwefelsaures Ammoniak in der mit Salpetersäure übersättigten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum, auf unterschwefligsaures Ammoniak in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd an dem bald schwarz werdenden Niederschlag, auf Bleiweiss (aus dem abgeschabten Blei gebildet) durch Schwefelwasserstoff in der essigsäuren 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 wässrige 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 (weshalb 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 ($\text{AmO}, 2 \text{CO}_2$), 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 $\frac{1}{6}$ Kohlensäure und verwandelt in fünfviertel-kohlensaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak ($4 \text{AmO}, 5 \text{CO}_2$), das krystallinische Rinden bildet. Diese beiden Salze sind oft dem officinellen Präparat beigemischt.

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.



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*.

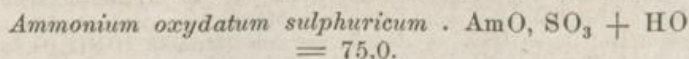
Die Preuss. Pharmakopöe (so wie jetzt die meisten übrigen Pharmakopöen) verordnet, dieses Präparat dadurch darzustellen, dass man acht Unzen kohlensauren Ammoniaks fein zerreibt und mit zwei Drachmen ätherischen Thieröles innigst vermischt, das Pulver aber als *Ammoniacum carbonicum pyrooleosum* in einem 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 übergegangen 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.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

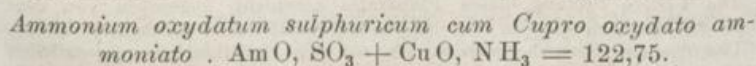
Dieses Salz findet sich natürlich als Mascagnin am Aetna und in dem Wasser der Lagunen von Siena und bildet sich bei der Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks mit Schwefelsäure oder einem Salz derselben.

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 der Rückstand in der geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst und die geklärte 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.

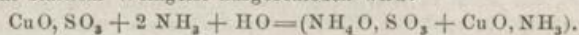
Dieses Doppelsalz wird auch Ammoniakalaun benannt und durch Fällung einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurer Ammoniaklösung und Umkrystallisation des Alaunmehls aus kochendem Wasser erhalten. Es ist dem Kalialaun so ähnlich, dass es nur durch das Verhalten gegen Alkalien, die daraus Ammoniak entwickeln, unterschieden werden kann, und kommt häufig statt desselben in den Handel.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Kupferoxydammoniak.

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.

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 wässrigem Weingeist löslich ist und deshalb bei Vermischung ihrer Lösung mit starkem Weingeist ausgeschieden wird:



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 wässrigen 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_3) ist krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; halb-phosphorsaures Ammoniak ($2 \text{AmO, HO, PO}_3 + \text{HO}$) ist schwierig krystallisirbar, reagirt alkalisch und findet sich als Doppelsalz mit phosphorsaurer Magnesia oder phosphorsaurem Natron im Pflanzen- und Thierreich; drittel-phosphorsaures Ammoniak

($3 \text{ AmO}, \text{PO}_5$) 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 deshalb und weil es früher zur Bereitung des Phosphors verwendet wurde, auch Harnsalz oder Phosphorsalz, *Sal urinae s. microcosmicum* genannt; es krystallisirt mit Wasser (als $\text{AmO}, \text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5 + 7 \text{HO}$) 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 phosphorsauerm Ammoniak, krystallisirt in durchscheinenden, unregelmässig zugespitzten, vierseitigen Säulen ($\text{AmO}, 2 \text{MgO}, \text{PO}_5 + 12 \text{HO}$) 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 Fällungsmittel 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 $\text{NH}_4 \text{Cl}$), Bromammonium (AmBr oder $\text{NH}_4 \text{Br}$) oder Iodammonium (AmI oder $\text{NH}_4 \text{I}$); von dieser Verbindung hat aber nur das Chlorammonium, jedoch dieses ein sehr grosses Interesse.

Chlorammonium.

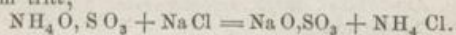
Chloretum Ammonii. AmCl . oder $\text{NH}_4 \text{Cl}$. = 53,5.

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 kohlen-saurem 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 crudum*, 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 kohlen-saurem 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 kohlen-saure 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 trockenem oder auf nassem Wege zersetzt.

Bei der Gewinnung des Salmiaks auf trockenem Wege aus schwefelsaurem Ammoniak wird dieses zu $\frac{4}{5}$ mit trockenem 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;



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 herausgekrüht und an dem Rand der Pfannen zum Abfließen 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 Mutterlauge 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 abgessene 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 kochend-heiss 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 geseiht, 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 lässt 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 Oktaedern, gewöhnlich aber in sehr langen, federartig an einander gereiheten Nadeln (Salmiakblumen), die bei der fabrikmässigen Gewinnung in kegelförmige Stücke wie Hutzucker zusammengesprengt werden. Er ist farblos, luftbeständig, unzersetzlich 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 deshalb hier erwähnt werden müssen.

Ammoniumzinnchlorür (AmCl, SnCl) ist leicht krystallisirbar und nicht wie das reine Zinnchlorür durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffgases veränderlich; es wird wie das reine Zinnchlorür verwendet.

Ammoniumplatinchlorid ($\text{AmCl}, \text{PtCl}_2$) 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 (AmCl, HgCl) 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 (AmCl, CuCl) ist ebenfalls krystallisirbar und in Wasser löslich und ein Bestandtheil nachstehender, in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführter Präparate.

Cuprum chloratum ammoniacale solum 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 kohlenaurer 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 solum dilutum* oder *Aqua antimiasmatica simplex Koechlini* wird eine Drachme concentrirter ammoniakalischer Chlorkupferlösung mit zehn Unzen destillirten Wassers vermischt.

Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solum concentratum, concentrirte ammoniakalische Chlorkupferquecksilberlösung wird durch Lösung von dreissig Gran Quecksilberchlorids in einer Unze concentrirter ammoniakalischer Chlorkupferlösung dargestellt. Als *Cuprum chloratum ammoniacale cum Hydrargyro solum dilutum* oder *Aqua antimiasmatica composita Koechlini* wird eine Drachme der letzten Lösung mit zehn Unzen destillirten Wassers vermischt.

Ammoniumeisenchlorid ($\text{AmCl}, \text{Fe}_2 \text{Cl}_3$) 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.

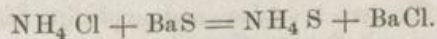
Die Prüfung des Eisensalmiaks geschieht auf beigemischtes Eisenoxyd, das auch beim Verdampfen der Lösung in zu hoher Temperatur erzeugt werden kann, durch dessen Unlöslichkeit in Wasser, und auf schwefelsaure Salze durch Chlorbaryum.

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-Schwefel-

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;

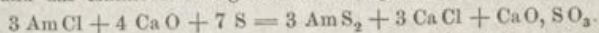


Man gewinnt diese Verbindung in Wasser gelöst als *Liquor Ammonii sulphurati* durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit, bis diese nicht mehr eine Bittersalzlösung fällt.

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, weshalb 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;



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.

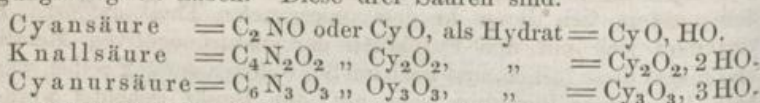
Die Verbindungen des Cyans.

Das Cyan (C_2N oder $\text{Cy} = 26,0$) 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.



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 Kräfteerregender 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 salpetrigen 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 ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{NO}$) verwandelt sich beim Eindampfen seiner Lösung, ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben, in Harnstoff ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{NO} = 3\text{CNH}_2\text{O}$).

Cyan und Wasserstoff.

Das Cyan verbindet sich nur dann mit Wasserstoff, wenn

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 . $C_2 NH$
oder $CyH = 27,0$.

Diese Säure wurde, weil man sie zuerst aus dem Berlinerblau abschied, Berlinerblausäure und von den Franzosen *Acide prussique* (*Acidum bcrussicum*, Preussische Säure) benannt und heisst kurzweg Blausäure. Sie erzeugt sich bei der Einwirkung wässriger 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.

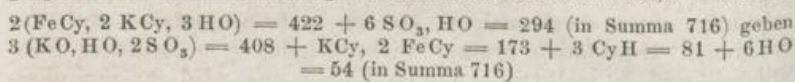
Die Darstellung der officinellen Blausäure von immer gleichmässiger Beschaffenheit hat stets die Aufmerksamkeit der Pharmaceuten auf sich gezogen und wir haben den Bestrebungen derselben eine so grosse Anzahl von Vorschriften zu verdanken, dass wir hier, da überhaupt dieses Präparat in der Heilkunde mit Recht in Misseredit kommt, uns nur auf die von der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommenen Vorschriften, die eine wässrige 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

und die Destillation aus dem Bade von siedendem Wasser, mit Hilfe 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 $\frac{1}{4}$ des Cyankaliums verhindert, damit eine grünlich blaue, bei der Temperatur des siedenden Wassers unzersetzbare Verbindung bildend, während $\frac{3}{4}$ 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



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 ($= \frac{1}{2}$ Unze 2 Skrupel) des ersteren $53\frac{3}{4}$ 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 Gewichtsmengen 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 $2\frac{0}{10}$ 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 Gesamtmengenflüssigkeit von $6\frac{1}{2}$ 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

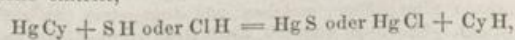
sie die Wirkungen der Blausäure zum Theil vernichtet, denn Blausäure und Weingeist heben gegenseitig ihre Wirkungen auf.

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 Gewichtsdifférenz beider bestimmt; 100 Gran erhaltenen Cyansilbers entsprechen 20, also 5 Gran des ersteren einem Gran wasserfreier Blausäure. Auch hier ist die Titrimethode 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,



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.

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 eigenenthümlicher Stoff, das Amygdalin, befindet, das durch die Gegenwart eines eiweissartigen Körpers unter Mithilfe 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 $6\frac{2}{3}$ 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.

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 deshalb an betreffender Stelle näher erörtert.

Die übrigen blausäurehaltigen officinellen Wässer sind:

Aqua Laurocerasi, Kirschchlorbeerwasser.

Dieses Wasser ist noch in der Oestreich. Pharmakopöe aufgeführt und soll auf die Weise gewonnen werden, dass man ein Pfund zerschnittener frischer Kirschchlorbeerblätter mit drei Pfund gemeinen Wassers der Destillation unterwirft und ein Pfund Destillats aufammelt. 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 Kirschchlorbeerblättern 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 Kirschchlorbeerblätter 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

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 trocknersaurer 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 Chloreyan bildet zwei isomere Modificationen, von denen die eine ($Cy Cl$) gasförmig ist und bei der Einwirkung des Chlors auf wässrige Blausäure im Dunkeln entsteht, die andere aber ($Cy_2 Cl_2$) 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 wässrigen Säuren Blausäure. Die wässrigen 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.

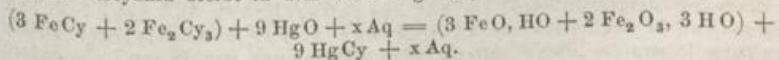
Durch die Verbindung der Cyanalkalimetalle mit den übrigen Cyaniden werden diese gewöhnlich löslich in Wasser und geben krystallisirbare Doppelsalze, welche bei Zusatz eines andern Metallsalzes unlösliche Doppelverbindungen bilden. Durch Säuren wird in den Doppelsalzen nur das in ihnen enthaltene Cyanalkalimetall 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 kohlen-sauren Alkalien zersetzen; die in ihnen gebundenen Metalle werden nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Alkalien gefällt.

Quecksilbercyanid.

Cyanetum Hydrargyri. $\text{HgCy} = 126,0$.

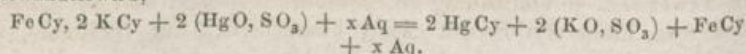
Diese Verbindung, nach der älteren Ansicht auch *Hydrargyrum oxydatum hydrocyanicum*, blausaures Quecksilberoxyd, benannt, ist die einzige zwischen Quecksilber und Cyan und entsteht bei der Berührung von Quecksilberoxyd mit Blausäure oder bei der Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxydes durch Kaliumeisencyanür.

Man bereitet das Quecksilbercyanid am billigsten aus einem guten Berlinerblau (3FeCy , $2\text{Fe}_2\text{Cy}_3$), indem man 8 Th. von diesem in fein zerriebnem 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;



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.

Man kann auch 10 1/2 Th. krystallisirten Kaliumeisencyanürs mit 15 Th. staubig trocknen schwefelsauren Quecksilberoxyds 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;



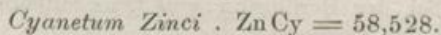
Das Gemische wird auf ein Filter gebracht, einige Male mit Wasser das Unlösliche ausgewaschen und die Flüssigkeit durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisirt zuerst das Quecksilbercyanid, während das schwefelsaure Kali in der Mutterlauge bleibt, die eingedampft und von dem Rückhalt 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.

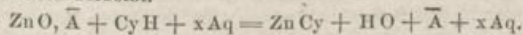


Diese Verbindung ist in der Oestreich. Pharmakopöe als *Zincum cyanatum sine ferro* oder *Zincum hydrocyanicum*, blausaures Zinkoxyd, aufgeführt und wird aus essigsauerm Zinkoxyd durch Blausäure gefällt.

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.

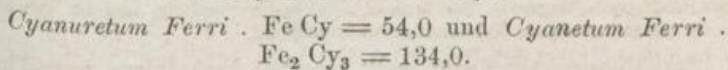
Der Vorgang ist einfach; die Essigsäure verdrängt aus dem kohlensauren

Zinkoxyd die Kohlensäure und bildet essigsäures Zinkoxyd und dieses wird durch die Vermischung mit Blausäure unter Freiwerden von Essigsäure in Zinkcyanid und Wasser zersetzt.



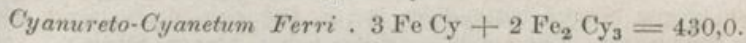
Das Zinkcyanid ist ein weisses, geschmackloses, aber äusserst giftig wirkendes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der neueren Zeit als Heilmittel, aber mit grosser Vorsicht benutzt wird und nicht mit dem Zinkeisencyanür (s. S. 542) verwechselt werden darf.

Eisencyanür und Eisencyanid.



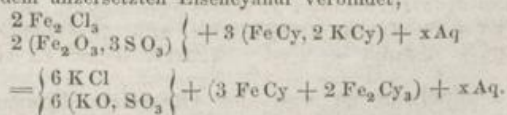
Beide Cyanide sind für sich unbekannt, können sich aber unter einander, wie Eisenoxyd und Eisenoxydul, in mehreren Verhältnissen verbinden. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

Eisencyanidecyanür.



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;



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 $2\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,25° B. einige Minuten gekocht, hierauf das ganze in einen Bottich abgelassen, hier unter stetem Umrühren mit $1\frac{9}{10}$ 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 $+25^{\circ}\text{C}$. 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 deshalb für die pharmaceutische Verwendung unbrauchbar.

Das Eisencyanidecyanür 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 allmählig 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 vermischt dient es als Anstrichfarbe, zum Bläuen von Papiermasse, in der Kattendruckerei u. s. w.

Eisencyanürcyanid (FeCy , $\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + \text{HO}$), 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 $+180^{\circ}\text{C}$. unter Abgabe von Wasser, Cyan und etwas Blausäure tief dunkelblau wird.

Eisencyanidsupercyanür (Fe_2Cy_3 , 3FeCy) entsteht bei der Zersetzung eines Eisenoxydsalzes durch Kaliumeisencyanid, ist etwas heller als Berlinerblau und wird als sog. Turnbills Blau zum Malen verwendet.

Zinkeisencyanür.

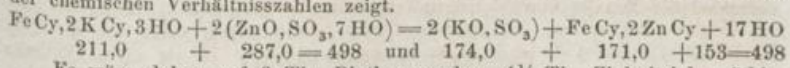
Cyanetum Zinci cum Cyanureto Ferri et ferrokalico.
 FeCy , 2KCy + FeCy , 2ZnCy + $= 12\text{HO}$,

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.

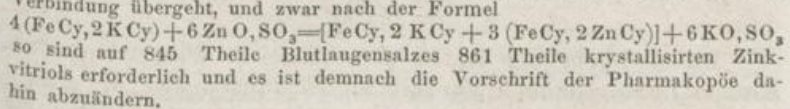
Die Oestreich. Pharmakopöe schreibt zur Gewinnung dieses Doppelsalzes vor, eine Unze Kaliumeisencyanürs in einem Pfund destillirten Wassers zu lösen und zu dem Filtrat eine Lösung von sechs Drachmen

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.

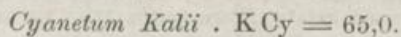


Es wäre daher auf 3 Th. Blutlaugensalzes $4\frac{1}{8}$ Th. Zinkvitriols nöthig, denn $211 : 287 = 3 : 4,13$; da aber Kaliumeisencyanür selbst mit in die neue Verbindung übergeht, und zwar nach der Formel



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.



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 Oktaedern, 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 wässrige 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.

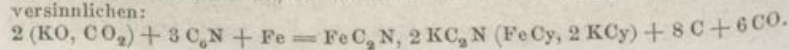
Cyankaliumeisencyanür.

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 Eisenoxydalkali, *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 kohlen-saurem Kali und Eisen und wird fabrikmässig dargestellt.

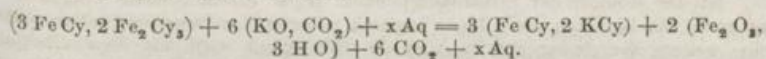
Die Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe gestatten die Verwendung des aus dem Handel bezogenen Blutlaugensalzes und nur die letztere bemerkt, die grösseren, nicht verwitterten, von schwefelsaurem Kali und anderen fremdartigen Stoffen ganz freien Krystalle auszuwählen.

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 rubig 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 (weshalb 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 (C₆N) als die Grundlage zur Bildung von Cyan und das Hilfsmittel zur Bildung von Kohlenoxyd und sonst reine Materialien an, so lässt sich der Process durch folgende Formel versinnlichen:



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 Schwefeleyankalium, 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 Blutlaugung 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 kohlen-saurem 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;



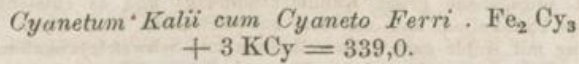
Die Flüssigkeit wird von dem Eisenoxyd durch Filtriren getrennt und zur Krystallisation verdampft, das dabei anschliessende Doppelsalz aber von anhängendem kohlen-saurem Kali und einem etwaigen Rückhalt von Schwefelsäure (wenn gereinigte Pottasche verwendet worden ist) dadurch befreit, dass man es in Wasser gelöst mit Essigsäure neutralisirt, dann mit essigsäurem Baryt die Schwefelsäure fällt, das Filtrat stark concentrirt und mit der zwei- bis dreifachen Raummenge starken Weingeists vermischt, wodurch essigsäures Kali und der Ueberschuss des essigsäuren 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 $+100^\circ\text{C.}$ 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.



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 $\frac{1}{4}$ des in dem gelben Blutlaugensalz enthaltenen Cyankaliums in Chlorkalium verwandelt und das dadurch frei werdende Cyan tritt an das Eisencyanür zu Eisencyanid, das sich mit dem unveränderten Cyankalium verbindet;



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 ($\text{C}_2 \text{NS}_2$ 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 $\text{CyS}_2 \text{H}$) wird aus den Rhodanverbindungen durch Schwefelwasserstoff, Salzsäure oder wässrige 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 zersetzenden 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

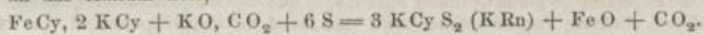
nur zum Theil in Wasser, meist in Weingeist löslich und werden beim Glühen zersetzt. Die Lösungen der Rhodanmetalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie Eisenoxydsalze blutroth färben, eine Eigenschaft, die zwar auch die Mekonsäure und Essigsäure, aber nicht in dem hohen Grade zeigen.

Rhodankalium.

Rhodanetum Kalii . KRn oder KCy S₂ = 97,0.

Dieses Salz heisst auch Schwefelcyanalkalium 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;



Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat zur Syrupconsistenz 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 wässrigen 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 (C₁₄ H₅ O₂ 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 . $C_{14}H_5O_3$, HO oder BzO ,
HO oder \bar{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 Proteinkörper. Man gewinnt sie für den medicinischen Verbrauch nur aus Benzoëharz.

Die Oestreich. und Preuss. Pharmacopöe haben zur Gewinnung dieser Säure gleichlautende Vorschriften gegeben. Man soll ein Pfund gröblich gepulverten Benzoëharzes (sehr zweckmässig 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 Schnüre 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 Schnüre ab und bringt die in dem papiernen Cylinder oder Kegel befindliche Benzoësäure in ein gut zu verschliessendes Glas.

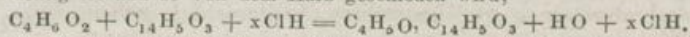
Der Vorgang ist sehr einfach; die Benzoësäure ist in dem Benzoëharz im ungebundenen Zustand neben einem flüchtigen Oel enthalten; beim Erhitzen verwandeln sich unter Schmelzung des Harzes beide in Dampf, der durch das Filtrirpapier dringt und hier den grössten Theil des Oeles absetzt, während sich die 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 kohlen saurem 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 kohlen sauren 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 kohlen saurem Na-

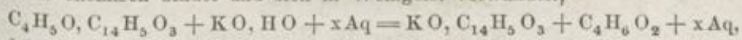
tron, digerirt die neutrale Flüssigkeit mit einer Quantität frisch gefällten, gehörig ausgewaschenen Alaunerdehydrats, welches den Farbstoff und das Harz anzieht, bringt das Ganze auf ein genässtes Filter, wäscht den Inhalt des Filters mit Wasser vollständig aus, concentrirt das Filtrat durch Verdampfen, vermischt die Flüssigkeit mit einer zur Abscheidung der Benzoëssäure hinreichenden Quantität Salzsäure und überlässt das Ganze der langsamen Abkühlung; die auskrystallisirte Benzoëssäure wird mit wenig kaltem Wassers abgespült und getrocknet; die Mutterlauge und das Spülwasser verdampft man so oft, als beim Erkalten noch schön krystallisirte Benzoëssäure erhalten wird.

Auf einen kürzeren, aber etwas kostspieligeren Weg wird reine Benzoëssäure 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 wässrige Flüssigkeit noch heiss mit derjenigen Menge Salzsäure vermischt, als zur Sättigung des verbrauchten Kalihydrates erforderlich ist, und der Abkühlung überlässt, wobei Benzoëssäure krystallisirt.

Die Gewinnung der Benzoëssäure auf dem letzteren Weg zerfällt in drei verschiedene chemische Vorgänge; durch die Destillation der weingeistigen Benzoëtinctur, welche alle in dem Harz enthaltene Benzoëssäure gelöst enthält, mit Salzsäure wird der Weingeist in Aether verwandelt, der sich im Moment seiner Bildung mit der vorhandenen Benzoëssäure zu Benzoëäther verbindet, der flüchtig ist und so von dem Harz geschieden wird,



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 Benzoëssäure anzieht und der abgeschiedene Aether im Moment seines Freiwerdens wieder Wasser chemisch bindet und sich in Weingeist verwandelt,



welcher durch Destillation wieder gewonnen werden kann. Das benzoësaure Kali wird durch die Salzsäure zersetzt, indem sich Chlorkalium und Wasser bilden, die Benzoëssäure aber abgeschieden wird;



Bei der selbst bereiteten, durch Sublimation gewonnenen Benzoëssäure 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 Benzoëssäure darf nicht medicinisch verwendet werden.

Die officinelle Benzoëssäure, 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 Benzoëssäure. Diese ist ohne Farbe und Geruch, hat einen stechenden, hinten nach süßlichen Geschmack, verursacht im Schlund Kratzen und Brennen, ist von schwach saurer Reaction, schmilzt bei $+150^0$ 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 $+ 100^{\circ}$ C. mit Wasserdämpfen, ist in Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar und wird nicht von verdünnter Salpetersäure zersetzt.

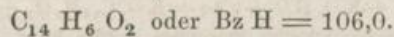
Die Benzoëssäure wird mitunter noch als innerliches und weit seltner als äusserliches Heilmittel benutzt und findet in anderer Beziehung gar keine Anwendung.

Benzoëssäure und basische Oxyde.

Die Benzoëssäure 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 und haben im löslichen Zustand den der Benzoëssäure eigenthümlichen Geschmack. Sie sind leicht durch die Eigenschaften der aus ihnen durch Säuren abscheidbaren Benzoëssäure 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.



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 $+ 180^{\circ}$ C. und kann ohne Zersetzung durch glühende Röhren geleitet werden; an der Luft verwandelt er sich in Benzoëssäurehydrat und durch Berührung mit Alkalien wird er ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben in einen festen krystallisirbaren Körper umgeändert; $\frac{1}{6}$ seines Wasserstoffs kann durch Chlor, Brom, Iod, Schwefel und Cyan substituirt werden. Ein Gemenge von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und etwas Benzoëssäure und Ameisensäure ist officinell als:

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 bitterer 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 fünf- und vierzig bis fünfzig 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 angeführt 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 Wasser 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 Salpetersäure veranlasst, während weingeistfreies Oel erst nach einigen Tagen durch Bildung von Benzoesäure 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 Wasser, des Kirschgeistes, Persicos, Zwetschenbranntweins u. s. w. aus.

Die Verbindungen des Oxalyls und Formyls.

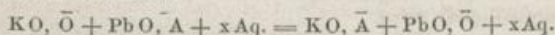
Das Oxalyl ($C_2 O_2$ oder Ox) ist als das Radical der Oxalsäure und das Formyl ($C_2 H$ oder Fo) als das der Ameisensäure aufgestellt worden; beide sind für sich unbekannt, haben aber wegen dieser Säuren und dem der Ameisensäure verwandten Chloroform pharmaceutisches Interesse.

Oxalsäure oder Oxalylsäure.

Acidum oxalicum . C_2O_3 oder $\bar{O} = 36,0$; 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.

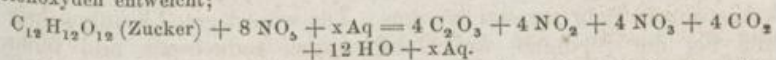
Man gewinnt die Oxalsäure aus ihrem natürlichen Kalisalz, dem sog. Sauerkleesalz dadurch, dass man dieses in heissem Wasser gelöst mit kohlen-saurem Kali so lange vermischt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr stattfindet, aber auch die Flüssigkeit geröthetes Lackmuspapier nicht blau färbt; ist 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 essigsauerm 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:



Das oxalsaure Bleioxyd ist unlöslich in Wasser und lässt sich durch Abgiessen und Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem gelösten essigsauerm Kali (das eingedampft und durch Zersetzung mit Schwefelsäure auf Essigsäure oder durch Glühen auf kohlen-saures Kali benutzt werden kann) trennen. Der getrocknete Niederschlag von oxalsauerm Bleioxyd wird mit $\frac{1}{3}$ 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 oxalsauern 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 Salpetersäure 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 $\frac{2}{3}$, zum Theil $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffs und entweicht als Salpetersäure 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;



Die erhaltene saure Flüssigkeit wird noch heiss filtrirt und in einer Porzellanschale der Abkühlung überlassen, die von den Krystallen abgossene 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 kaltem 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 ($\bar{\text{O}}$, 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 $+170^\circ$, das wasserhaltige Hydrat sogar schon bei $+155^\circ \text{C}$. 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.

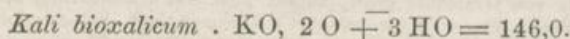
Die Oxalsäure wurde früherhin zu Limonaden verwendet, was aber sehr gefährlich ist; jetzt benutzt man sie vorzüglich als Reagens auf Kalk und Gold.

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 oxalsäuren 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 Raumeitheile 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 kohlen-saures Salz zersetzt werden. Die wässerigen Lösungen wirken bei der Siedhitze auf Goldlösungen reducirend und fallen selbst im sehr verdünnten Zustand die Kalksalzlösungen weiss.

Doppelt-oxalsaures Kali.



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 Salzhütchen 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 kohlen-saurem 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 Krystallhütchen 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-

ser, gar nicht in Weingeist löslich. Durch Neutralisation desselben mit kohlen-saurem Kali erhält man das neutrale oxalsaure Kali ($\text{KO}, \bar{\text{O}}, \text{HO}$) in sechsseitigen, rein salzig schmeckenden Säulen und durch Lösen des Sauerkleesalzes in heisser Salzsäure beim Erkalten das vierfach-oxalsaure Kali ($\text{KO}, 4\bar{\text{O}} + 7\text{HO}$) in kleinen weissen Säulen oder schiefen Oktaedern, die sehr sauer reagiren und schwer in Wasser löslich sind.

Das Sauerkleesalz wird wie die Oxalsäure und auch zum Weissmachen der Stroh-hüte, das neutrale Salz nur als Reagens und das vierfachsäure Salz als Aetzreserve bei der Kattundruckerei benutzt.

Von den übrigen oxalsäuren 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 seltenen Mineral, im Humboldtit 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 formicum s. formylicum. C_2HO_3 oder $\bar{\text{F}} = 37,0$
als Hydrat $\text{C}_2\text{HO}_3, \text{HO} = 46,0$.

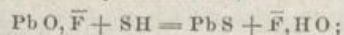
Die Ameisensäure findet sich fertig gebildet in den Ameisen und wahrscheinlich auch in mehreren anderen Insekten, ist auch ein Erzeugniss des Vegetationsprocesses einiger Pflanzenarten, wie sie z. B. in den Wachholderbeeren, in den Blättern mehrerer Pinus-Arten und sehr concentrirt in den feinen Haaren 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 kohlen-saurem 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 kohlen-sauren 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 $+ 60^\circ\text{C}$. zeigt und setzt hierauf in kleinen Quantitäten und unter Umrühren ein Gemische aus 3 Th. Schwefelsäure mit 3 Th. Wassers

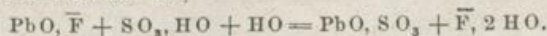
zu. Hierdurch wird bereits eine so heftige Reaction veranlasst, dass die Masse, wenn das Fass nicht wenigstens (die Theile als Pfunde angenommen) 70 bis 100 Quart fasst, übersteigt und eine Verflüchtigung von Ameisensäure stattfinden würde, wenn man nicht nach jedesmaligem Zusatz der Säure einen passenden, 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 $\frac{1}{4}$ 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 $2\text{CO} + 2\text{HO} = \text{C}_2\text{HO}_3, \text{HO}$). Der Vorgang ist jedoch nicht so einfach und aufgeklärt, denn es entstehen hierbei zugleich auch Essigsäure und eine besondere ölarartige Substanz von ganz eigenthümlichem brennendem und aromatischem Geruch und Geschmack, welche in Verbindung mit der Ameisensäure und vielen Wasserdämpfen übergehen. Das reine wässrige Destillat wird nun mit kohlsaurem 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 ($\bar{\text{F}}, \text{Aq}$) 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,



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 (\bar{F} , 2 Aq) erhält man dadurch, dass man 15 Th. staubig trocknen ameisensauren Bleioxyds mit 5 Th. reinen Schwefelsäurehydrats und $\frac{9}{10}$ Th. Wassers in einer Retorte übergießt, diese mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbindet und jene in Wasser, das $\frac{1}{3}$ Chlorecalcium 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;



Dieses zweite Hydrat der Ameisensäure hat jedoch einen höheren Siedpunkt als Wasser, wesshalb dessen Siedpunkt selbst durch Zusatz von Chlorecalcium 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 $+99^\circ$, 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 $+106^\circ\text{C}$., 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 wässrigen 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.

Ameisensäure und basische Oxyde.

Die Ameisensäure bildet mit den basischen Oxyden die ameisen-sauren Salze, *Formicates*, welche meist in Wasser löslich und auch krystallisirbar sind und durch die Mineralsäuren unter Verbreitung des eigenthümlichen Ameisensäuregeruches zersetzt werden; auf trockenem 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 ameisen-sauren Salzen sind zu erwähnen: das ameisen-saure Bleioxyd, welches zur Gewinnung der reinen Ameisensäure dient, das ameisen-saure Natron, welches zu gleichem Zweck und als Reductionsmittel für die edlen Metalle und Quecksilber bei analytischen Arbeiten verwendet wird, und das ameisen-saure Ammoniak ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$), welches dadurch merkwürdig ist, dass es beim raschen Erhitzen in einer Retorte in Blausäure und Wasser ($\text{C}_2\text{NH} + 4\text{HO}$) zerfällt, während Blausäure mit Wasser in Berührung häufig Ameisensäure und Ammoniak giebt, was wohl therapeutisch weiter zu prüfen wäre.

Chloroform.

Chloroformium . $\text{C}_2\text{HCl}_3 = 119,389$.

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 ameisen-saures Alkali giebt, überhaupt der Formylgruppe angehört.

Die Oestreich. Pharmakopöe giebt zur Vorschrift des Chloroforms folgende Vorschrift. Zehn Pfund unterchlorigsuren Kalks vermischt man in einer geräumigen Blase mit funfzehn Pfund gemeinen Wassers zu einem gleichförmigen Brei und fügt diesem ein Gemische von einem Pfund höchst-rectificirten 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 kohlen-sauren 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 wässrige

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 abgossen ist; im Fall der Scheidetrichter zum Verschiessen eingerichtet ist, kann man in demselben auch das Schütteln mit Schwefelsäure und nachher das Waschen mit kohlenaurer 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 Chlorealcium 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 Chlorealcium 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.^f

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_2H_3) und sein erstes Oxyd (C_2H_3O) sind unbekannt; letzteres kennt man aber in Verbindung mit Wasser, als Acetyloxydhydrat (C_2H_3O, 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 Acetylsäure oder Aldehydsäure ($C_2H_3O_2, HO$) über, welche sich auch beim glühenden Verbrennen des Weingeists oder Aethers

an der Glühlampe bildet und deshalb 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 $\bar{A} = 51,0$
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 werden.

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. Schnelllessigfabrikationsmethode, 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 wohlgeschmeckenderer 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 $\frac{2}{3}$ 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 Schnelllessigfabrikation 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 $+ 32^{\circ}\text{C}$. erwärmt und der Arbeitsraum auf eine ziemlich gleich hohe Temperatur gebracht. Durch die Oxydation des Weingeistes im Inneren des Fasses steigt die Temperatur auf $+ 45^{\circ}$ 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.

Die Prüfung des Essigs auf fremde säurevermehrnde, schärferzeugende 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 deshalb nicht massgebend. Die beiden ersten Säuren lassen sich leicht erkennen, wenn man auf einen bei 100° eingetrockneten Zuckersaft einen Tropfen des verdühtigen 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 weinsäuren oder oxalsäuren Kali erkennen und dadurch unterscheiden, dass nur letzteres in seiner wässerigen Lösung in Gypswasser einen Niederschlag von oxalsäurem 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 kohlen-sauren Natrons oder eine Drachme reinen kohlen-sauren 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 kohlen-saure 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 $\frac{2}{3}$ bis ein Ganzes mehr von kohlen-sauren Alkalien 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 kohlen-sauren Salzes noch saure Reaction, so setzt man von einer abgewogenen Menge des kohlen-sauren 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 kohlen-sauren Natrons oder eine halbe Drachme kohlen-sauren 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 wässriger Säuren an wasserfreier Säure) durch kohlen-saures Kali giebt, selbst wenn dieses keine fremden Salze enthält, nie ein sicheres Resultat, wenn nicht das reine kohlen-saure 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 Öffnen 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 Idae*, Himbeeressig, in der Preuss., *Acetum scilliticum*, Meerzwiebeleessig, 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 kohlen-sauren 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 kohlen-saures Kali unzweckmässig ist, weil dieses in den Officinen stets wasserhaltig sein muss, wenn es auch ganz vorschriftsmässig dargestellt worden ist. Die Anwendung von krystallisirtem kohlen-saurem 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 , 10HO . Es ist aber bereits am betreffenden Ort (S. 477) angegeben worden, dass das kohlen-saure 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 kohlen-sauren Kalk empfehlen. Bei der Anwendung desselben für derartige Säuregehaltsbestimmungen hat man eine rein weisse, dicht krystallinische und insbesondere 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 Cylinder-glas 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 $1\frac{2}{100}$ Gran) wasserfreier Essigsäure an. Da nach der Preuss. Pharmacopöe 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 $41\frac{2}{3}$ Gran) wasserfreier Säure enthalten sein und 1000 Gran desselben $40\frac{3}{4}$ (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 wässrige 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. Pharmacopöe haben diese wässrige Flüssigkeit als *Acidum pyrolignosum (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 Pharmacopöen bestimmt einen, wenn auch nur annähernden Säuregehalt, was uns nöthig erscheint, da der Pharmaceut gar keinen Anhaltspunkt erhält, dieses Präparat, das er nur aus dem Handel bezieht, mit Fug und Recht zurückzuweisen, wenn es mit Wasser verfälscht worden ist (die Ba-

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 pyroliginosum 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 Dreiviertel 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, andererseits 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, deshalb 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 essigsaurer Salze, wie essigsaurer Kali, Natron, Bleioxyd oder Kupferoxyd 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?) essigsaurer Natron 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 essigsaurer Natron und der Schwefelsäure nicht praktisch. Das essigsaurer Natron wird nemlich wie jedes andere essigsaurer Salz genau durch ein Aequivalent Schwefelsäure vollständig zersetzt, indem schwefelsaurer Natron entsteht und Essigsäure abgeschieden wird, die in Verbindung mit Wasser bei der stattfindenden Erwärmung als Dampf übergeht ($\text{NaO, A} + \text{SO}_3, \text{HO} + x\text{Aq} = \text{NaO, SO}_3 + \text{A, xHO}$). Nun ist die chemische Verhältnisszahl des essigsaurer Natron 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

135 : 51 = 36 : 11,03) betragen muss, zu dem des zugesetzten (= 12 Unzen), des in der Schwefelsäure enthaltenen ($2\frac{1}{5}$ Unzen, dann $49 : 9 = 12 : 2,2$) und das in dem essigsauren Salz selbst enthaltenen Wassers ($14\frac{1}{4}$ Unzen, denn $136 : 54 = 36 : 14,29$) rechnet, so erhält man eine Gesamtmasse von $39\frac{1}{2}$ Unzen, von denen bei genauer Befolgung der Vorschrift aber $6\frac{1}{2}$ 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 insbesondere durch die vorhandene freie Schwefelsäure mit Zersetzungsproducten, verunreinigt und brenzlich werden. Um das vorgeschriebene spezifische 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 Retortinhalt 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 spezifisches Gewicht höher als bei 1,04 liegt, bis dahin mit reinem Wasser zu verdünnen. Der Zusatz von saurem chloresaurem 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, andererseits 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 ($\text{CaO, } \bar{\text{A}} + \text{NaO, SO}_3 = \text{CaO, SO}_3 + \text{NaO, } \bar{\text{A}}$). Jetzt, wo die Soda (das rohe kohlen saure 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 kohlen sauren Natrons. Zur Beseitigung desselben und der noch mit der Salzmasse vermischten un-

verbrennten Kohle wird das Röstproduct in kochendem Wasser gelöst und die helle Lauge zur Krystallisation gebracht; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird nun reines essigsäures Natron gewonnen und dieses durch Zersetzung mit wässriger Schwefelsäure auf concentrirten Essig verarbeitet oder unter dem Namen Rothsals 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 vorgeordneten 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 Sauerstoffes im Platinmohr werden ihm zuerst 2 Antheile Wasserstoff 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 Sauerstoff auf und verwandelt sich in Essigsäurehydrat; denn $C_4H_4O_2 + 2O = C_4H_4O_3, HO$). 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 Schwefelsäure noch brenzlich riechen. Er soll so stark sein, dass er nach der Oestreich. Pharmakopöe $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes krystallisirten kohlensauren Natrons oder, nach der Preuss. Pharmakopöe $\frac{3}{8}$ 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, wesshalb 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

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 ($\text{SO}_2 + 2 \text{SH} = 2 \text{HO} + 3 \text{S}$), nachgewiesen. Brenzliche Beimengungen erkennt man besonders nach dem Neutralisiren des concentrirten Essigs mit einem Alkali durch den Geruch. Feuerbeständige Stoffe, wie essigsaurer Natron oder ein anderes essigsaurer 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 Ueberspritzen wie das essigsaurer 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 salpetersaurer (zweckmässiger essigsaurer) 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 essigsaurer 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 essigsaurer Natrons durch Schwefelsäure in das Destillat mit übergeht; ein so verunreinigter concentrirter Essig giebt beim Erwärmen mit salpetersaurem 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 essigsaurer Kalis, Natrons, Bleioxyds u. s. w. durch Schwefelsäurehydrat dargestellt; früherhin wurde der krystallisirte Grünspan (das wasserhaltige neutrale essigsaurer 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 schwefelsaurer 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 essigsäuren 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 ($\text{KO}, 2\text{SO}_3, \text{HO}$) bezweckt, das nun beim Erwärmen mit dem trocknen essigsäuren 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 ($\text{KO}, 2\text{SO}_3, \text{HO} + \text{NaO}, \bar{\text{A}} = \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{NaO}, \text{SO} + \bar{\text{A}}, \text{HO}$). 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 essigsäuren Natrons zu bewerkstelligen (denn $\text{NaO}, \bar{\text{A}} + \text{SO}_3, \text{HO} = \text{NaO}, \text{SO}_3 + \bar{\text{A}}, \text{HO}$). Es scheint bei der Aufstellung dieser Vorschrift die Ansicht massgebend gewesen zu sein, dass im Handel selten als concentrirte Schwefelsäure ein wirkliches Schwefelsäurehydrat, d. h. ein Präparat mit $81\frac{2}{3}$ 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 verarbeitet, keine mit einem höheren Gehalt als 80 und selbst bis zu $8\frac{0}{10}$ Gehalt an wasserfreier Säure; also immer wasserreichere vorfanden) oder, wenn sie wirklich das Hydrat war, durch Anziehung von Wasser beim öfteren Öffnen 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 essigsäuren 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 essigsäuren 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 $7\frac{1}{2}$ 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 essigsäuren 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 abgessene 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 ($\text{NaO, } \bar{\text{A}} + 2 \text{SO}_3, \text{HO} = \text{NaO, } 2 \text{SO}_3, \text{HO} + \bar{\text{A}}, \text{HO}$); 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 $4\frac{1}{10}$ 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 ($\text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_3 = \text{MnO, S}_2 \text{O}_5$); 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 Chloratrium verwandelt ($\text{NaO, } \bar{\text{A}} + \text{ClH} = \text{NaCl} + \bar{\text{A}}, \text{HO}$). 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 ($\bar{\text{A}}, \text{HO}$) ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei $12\frac{1}{2}^\circ$ ein spec. Gewicht von 1,063, bei 26° 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° in den festen krystallinischen Zustand über, aus welchem sie erst bei 12° 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 \bar{A} , 3 HO ausgedrückt wird) und fällt von hier an bei weiterer Verdünnung stetig (die Mischung, deren Zusammensetzung durch \bar{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 essigsäuren 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 essigsäuren Alkalien und Erdalkalien unter Rücklassung kohlsaurer 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 kohlsäures Alkali und eine schleimig gelatinöse Substanz bildet. Die Lösungen geben mit einer Quecksilberoxydullösung nach und nach silberglänzende Schuppen (von essigsäurem Quecksilberoxydul) und mit Eisenoxydsalzen eine gelbrothe Färbung; beim Erhitzen der Lösungen mit einem Eisenoxyd- oder Zinnoxysalz schlägt sich basisch-essigsäures Eisen- oder Zinnoxid nieder, das aber beim Erkalten wieder gelöst wird. Alle essigsäuren 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.

Essigsäures Zinnoxidul, $\text{SnO}_2 \cdot \bar{\text{A}}$, welches in Nadeln krystallisirbar und in Wasser löslich ist, auch sich leicht an der Luft höher oxydirt, dient als Beizmittel bei der Kattundruckerei.

Essigsäures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \bar{\text{A}}$, entweder durch Lösen von Silberoxyd in concentrirtem Essig, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer concentrirten Lösung von essigsäurem 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.

Essigsäures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum . $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \bar{\text{A}}$.

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 salpetersäure Quecksilberoxydullösung so lange mit einer Lösung von essigsäurem Kali vermischt, als diese noch einen Niederschlag veranlasst ($\text{Hg}_2\text{O} \cdot \bar{\text{A}} + \text{NO}_3 + \text{KO} \cdot \bar{\text{A}} + x \text{Aq} = \text{Hg}_2\text{O} \cdot \bar{\text{A}} + \text{KO} \cdot \bar{\text{A}} + \text{NO}_3 + x \text{Aq}$), 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 essigsäure Quecksilberoxydul ist eine blättrig krystallinische, weisse, seidenglanzende 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.

Essigsäures 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.

Neutrales essigsäures Bleioxyd.

Plumbum oxydatum aceticum . PbO \bar{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 kohlen-saures Natron gefällt und das hierbei entstehende kohlen-saure Bleioxyd entweder für sich als Bleiweiss oder nach dem Glühen als Bleioxyd, das essigsäure 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 Bleies 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 kohlen-sauren 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 essigsäuren 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 essigsäuren 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 essigsäure 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 kohlen-saures 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 vermisch 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 essigsäure 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 essigsäuren 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 Firnissieden u. s. w.

Basisches essigsäures Bleioxyd.

Plumbum oxydatum subaceticum.

Das Bleioxyd verbindet sich nach drei Verhältnissen mit Essigsäure zu basischen Salzen; $\frac{2}{3}$ essigsäures Bleioxyd (PbO , $\frac{2}{3} \bar{\text{A}}$ oder 3PbO , $2 \bar{\text{A}}$) 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 reagir-

renden, in Wasser und Weingeist löslichen Prismen. $\frac{1}{3}$ essigsaures Bleioxyd (PbO , $\frac{1}{3} \bar{\text{A}}$ oder 3PbO , $\bar{\text{A}}$) 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. $\frac{1}{6}$ essigsaures Bleioxyd (PbO , $\frac{1}{6} \bar{\text{A}}$ oder 6PbO , $\bar{\text{A}}$) 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 (nämlich 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 geglähter 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 kohlen-saurem Bleioxyd genommen ist; dieses macht oft bis einige 30% des käuflichen, besonders des nass gemahlten 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 Arabischgummi-schleim 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 allmählig 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 deshalb zur Abhilfe 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.

Essigsaurer Zinkoxyd ($ZnO, \bar{A}, 3HO$) 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 kohlen-saurem 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 ($PbO, \bar{A} + ZnO, SO_3 + xAq = ZnO, \bar{A} + PbO, SO_3 + xAq$) bereiteten Augenwässer aus und dient, wie erwähnt, zur Bereitung von Cyanzink.

Essigsaurer Kadmiumoxyd (CdO, \bar{A}) ist ein Bestandtheil derjenigen Augenwässer, die aus schwefelsaurem Kadmiumoxyd und Bleizucker ($PbO, \bar{A} + CdO, SO_3 + xAq = CdO, \bar{A} + PbO, SO_3 + xAq$) bereitet werden.

Essigsaurer Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum aceticum. CuO, \bar{A}, HO .

Dieses in der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe aufgenommene Salz ist ein Erzeugniss der Fabriken.

Dasselbst wird es entweder durch Lösen des basischen Salzes, des Grünspans, in concentrirtem Essig oder auf dem Wege der wechselseitigen Affinität aus schwefelsaurem Kupferoxyd und essigsauerm Bleioxyd, zweckmässiger essigsauerm Kalk ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{PbO}$ oder $\text{CaO}, \bar{\text{A}} + \text{Aq.} = \text{CaO}$ oder $\text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{CuO}, \bar{\text{A}} + x \text{Aq.}$) 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 essigsauere 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 essigsauere 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 essigsaueres Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum subaceticum . $3 \text{CuO}, \bar{\text{A}}, 6 \text{HO}$.

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 Weinstretern 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 $\frac{2}{3}$ essigsäure Kupferoxyd ($\text{CuO}, \frac{2}{3} \bar{\text{A}}$ oder $3\text{CuO}, 2\bar{\text{A}}$) und in das unlösliche $\frac{1}{3}$ essigsäure Kupferoxyd ($\text{CuO}, \frac{1}{3} \bar{\text{A}}$), 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 Treestern und wegen der Einwirkung der Kohlensäure mit kohlen-saurem 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 deshalb kein unbedeutender Industriezweig und Handelsartikel der südlicheren weinbautreibenden Länder.

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd von wechselnder Zusammensetzung ist die so ausgezeichnet schöne, aber auch so gefährliche Malerfarbe, das Schweinfurter Grün, welches durch Kochen von Grünspan mit Arsenig-säure und Wasser erhalten wird. Vermischt man hingegen die siedende Lösung des neutralen essigsäuren 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.

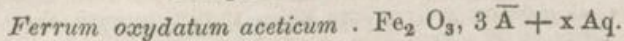
Essigsäures Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum aceticum . $\text{FeO}, \bar{\text{A}}$.

Dieses Salz lässt sich durch Einwirkung von mässig concentrirter Essigsäure auf Schwefeleisen ($\text{FeS} + \bar{\text{A}}, \text{HO} + x \text{Aq} = \text{FeO}, \bar{\text{A}} + \text{SH} + x \text{Aq}$), zweckmässiger durch wechselseitige Affinität aus schwefelsaurem Eisenoxydul und essigsäurem Bleioxyd ($\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{PbO}, \bar{\text{A}} + x \text{Aq} = \text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \bar{\text{A}} + x \text{Aq}$) 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 essigsäuren Kalis und 1 Theil schwefelsäuren 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.

Essigsäures Eisenoxyd.



Dieses Salz kennt man nicht in fester Form; seine wässrige Lösung ist von der Oestreich. 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 essigsäure 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 deshalb 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 deshalb 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 fallenden Eisenchloridlösung und des zur Lösung des Oxydes vorgeschriebenen Menge concentrirten Essigs stattfindet. Es wird deshalb auch bei Befolgung der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe ein viel gleichmässigeres Präparat erzielt, als nach 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 vollständig 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 essigsäure 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 ($\text{FeO}_{1,5}$) = 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 essigsäure 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 Eisenoxydhydratschlamm (vergl. S. 414.) mit einem Theil essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit bei jedesmaliger Verordung 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 essigsäure Eisenoxydlösung technisch wie das Oxydulsalz verwendet.

Essigsäure Thonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\bar{\text{A}}$) wird in Wasser gelöst rein durch Neutralisiren von concentrirtem Essig mit feuchter Thonerde, mit schwefelsauren oder essigsäuren Alkalien vermischt durch Zersetzung irgend eines Thonerdealauns mit essigsäurem 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 ($\text{BaO}, \bar{\text{A}}, \text{HO}$) wird durch Neutralisiren des concentrirten Essigs mit Schwefelbaryum ($\bar{\text{A}} + \text{BaS} + \text{HO} + x\text{Aq} = \text{BaO}, \bar{\text{A}} + \text{SH} + x\text{Aq}$) oder reiner mit kohlsaurem 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 ($\text{CaO}, \bar{\text{A}}$) 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 essigsäuren Salzen und Essigsäure selbst und auch häufig in der Baumwollenfärberei und Kattundruckerei statt des Bleizuckers zur Darstellung von Beizen.

Essigsames Natron.

Natrum aceticum . $\text{NaO}, \bar{\text{A}}, 6 \text{HO}$.

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 kohlelsauren Natrons oder soviel nöthig ist (in kleineren Quantitäten) vermischen, bis das Natron etwas vorwaltet (also die Flüssigkeit das Curcumapapier 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 essigsame Natron der Fabriken nöthigen Falles umkrystallisirt; die fabrikmässige Gewinnung desselben ist gelegentlich bei der Darstellung der Essigsäure angegeben. Da in den Fabriken aber auch essigsames Natron bei der Darstellung von Bleiweiss aus Bleizucker und kohlelsaurem Natron ($\text{PbO}, \bar{\text{A}} + \text{NaO}, \text{CO}_2 = \text{NaO}, \bar{\text{A}} + \text{PbO}, \text{CO}_2$) 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 essigsamen Natrons ist zu versuchen: auf schwefelsames Natron durch Chlorbaryum, auf kohlelsaures Natron durch Curcumapapier, auf unterschwefligsames Natron und Chlornatrium durch salpetersames Silberoxyd (das bei Gegenwart des ersteren einen selbst im Dunkeln schwarz werdenden Niederschlag giebt), auf ameisensames Natron in der schwach angesäuerten und erhitzten Lösung ebenfalls durch salpetersames Silberoxyd an der stattfindenden Reduction, auf Eisen durch Kaliumeisencyanür, auf Kupfer, Zinn oder Blei durch Schwefelwasserstoff und auf essigsames Kali durch dessen Zerflüsslichkeit an der Luft und, wie auf andere Kalisalze, in der concentrirten Lösung durch Weinstein säure 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 essigsame 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

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 essigsäure Natron als innerliches Heilmittel, besonders aber zur Darstellung von Essigsäure und technisch für die Darstellung der Rothbeize (essigsäuren Thonerde), wesshalb es auch Rothsatz genannt wird.

Essigsäures Kali.

Kali aceticum . KO, \bar{A} .

Das essigsäure Kali, früherhin als *Terra foliata Tartari* im Gebrauch, ist nach der Preuss. Pharmakopöe auf folgende Weise darzustellen:

Sechs Unzen reinen kohlen sauren Kalis werden mit sechs zeh'n Unzen oder der hinreichenden Menge concentrirten Essigs gesättigt; die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad in einem Porzellengefäss 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 kohlen sauren Kalis zu. Das Verdampfen der filtrirten Lauge bei den angegebenen Temperaturgraden ist reine Zeitverschwendung und das Präparat wird nie dabei vollkommen trocken ausfallen. Das essigsäure 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 Öffnen feucht wird, was bei grossen Standgefässen unvermeidlich ist. Die Anforderung, die in einigen pharmaceutischen Lehrbüchern gemacht wird, das getrocknete essigsäure Kali wegen eines Gehaltes an Kieselerde, die ihm selbst aus dem reinsten kohlen sauren 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 verdammern, doch halten wir sie für unwesentlich, da bei Anwendung des durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter u. s. w. gewonnenen kohlen sauren 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 wässrige concentrirte Lösung erhalten wird, ist doch

noch so viel Kieselerde (an Kali gebunden) vorhanden, dass ein daraus dargestelltes essigsäures Kali beim Lösen in Wasser einen bedeutenden Absatz giebt und deshalb umgearbeitet werden muss, wenn das Präparat den Anforderungen entsprechen soll. Die Vorschriften, denen zu Folge essigsäures Bleioxyd durch Zersetzung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali ($\text{PbO}, \bar{\text{A}} + \text{KO}, \text{CO}_2$ oder $\text{SO}_3 + x \text{Aq} = \text{PbO}, \text{CO}_2$ oder $\text{SO}_3 + \text{KO}, \bar{\text{A}} + x \text{Aq}$) auf essigsäures Kali bearbeitet werden soll, sind wenigstens in Betracht der Anwendung von schwefelsaurem Kali wegen des entstehenden werthlosen, aber etwas in essigsäurem 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 beigemischt bleibt.

Die Prüfung des essigsäuren Kalis ist der des essigsäuren 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 essigsäuren Silberoxyd niedergeschlagen werden könnte) und oxalsaures Kali gefällt werden und mit Schwefelwasserstoff keine Färbung geben (essigsäures Kali wirkt auf Zinn etwas lösend, deshalb darf man die Verdampfung seiner Lösung nicht in Gefässen von Zinn vornehmen).

Das essigsäure 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 essigsäure Kali innerlich und zwar wegen seiner Zerfließlichkeit meist in Lösung. Eine wässrige Lösung aus 1 Theil Salzes und 2 Theilen Wassers, wie sie früher dargestellt wurde, ist als *Liquor Kali aceticum* 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 $33\frac{1}{3}$ Procent klare Flüssigkeit enthalten. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet für ihr essigsäuren Kalis enthalten. 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 essigsäure 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 deshalb als belebendes Riechmittel benutzt wird, aber in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt werden muss.

Essigsäures Ammoniumoxyd oder Ammoniak.

Ammonium oxydatum aceticum . H_4NO, \bar{A} oder AmO, \bar{A} .

Dieses Salz wird durch Erhitzung von trockenem essigsäurem Kali mit $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes Salmiak ($KO, \bar{A} + H_4NCl = KCl + H_4NO, \bar{A}$) 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. Pharmacopöe 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. Pharmacopöe, 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 essigsäuren 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 essigsäure 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.

Die Verbindungen des Aethyls.

Das Aethyl (C_4H_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_4H_5O oder AeO.

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 $\frac{2}{3}$ 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 allmählig stärkerem Feuer eingeleitet, dass das Gemenge anhaltend kocht, indem man allmählig 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 Corrodierung 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 $\frac{1}{2}$ Zoll hohen Schicht Sand ruht und mit einer gleichen bis $\frac{2}{3}$ ihres Bauches umgeben und überhaupt so vorge richtet 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 $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ 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 langröhri gen 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 deshalb 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

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 Auffluss 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 darnach 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

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 wasserstoffziehend wirkt und neben der gebildeten Schwefligsäure, Kohlensäure und einer kohligten 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 beendet; 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 deshalb 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 wässriger 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 vorhanden sein. Die Beseitigung des ersteren wenigstens bezweckt das von der Preuss. Pharmakopöe vorgeschriebene Reinigungsverfahren, indem durch das Schütteln mit $\frac{1}{3}$ 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 furerst in einer Blase mit Kühlapparat der Destillation so lange unterwirft, als das Destillat noch leichter als Wasser ist, worauf man dasselbe mit soviel zerstückeltem Chlorcalcium [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 abgessene 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 deshalb zu nennen ist, weil sie die erste rationelle war. Nach dieser Theorie wird der Weingeist ($C_4H_6O_2$) als eine Verbindung von 1 Antheil eines dem ölbildenden Gas polymeren Kohlenwasserstoffes, Aetherin = C_4H_4 , mit 2 Antheilen Wassers = $2HO$ (also = $C_4H_4, 2HO$) 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 ($C_4H_6O_2 - HO = C_4H_5O$), im zweiten aber ölbildendes Gas oder Aetherin ($C_4H_6O_2 - 2HO = C_4H_4$ oder $4CH$) 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-

zogen wird, als auch dasjenige, welches nur Verdünnungswasser ist, sich mit dem Aether verflüchtigt (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 ($C_4H_3O, SO_3 + SO_3HO$) zu betrachten, bei einer Temperatur zwischen 120 und 160° Aether entwickle, die Aetherbildung dahin erklärt, dass sich in dem äthergebenden Gemische ein Theil der Schwefelsäure mit dem Aethyloxyd des Weingeists zu Weinschwefelsäure, ein anderer Theil aber mit dem Wasser verbindet 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, weshalb 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 zersetzt 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 Elektrizität, 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 $\frac{1}{30}$ Wassers lösen, ist mit Weingeist, ätherischen und fetten Oelen mischbar, löst die Salzezeuger, 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 Substituierung des bei der Bereitung der ätherischen Extracte wieder gewonne-

nen Aethers) haben, beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wassers in einer calibrischen und wo möglich graduirten engen Glasröhre nicht mehr als $\frac{1}{10}$ 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 kohlen saures 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. Pharmacopöe 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 Terpeninöls 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. C₄ H₆ O₂ oder AeO, 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 $+ 2^{\circ}$ 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

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 erheitend, im Uebermass getrunken aber berauschend wirkt. Der Traubenzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ist bei gehöriger Gährung vollständig in Kohlensäuregas und Weingeist ($C_{12}H_{22}O_{11} = 4CO_2 + 2C_4H_6O_2$) 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 Federtheil 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 (Apfelwein, 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 Blüten und Kräuter zugesetzt, giebt den Würzwein, Kräuterwein und Blütenwein, 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*. Weshalb 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. Pharmacopöe 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 $\frac{1}{2}$ Loth gereinigten Weinstein in 12 Loth Bittermandelwassers und einer gleichen Menge Pomeranzenblüthenwassers nebst $\frac{1}{4}$ 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 $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ 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 vorgehen. 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 geschroteten 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 (weshalb auch der wässrige Auszug des Gerstenmalzes auf Stärkmehl zuckerbildend wirkt, das Malz aber deshalb 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 gewordenen 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), weshalb 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 deshalb Franzbranntwein, *Spiritus Vini gallici*, benannt. Durch nochmalige Rectification desselben erhält man den Cognac, durch Destillation der Weihen 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, wenig gegohrnen Reiswassers, der Rum in Ost- und Westindien durch Destillation eines gegohrnen Gemisches von Zuckerrohrsafte 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

als nachgemachte Kunstproducte vor. Der Zuckerbranntwein oder Taffia wird aus dem gegohrnen Spülwasser der Geräthschaften in Zucker- raffinerien gewonnen.

Der Kirschen- und Pflaumenbranntwein, ersterer auch Kirschwas- ser, 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 ge- gohrnen 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 (mitun- ter auch Weizenbranntwein) aus geschrotetem Roggen (oder Weizen) und der Kartoffelbranntwein. Auch werden in der neuern Zeit nicht selten Rübenbranntwein und Rübenmelassenbranntwein aus den Zucker- rüben und dem nicht krystallisirbaren Theil des Zuckerrübensaftes oder viel- mehr sogleich die stärkeren Weingeistarten daraus bereitet, was in den Brannt- weinbrennereien 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 Gesamtheit 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 Wein- geist 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 Schwefel- säure 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 ge- worden 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 Brannt- weinarten 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 dreiundfunzig und zwei Drittel Raumtheilen destillirten Wassers von derselben Temperatur oder aus hundert Gewichtstheilen des ersteren und vierundsechzig 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 Pflanzkohle 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 grössten 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 linnenenes Tuch laufen, beyor 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 Brennspritus 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 Strohalm laufen und muss von dem Zeitpunkt an, wo die Hälfte bis Dreifünftel 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 essigsuren Kalis, wie es auf die S. 582 angegebene Weise, aber mit Anwendung von gereinigter Pottasche erhalten wird, mit vier Pfund höchst rectificirten Weingeists übergiesen, 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 essigsure Kali kann zu neuen Destillationen verwendet werden. Das essigsure 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 essigsuren 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 essigsuren Kalis zum Wasser theilweise überwindet, wesshalb das Destillat immer noch eine gewisse Quantität Wassers enthält. Uebrigens kann statt des theuren essigsuren 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 essigsures 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 essigsure 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 abgibt.

Der wasserfreie Weingeist oder Alkohol, *Spiritus Vini s. Alcohol 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 geglähten, fein gepulverten kohlen-sauren 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 stattfindend, 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 Harzfirnis 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 vermisch 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 aufammelt, 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 untadelhaft 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 ekelregenden 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 Elektrizität, bricht stark das Licht, siedet bei $+78^{\circ}$, 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 Temperaturniedrigung.

Aus der beim Vermischen des Weingeists mit Wasser stattfindenden Verdichtung geht hervor, dass die Gewichts- und Volumenprocente eines wässrigen 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		Weingeistgehalt in Procenten:	Specifisches Gewicht bei 17,5°, wenn die Procente sind nach	
	Volumen	Gewicht:		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	99	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		rectificirten in		höchstrectificirten Weingeist in	
	Raumtheilen.	Gewichtstheilen.	Raumtheilen.	Gewichtstheilen.	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		rectificirten in		höchstrectificirten Weingeist in	
	Raumtheilen,	Gewichtstheilen.	Raumtheilen,	Gewichtstheilen.	Raumtheilen,	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	—	—	—

Diese Tabelle zeigt recht auffallend den Unterschied in dem Weingeistgehalt des Dampfes und der siedenden Flüssigkeit, sobald die Temperatur über 62° R. oder $77,5^{\circ}$ 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 deshalb 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 eigen thümlichen 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 $+127^{\circ}$), 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 wässrige Lösung giebt unter 120° nur Weingeist aus; sie giebt mit den basischen Oxyden, selbst mit Baryt, in Wasser lösliche Salze.

Die Weinschwefelsäure ist deshalb 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 allmähliges Zutropfen 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_4H_5O, NO_3 .

Das salpetrigsaure Aethyloxyd erzeugt sich im reinen Zustand, wenn Salpetrigsäure auf wässrigen Weingeist wirkt, wobei sich die Verbindung bei gehöriger Abkühlung sogleich abscheidet und eine blassgelbe, bewegliche, schon bei $16,4^{\circ}$ 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. Pharmakopöe 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 kohlen-saurem 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 abgessene 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 stattfindet, 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 deshalb 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 kohlen-sauren 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 möglicher 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 Chlorecalcium 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.

Essigsäures Aethyloxyd oder Essigäther.

Aethylum oxydatum aceticum, *Aether aceticus*. AcO , $\bar{\text{A}}$
oder $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$.

Der Essigäther bildet sich bei der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem Weingeist auf essigsäure 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 essigsäuren 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-

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 essigsäuren 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 essigsäures 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 essigsäurem 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 essigsäuren 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, $1\frac{1}{2}$ Anth. Weingeist u. 2 Anth. Schwefelsäure, Preuss. „ 1 „ „ 2 „ „ „ 2 „ „ „ heraus, wodurch die Uebelstände erregt werden, dass einerseits unveränderter Weingeist gleich in Anfang der Destillation, andererseits 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 essigsäuren Natrons 10 Theile höchst rectificirten Weingeists und mindestens 30 Theile Schwefelsäure nach der Oestreich. oder auf 12 Th. wasserfreien essigsäuren Natrons $6\frac{1}{2}$ Theile alkoholisirten Weingeists und 22 Theile Schwefelsäure nach der Preuss. Pharmakopöe und selbst die Schwefelsäure um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ 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 essigsäure 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 essigsäure 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 abzugliessen und für sich zu rectificiren. Die Rectification über Chlorcalcium, 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 $A,7HO$ 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 auf sammeln, das mit seinem halben Volumen concentrirter Kalisalz-lösung 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 $\frac{1}{8}$ bis höchstens $\frac{1}{4}$ verlieren, und kohlen-saures 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 Räucheressenzenzen 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

Officinen verlangt werden und aus Butterseife oder irgend einem baldriansauren Salz durch Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure analog dem Essigäther darzustellen sind, so wie der Oenanthäther oder das önanthyligsaure 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 jedenfalls 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 ($C_2H_5O, HO + ClH = C_2H_5Cl + 2HO$). 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*, Chlorätherweingeist 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 sechsunddreissig 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 zusetzen 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.

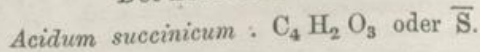
Der Chlorätherweingeist soll eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und gleichem, aber auch gewürzhaftem Geschmack und von 0,815 bis 0,820, nach der Oestreich. Pharmakopöe von 0,83 bis 0,84 spec. Gewicht, durchaus neutral und vollständig flüchtig sein und darf durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden; beim Vermischen mit der 3- bis 4fachen Menge Wassers lässt er einen öartigen 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 Aenderthalb-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 $\frac{1}{3}$ 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.



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 allmählig 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 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 fliegend 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 „*Camera-chemie*“ 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 Bernsteinsäure 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 wässrigen 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

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-medizinische 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 essigsauerm Kalk und als Absatz kohlenaurer Kalk ($6 C_4H_2O_4 + 3HO = C_4H_2O_3, HO + C_4H_3O_3 + 4 CO_2$).

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 ($S.HO$) in farb- und geruchlosen, luftbeständigen, schiefen reetangulären 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

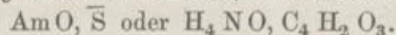
reagirende Asche hinterlassen; Oxalsäure lässt sich durch den Niederschlag, den eine verdünnte Chlorcalciumlösung verursacht, nachweisen; Salmiak giebt beim Vermischen mit Kalilauge Ammoniak aus; schwefelsaures Kali und andere feuerbeständige Stoffe hinterbleiben bei der Sublimation (die ölhaltige Bernsteinsäure 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 bernsteinsäuren 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.



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*, bernsteinsäure 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 brenzlich-ölicher kohlenaurer 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 brenzlich-ölicher kohlenaurer 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 bernsteinölarartigen 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 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 \bar{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 ($C_6 H_7 N O_5 + NO_3 = C_6 H_5 O_5, HO + HO + 2 N$).

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, oder Zersetzung des krystallisirten milchsauren Zinkoxydes durch Barytwasser und Zersetzung 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, \bar{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 . $C_{20}H_9O_3$, HO oder $\bar{V}a$.

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 $\bar{V}a$, $3HO$ und verliert bei der Destillation zuerst $\frac{2}{3}$ 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 , $\bar{\text{Va}}$.

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 , $\bar{\text{A}} + \text{CaO}$ $\bar{\text{Va}} + x\text{Aq} = \text{CaO}$, $\bar{\text{A}} + \text{ZnO}$, $\bar{\text{Va}} + x\text{Aq}$ 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 wässrige 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 . $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3$ oder $\bar{\text{Bu}}$.

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 $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wassers und $\frac{1}{5}$ Kreide, mehrwöchent-

liches Sichüberlassensein der Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur, Filtriren und Destilliren derselben mit $\frac{1}{5}$ (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, $\frac{1}{16}$ Theil Weinsäure, 26 Theile Wassers, 8 Theile saurer Milch, $\frac{1}{2}$ 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 $5\frac{1}{2}$ 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 \bar{Oe} .

Die Oenanthyligsäure ist ein Bestandtheil der Fuselöle des Weinbrandweins und Getreidebrandweins, 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 Oenanthyligsaure 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 saurerer 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 \bar{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 stearinsäure 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 stearinsäuren 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 $\bar{M}r$.

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 margarinsäuren Salze, *Margarates*, haben eine grosse Aehnlichkeit mit den stearinsäuren Salzen, nur dass sie leichter schmelzbar sind. Ist ebenfalls ein Bestandtheil der Seifen und Bleipflaster.

Eläinsäure.

Acidum elaicum . $C_{36}H_{33}O_3$ oder $\bar{E}l$.

Die Eläinsäure, 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 ölicher 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

sich verändert; sie ist ferner geruch- und geschmacklos und bildet mit den Basen die eläinsäuren 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 Salpetersäure auf Eläinsäure entsteht die Eläidinsäure ($C_{36}H_{33}O_2, HO$), welche in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, bei 45° schmilzt und in Weingeist und Aether löslich ist.

Diese ungeänderte 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. Pharmacopöe 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 Eläinsäure mit Alkalien und mit Bleioxyd.

Seifen und chemische Pflaster.

In den gewöhnlichen Fettarten sind die Stearinsäure, Margarinsäure und Eläinsäure 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 Eläinsäure, welche von einander gesondert diejenigen Körper sind, welche man Stearin, Margarin und Eläin 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, kohlen- und borsäure 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 wechselseitige 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, weshalb man jene auch Schmierseifen, diese harte Seifen nennt. Die Alkali- und Bleisalze sind von pharmaceutischer Wichtigkeit; im Nachstehenden werden sie, um den Complexus von stearinsäurem, margarinsäurem und eläinsäurem 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 $\frac{1}{2}$ 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

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 kohlen-saures 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 Entkohlen-säuerung 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 $\frac{1}{3}$ 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 $\frac{1}{4}$ von der Aussenfläche, welche die Pflastermischung im Kessel einnimmt. Man macht fürerst das Oel oder Fett im Kessel warm und sibt 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 Zutropfen 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 Elainsäure 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.

Ein gutes Bleiglättepflaster ist weisslich oder silbergrau, in der Kälte hart und brüchig, bei starker Sommerwärme zähe und bei höherer Temperatur öligartig 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 gebrüchlich 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 allmähligem 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 $2\frac{3}{4}$ 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 Uebersteigerung 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*

fuscum, nigrum s. novicum, 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 sechs Unzen Olivenöls und acht Unzen feinerriebener 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 vermischtbar 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 stearinsäurem, margarinsäurem und eläinsäurem 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.

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 kohlen-sauren Natrons mit zwanzig Pfund gemeinen Wassers eine viertel Stunde hindurch, seihet die ätzende Lauge durch Leinwand, stellt die geseihete 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 Porzellengefäss 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 unzuweckmässigen 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 Porzellengefäss ein Pfund frischen Schweineschmalzes und ein Pfund Provencer Olivenöles bei gelinder Wärme und fügt allmählig 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 allmählig 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 Hilfe 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 allmählig 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 kohlen-sauren 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 kohlen-sauren 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

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 abgospült, 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 eläinsäurem 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 billigeren 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 Cocosnussodaseife 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 deshalb 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 Leimboden 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 kohlen-saure Kali (nebst anderen Salzen) löst; diese wässerige Lösung des kohlen-sauren 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 kohlen-saures 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 durchlöchernte 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 stearinsäurem und margarinsäurem Kali mit vorwaltendem eläinsäurem 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 Eläinsäure 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.

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:

Metacetonensäure 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 Fäulniss 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 ($C_9H_5O_3, HO$) 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 unersetzt 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 $+ 10^\circ$ 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 ($C_{19}H_{17}O_3, HO$) bis auf $+ 10^\circ$ 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 Lorbeertalgssäure 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 Aethyl 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 ($C_{32}H_{64}O_2, HO$) 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 ($C_{33}H_{66}O_2, HO$) 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 ($C_{36}H_{72}O_2, HO$) fest.

Arachinsäure entsteht bei der Verseifung des Oeles aus den Samen von *Arachis hypogaea* (früher als *Semen Arachis* gebräuchlich) und ist als Hydrat ($C_{40}H_{80}O_2, HO$) fest und nicht leicht schmelzbar.

Behensäure entsteht durch Verseifung des Fruchtoles von *Guilandina Moringa* (davon früher *Nuces* und *Oleum Behen* gebräuchlich); ist als Hydrat ($C_{42}H_{84}O_2, HO$) 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 ($C_{34}H_{68}O_2, HO$) fest und unzerstört flüchtig.

Melissinsäure entsteht bei der Behandlung des durch Verseifung des Myricins erhaltenen Melissin mit Kalihydrat und ist als Hydrat ($C_{60}H_{120}O_2, HO$) 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 Elaänsäure und Brenzölsäure, auch bei der Erhitzung der Weinsäure über 220° , wesshalb sie auch Brenzweinsäure genannt wird; ist als Hydrat ($C_5H_8O_3, HO$) fest und flüchtig.

Adipinsäure entsteht neben voriger aus Elaänsäure durch Einwirkung von Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_6H_{10}O_4, HO$) fest und flüchtig.

Pimelinsäure entsteht neben voriger aus Elaänsäure durch Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_7H_{12}O_4, HO$) fest und flüchtig.

Korksäure entsteht neben vorigen Säuren, aber auch bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_8H_{14}O_4, HO$) fest und flüchtig.

Brenzölsäure oder Fettsäure bildet sich bei der trocknen Destillation der Elaänsäure, auch beim Verseifen des Ricinölsäureamides und bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl und ist das Hydrat ($C_{10}H_{18}O_3, HO$) fest und flüchtig.

c) Glieder aus der dritten Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:

Akrylsäure bildet sich durch Oxydation aus Akrolein und ist als Hydrat ($C_3H_4O_3, HO$) flüchtig 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 ($C_8H_{14}O_3, HO$) flüchtig 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 ($C_{10}H_{17}O_3, HO$) fest und flüchtig.

Camphorsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure aus Camphor und ist als Hydrat ($C_{10}H_7O_3, HO$ also mit der Angeliksäure isomer) fest und nur zum Theil unzerstört flüchtig.

Damalursäure findet sich im Destillat des mit Salzsäure vermischten Kuhharns und ist als Hydrat ($C_{14}H_{21}O_3, HO$) fest.

Champholsäure entsteht beim Leiten von Camphordämpfen über erhitzten Kalikalk und ist als Hydrat ($C_{20}H_{17}O_3, HO$) fest und flüchtig.

Damolsäure findet sich neben Damalursäure und ist als Hydrat ($C_{26}H_{33}O_3, HO$) 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 $C_{38}H_{35}O_3, HO$) 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 ($C_{16}H_9O_3, HO$) fest und flüchtig.

Myroxylinsäure bildet sich durch Einwirkung von Kalihydrat auf Perubalsamöl und ist als Hydrat ($C_{15}H_9O_3, HO$) 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 ($C_{14}H_9O_3, HO$) fest und flüchtig.

Anissäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf den feinsten Theil des Anis-, Fenchel- und Sternanisöls oder den bei 206° siedenden Theil des Esdragonöls und wird auch Umbellinsäure, Badiansäure oder Dragonsäure genannt; das Hydrat ($C_{16}H_7O_3, HO$) 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 ($C_{18}H_9O_3, HO$) fest.

Copalsäure, als Hydrat = $C_{40}H_{31}O_3, HO$, 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 ($C_{18}H_7O_3, HO$) fest und flüchtig.

Coumarinsäure oder Tonkasäure wird aus dem Stearopten der Tonkbohnen (als *Fabae de Tonco* gebräuchlich) durch Kalihydrat gebildet und ist als Hydrat ($C_{18}H_7O_3, HO$) fest.

e) Glieder aus der fünften Gruppe der stickstofffreien organischen Säuren:
Glycinsäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycin und von verdünnten Mineralsäuren auf die aus Hippursäure entstehende Benzoglycinsäure und ist als Hydrat ($C_4H_3O_3, HO$) 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 Salpetersäure und ist als Hydrat ($C_{12}H_{11}O_3, HO$) ölartig flüchtig.

Eichengerbsäure.

Acidum quercutannicum. $O_{18} H_8 O_{12}$ oder $\bar{Q}t$.

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 Volumentheile 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 wässrige 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 quercutanicum*, im unreinen Zustand als ein kräftiges Vorbeugungs- und Heilmittel des Aufliagens 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 höchst rectificirten Weingeists vermischt; ist nach Verordnung frisch darzustellen.

Gallussäure.

Acidum gallicum. $C_{14}H_6O_{10}$ oder \bar{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 kaltem 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 styp-tisch und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Die wä-serige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief schwarz-blauen, aber in vielem Wasser löslichen Niederschlag, wirkt aber nicht auf thierische Haut lederbildend und schimmelt an der Luft unter Bildung von Humussäure. Die gallussäuren Salze, *Gallates*, zersetzen sich schnell an der Luft und bilden braune Massen.

Bei 125° geht Gallussäure unter Verlust von 1 Antheil Koh-lensäure 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 ($C_{18}H_8O_8$) findet sich in dem offi-cinellen Catechu neben Catechusäure ($C_{20}H_9O_8, HO$).

Moringerberbsäure ($C_{18}H_8O_{10}$) ist in dem Holz von *Mo-rus tinctoria* (als Gelbholz bekannt) und im nicht zu alten Hopfen enthalten.

Kaffeeogerbsäure ($C_{14}H_8O_7$) ist in den Kaffeebohnen und neben Caincasäure in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (als *Radix Caincae* officinell) enthalten.

Thujagerbsäure ($C_{14}H_8O_8$) findet sich in *Thuja occi-dentalis* (davon *Herba Arboris vitae* gebräuchlich) und ist mit der Pinitansäure identisch.

Aspertansäure ($C_{14}H_9O_9$) ist in dem Kraut von *Aspe-rula odorata* (früher als *Herba Asperulae* gebräuchlich) enthalten.

Callutansäure ($C_{14}H_7O_9$) findet sich im Kraut von *Caluna vulgaris*.

Rhodotansäure ($C_{14}H_7O_8$) ist in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum* (als *Folia Rhododendri* officinell) enthalten.

Chinovagerbsäure ($C_{14}H_9O_8$) findet sich in der *China nova* und Chinagerbsäure ($C_{14}H_8O_7, 2 HO$) in der *China regia*.

Rubitansäure ($C_{14}H_8O_9$) ist in den Blättern von *Ru-bia tinctorum* enthalten.

Kinogerbsäure, aus dem Saft der *Coccoloba uvifera* (als *Kino officinell*), ist noch wenig untersucht.

Leditannsäure ($C_{14}H_9O_{19}$), aus den Blättern von *Ledum palustre* (früher als *Herba Ledi* gebräuchlich).

Galitannsäure ($C_{14}H_8O_{10}$), in verschiedenen *Galium*-Arten.

Weinsäure oder Weinsteinensäure.

Acidum tartaricum. $C_4H_2O_5$ oder \bar{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 Weinstains weinsaure Kalk und die andere Hälfte Weinsäure bleibt mit dem Kali zu neutralem leicht löslichem Salz verbunden ($KO, 2\bar{T} + CaO, CO_2 = KO, \bar{T} + CaO, \bar{T} + CO_2$). Dieses neutrale Salz wird nun entweder mit Cholecalcium ($KO, \bar{T} + CaCl = CaO, \bar{T} + KCl$) oder durch Kochen mit schwefelsaurem Kalk ($KO, \bar{T} + CaO, SO_3 = CaO, \bar{T} + KO, SO_3$) zersetzt, so dass alle Weinsäure des Weinstains als weinsaure 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 aufgeköcht, 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 Syrupconsistenz 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;

sind sie hingegen gelb, so löst man sie in Wasser, behandelt die Lösung mit Pflanzkohle 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.

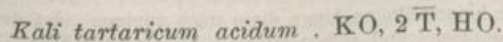
Als Hydrat krystallisirt die Weinsäure in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen, durch zwei Flächen zugeschärften Säulen oder in sechsseitigen, durch drei Flächen zugeschärfte Prismen, bildet auch häufig nur krystallinische Krusten; sie ist luftbeständig, ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack und stark saurer Reaction und löst sich in der $1\frac{1}{2}$ -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.



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 Weinstein, des schwarzen und weissen Flusses, des reinen kohlen-sauren 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 Weinstein 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 Weinstein 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 gefärbt oder gefärbt werden; weinsaure 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, \bar{T} .

Dieses Salz wurde früherhin tartarisirter Weinstein, *Tartarus tartarisatus* genannt, weil man zu seiner Bereitung Weinstein und *Sal tartari* (aus Weinstein gewonnenes kohlen-saures Kali) verwendet.

Man bereitet das Salz in dieser Weise nach der Oestreich. Pharmakopöe, indem man ein Pfund (durch Auslaugen von geröstetem Weinstein erhaltenen) reinen kohlen-sauren 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 Weinstein 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 kohlen-sauren Kalis und vier und ein halb Pfund gereinigten, durch Salzsäure vom weinsauren Kalk befreiten Weinstein einzeln allmählig in sechs Pfund kochenden gemeinen Wassers bringen und, wenn die Flüssigkeit nach dem Aufbrausen nicht alkalisch reagirt, so viel gereinigten kohlen-sauren 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 kohlen-saures 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 Auscheidung des weinsauren Kalkes lasse man die etwas alkalische Flüssigkeit selbst wochenlang in bedeckten Stein- oder Porzellengefässen 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 Anschliessen in Porzellanschalen ausführen. Die Krystalle bringe man zum Abflauen 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 , $2\bar{\text{T}}$, 2HO .

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) Weinstein 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 Porzellengefäss 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 Porzellengefäss 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 abgossene 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 $\frac{2}{3}$ erfüllt werdenden schmiedeeisernen Löffelchen von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser und halbkugelförmiger 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 brechenreggend 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 kohlen-saure 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 . $\text{KO}, \bar{\text{T}} + \text{Fe}_2 \text{O}_3, 3 \bar{\text{T}}$.

Ein Doppelsalz dieser Art wird rein erhalten, wenn Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser erhitzt und die Lösung zur Trockne verdunstet wird.

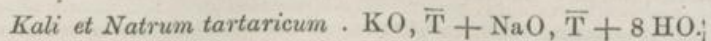
Ein zugleich Oxydulsalz (und andere Stoffe) enthaltendes Mittel ist der Eisenweinstein, *Tartarus martiatus*, welcher als *Kali ferrato-tartaricum* oder *Globuli martiales*, Stahlkugeln, nach der Oestreich. Pharmakopöe auf die Weise dargestellt werden soll, dass man eine Unze Eisenfeile und fünf Unzen 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 Weinstein 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 wachsig 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 Oliven-grüne 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*

Martis tartarisata, die durch Einkochen von 4 Theilen Eisenvitriols und 8 Theilen Weinstein mit Wasser und Digestion des trocknen Rückstandes mit 12 Theilen rectificirten Weingeists und 12 Theilen Zimmwassers darzustellen ist.

Weinsaures Kali-Natron.



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 kohlen-saures 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.

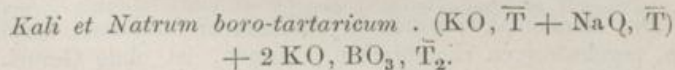
Es erfordert nur Zeitaufwand, um aus Weinstein, der weinsauren Kalk enthält, ein vollkommen reines und schön krystallisirtes Seignettesalz zu gewinnen, wesshalb wie bei den übrigen Doppelsalzen mit weinsaurem Kali die kostspielige Reinigung desselben durch Salzsäure hier füglich unterbleiben kann. Man hat nur die schwach alkalische Lösung des Salzes noch mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Wasser zu verdünnen und sie nun einige Wochen hindurch in einem Steinkrug oder Topf stehen zu lassen. Der weinsaure Kalk, der nur zu $\frac{1}{6000}$ 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 abgossene Lauge bis zu dem Punkt eindampft, wo oben die Krystallisation beginnt, meist beim ersten Anschluss schon vollkommen reine Krystalle giebt oder, wenn dieses nicht der Fall sein sollte, doch in dem Anschluss 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 kohlen-sauren 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 kohlen-sauren 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

taucht. Man schüttelt nun die anscheinend nöthige Menge Weinstein 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 $\frac{1}{2}$ Theil kochenden Wassers löslich. Wird nur innerlich verwendet.

Bor-weinsaures Natron-Kali.



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) Weinstein 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 . $\text{KOT} + \text{AmO}, \bar{\text{T}} + \text{HO}$.

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 abgossen 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 . $\text{NaO}, \bar{\text{T}}$.

Dieses Salz ist für sich nicht officinell, bildet sich aber beim Lösen der Brausepulver aus kohlen-saurem Natron mit Weinsäure.

Als gewöhnliches Brausepulver, *Pulvis aërophorus*, wird von der Preuss. Pharmakopöe vorgeschrieben, eine halbe Unze doppelt kohlen-sauren 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 Vorsichts-massregel 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 vorrätzig gehalten werden darf. Die Oestreich. Pharmakopöe verordnet, einen Skrupel fein zerriebenen doppelt kohlen-sauren Natrons für sich in einem blauen Papier, und funfzehn Gran fein zerriebener Weinsäure, in ein weisses Papier verpackt, zu verabreichen. Das Purgirbrausepulver oder Sedlitz-pulver, *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 kohlen-sauren 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.

Weinsäure Magnesia bildet sich in den aus kohlen-saurer 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 Weinstensorten 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 Kalium-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 essigsauerm 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 Paramaleinsäure genannt wird; rasch auf 200° erhitzt, geht sie in Maleinsäure über, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Fumarsäure ($C_4H_3O_3, HO$) hat, aber sich von dieser dadurch unterscheidet, dass sie in Barytwasser einen Niederschlag giebt. Bei weiterer Erhitzung findet Verkohlung statt; durch Behandlung der wässrigen Lösung der Aepfelsäure mit saurem chromsaurem Kali wird die Malonsäure ($C_6H_4O_8$) gebildet, die leicht krystallisirbar und zum Theil unzersetzt flüchtig ist, zum Theil in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt wird. Die wässrige 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. Äpfelsaures 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 Oxydsalz 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 citronensäurer (und pectinsaurer) Kalk niedergeschlagen, der nach dem Absetzen und Abgessen 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 Syrupconsistenz 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,

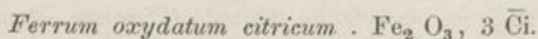
welches bei Gegenwart letzterer einen Niederschlag verursacht auf Aepfelsäure durch die Löslichkeit des mit Bleiessig erzeugten Niederschlags in kochendem Wasser, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum und auf Metalle, namentlich auf Blei, durch Schwefelwasserstoff.

Die Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur angeschossen $\frac{1}{3}$ 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 ($C_4H_3O_3, HO$) 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.

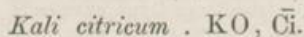
Mit den Basen bildet die Citronensäure neutrale und basische citronensaure Salze, *Citrates*, die mit Ausnahme der Alkalisalze meist unlöslich in Wasser sind. Officinell sind:

Citronensaures Eisenoxyd.



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 Porzellengefäss 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.



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 ($C_{18}H_7O_7, HO$) bildet sich durch Einwirkung von Stickstoffoxyd und Salpetersäure auf Hippursäure und ist fest.

Mandelsäure ($C_{10}H_7O_5, HO$) 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 unbekanntem 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 Aufzählung 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 $C_{40}H_{24}N_2O_4$ oder Ch^+ .

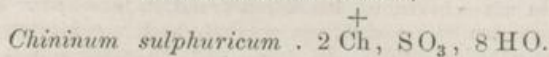
Das Chinin findet sich neben Cinchonin und Chinidin in allen ächten Chinarinden, vorwaltend in der Königschina, an Säuren gebunden; seine Abscheidung als schwefelsaures Salz ist unten angegeben. Durch Fällung der wässrigen Lösung dieses Salzes mit Ammoniak und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Weingeist wird es rein erhalten.

Als Hydrat ($Ch, 3 HO$) 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 bitteren Geschmack, reagirt in der wässrigen und weingeistigen Lösung alkalisch und ist in 400 Theilen kalten und 250 Theilen heissen Wassers, in 2 Theilen siedenden

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 = $C_{40}H_{24}N_2O_6$, 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.



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 Anhaltspunkte 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 grüblischen 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 Anschluss bringt man die Krystallmasse auf ein leinenes Seihetuch und presst darin die farbige Mutter-

lange 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 Waschlösung 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 zusammengelagert eine lockere, wollartige Masse darstellen; es verliert an trockner Luft $\frac{3}{4}$ seines Krystallwassers, phosphorescirt beim Erwärmen und Reiben im Dunkeln, ist leicht schmelzbar (wird jedoch in erhöhter Temperatur zersetzt), hat einen sehr bitteren 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 kochendem 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

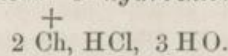
$\frac{1}{4}$ Salicin eine rothe, bei $\frac{1}{10}$ noch eine schwärzliche Färbung veranlasst und beim Verdünnen mit Wasser das Salicin ungelöst hinterlässt;

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.

Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Chinin.

Chinum hydrochloricum s. hydrochloratum s. muriaticum .



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 allmählig mit zwei Unzen schwefelsauren Chinins vermischen, dann noch einige Minuten aufkochen, siedend heiss filtriren und das Filtrat in Krystalle verwaudeln. 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 $\frac{1}{4}$ 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.

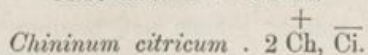
Der Vorgang bei der Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Chinins aus schwefelsaurem Chinin und Chlorbaryum erklärt sich dadurch, dass die Schwefelsäure vermöge ihrer hohen Affinität zum Baryt das Chlorbaryum und einen Antheil Wassers zur Zersetzung bestimmt, so dass Baryumoxyd und Chlorwasserstoffsäure entsteht, von denen das erstere an die Schwefelsäure, die

letztere an das Chinin tritt ($2 \text{ Ch, SO}_3, \text{HO} + \text{Ba Cl} = 2 \text{ Ch, ClH} + \text{BaO, SO}_3$). Um bei der Arbeit keinen Verlust zu erleiden, muss man die Mutterlauge von dem chlorwasserstoffsäuren 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.

Die Prüfung des chlorwasserstoffsäuren 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 chlorwasserstoffsäure Chinin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln und ist in Wasser etwas leicht löslicher als das schwefelsaure Salz; es hat einen äusserst bitteren Geschmack und bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid sehr schwerlösliche Doppelsalze.

Citronensaures Chinin.



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 jodsaure, phosphorsaure, essigsaure, chininsaure, baldriansaure und eisenblausaure Chinin vorgeschlagen worden; sie können vorkommenden Falles wie das citronensaure Salz durch Sättigen des reinen Chinins mit wässriger Säure und das eisenblausaure Chinin durch Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit Cyaneisenkalium und Umkrystallisiren aus Weingeist dargestellt werden; china-saures Chinin kann als solches, aber nur schwierig, aus dem wässerigen Chinaextract gewonnen werden.

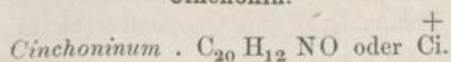
Als Chinioidin, *Chinioideum*, ist in der Preuss. Pharmakopöe derjenige Körper aufgeführt, welcher bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den Chinarinden aus den sehr bitter schmeckenden Mutterlaugen durch kohlen-saure Alkalien niedergeschlagen wird und als eine trockne, glänzende, braune, 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 Chinoïdin 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

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.

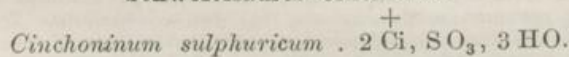


Diese Pflanzenbase findet sich in allen Chinarinden, vorwiegend nur in der rothen, grauen und braunen China, und wird vorzugsweise aus der Huanoco- und rothen Chinarinde als schwefelsaures Salz gewonnen, aus diesem aber wie das Chinin geschieden.

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.



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-

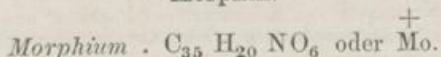
regelmässigen Blättchen, schmilzt etwas über 100°, wird in höherer Temperatur zersetzt, schmeckt sehr bitter und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Theilen Wassers, 6 $\frac{1}{2}$ Theilen Weingeists von 0,85 spec. Gewicht und 11 $\frac{1}{2}$ Theilen wasserfreien Weingeists, aber nicht in Aether.

Die Anwendung des schwefelsauren Cinchonins, so wie die der statt seiner empfohlene übrigen Cinchoninsalze als Arzneimittel ist jetzt fast ganz aufgegeben.

Das Chinidin (C₃₆H₃₂N₂O₂) 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, rechteckigen Prismen mit starker Längestreifung, 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 (C₂₀H₁₂NO₃) findet sich nur in der *China Jaën* und *de Cusco*, wird deshalb auch *Cuscochin* 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.



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 allmählichem 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 andern 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 Mutterlauge 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 Weingeist gelöst mit thierischer Kohle behandelt, das Filtrat davon aber entweder sofort zur Krystallisation gebracht und der Ausschuss 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 charakteristische Verhalten des Morphins gegen Lösungsmittel zu erkennen.

Als Hydrat, mit 2 Theilen Wassers, krystallisirt das Morphin in farblosen vierseitigen Säulen oder in Oktaedern; 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 feinerriebenen Zustand auf die Zunge gebracht, einen starken und anhaltend bitteren 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:

Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Morphin.

+

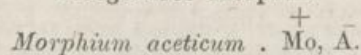
Morphium hydrochloricum s. muriaticum . Mo, ClH, 6 HO.

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 chlorwasserstoffsäure 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.

Essigsäures Morphin.



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 essigsäure Salz geprüft.

Das essigsäure Morphin krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen seiner sauren Lösung in zarten, büschelförmig 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: Schwe-

felsäures Morphin ($\text{Mo}, \text{SO}_3, 6\text{HO}$), das ebenfalls in zarten, luftbeständigen, büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt, und citronensaures Morphin; beide sind durch Lösen des Morphins in den verdünnten Säuren darzustellen. Mekonsäures Morphin findet sich fertig gebildet im Opium und ist in Wasser und Weingeist löslich, deshalb 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 deshalb genannt werden müssen.

Kodein ($\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{NO}_5$) krystallisirt aus Aether in kurzen, durchsichtigen, weissen Nadeln, aus Wasser in farblosen durchsichtigen Oktaedern 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 ($C_{40}H_{21}NO_6$) 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 ($C_{26}H_{20}NO_{12}$) 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 St.

Diese Pflanzenbase findet sich neben Brucein und mehreren anderen Basen in der Rinde, dem Holz und den Früchten mehrerer *Strychnios*-Arten, namentlich in den Brechnüssen (sog. Krähenaugen), in den Ignatiusböhen und in der falschen Angusturarrinde. Es wird gewöhnlich in den Fabriken dargestellt und die Oestreich. Pharmacopöe 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 wässrige 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 auscheidende 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 wässrigem Weingeist und Wasser löslich ist; beim Verdampfen der weingeistigen Auszüge und Lösen des Rückstandes in Wasser hinterbleiben die nur in wässrigem 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 wässrige Rückstand der Abkühlung überlassen und der dabei gebildete

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 deshalb 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 Farbenercheinung, 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 Oktaedern oder in kleinen geschobenen 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 = $C_{42}H_{28}N_2O_{12}$ und Bioxystrychnin = $C_{42}H_{28}N_2O_{14}$; 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. St, NO₅, 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 chlorwasserstoffsäures, schwefelsäures und essigsaures Strychnin vorgeschlagen worden.

Brucin (C₄₆H₂₆N₂O₈) ist der Begleiter des Strychnins und wird bei dessen Bereitung nebenbei gewonnen; es krystallirt stets als Hydrat (+ 8 HO) 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 wässrigem 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 (C₄₂H₃₀N₂O₈, 6 HO); es geht durch Behandlung mit salpetersäurem Kali in Oxigasurin (C₄₂H₃₀N₂O₁₈, 8 HO), 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 = C₄₄H₂₆N₂O₈, 6 HO: sehr wenig löslich;
- Base b = C₃₆H₂₄N₂O₁₄, 6 HO: wenig löslich;
- Base c = C₃₆H₂₄N₂O₈, 6 HO: ziemlich löslich;
- Base d = C₃₄H₂₂N₂O₁₆, 6 HO: ziemlich löslich;
- Base e = C₃₆H₂₆N₂O₈, 6 HO:
- Base f = C₄₂H₂₀N₂O₈, 6 HO: ziemlich löslich (Igasurin);
- Base g = C₄₂H₂₈N₂O₁₂, 6 HO: sehr wenig löslich;
- Base h = C₄₂H₂₆N₂O₁₂, 6 HO: ziemlich löslich;
- Base i = C₄₀H₂₆N₂O₁₄, 6 HO: ziemlich löslich;

es wäre also das, was bis jetzt als Brucin betrachtet worden, zu streichen.

Veratrin.

Veratrinum . $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ oder $Ve.$ ⁺

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 Veratrin 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 niesenenerregenden 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 Veratrin an die Retortenwände verhindert wird. Durch die Lösung des Veratrin in schwefelsaurem Wasser, Filtriren und Füllen mit Ammoniak, so wie durch das Auswaschen des erhaltenen Niederschlages soll nur eine weitere Entfärbung und Reinigung des Veratrin bezweckt werden.

Eine Beimischung des Veratrin 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.

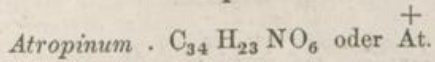
Das Veratrin ist ein weisses oder grünlichweisses, seiden-glänzendes, unter der Loupe krystallinisch erscheinendes Pulver oder stellt, durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten, glänzende, durchscheinende bis durchsichtige Lamellen dar, schmilzt bei 115° , ist sublimirbar und geruchlos, erregt 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 Veratrin salze, *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 ($O_{20}H_{13}NO_5$) findet sich neben Veratrin (s. dessen Darstellung) und krystallisirt in kleinen sechseckigen 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 essigsäure ausgenommen.

Atropin.



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 krystallisirt das reine Atropin aus. Es muss frei von feuerbeständigen Stoffen sein und sich folgend verhalten.

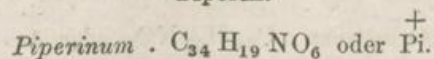
Das reine Atropin krystallisirt in farblosen, stark glänzenden, meist büschelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 90° ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen und brüchigen Masse, ist bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt flüchtig, verbrennt an der Luft 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 Benzoesäure zu geben.

Piperin.



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 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$) 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 ($\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_8$), 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 deshalb 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 angeführt 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. $C_{16}H_{10}N_4O_6$ oder Ca .

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 Washwasser 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, allmählig 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 kohlen-sauren, ameisen-sauren und cyansuren 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

Kaffein 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 Murexoin und bei Einwirkung von Chlor in Cholestropham übergeht, das auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kaffein gebildet wird.

Theobromin . $C_{14}H_8N_4O_4$ oder 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 Kaffein sind neben dem aus dem Thierreich stammenden Harnstoff die stichstoffreichsten natürlich entstehenden organischen Verbindungen.

Sparteïn . $C_{15}H_{13}N$ oder Sp. ⁺

Findet sich in *Spartium scoparium* (wovon früherhin die jungen Aeste, Blüten 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 allmählig 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 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 Woulffschen Flaschen, von denen die eine das Gemische von Zink und wässriger Schwefelsäure, welche aber durch einen langröhriigen, in die zweite Tubulatur eingesetzten Trichter während der Operation beliebig nachgegossen werden kann, enthält und durch eine passend gebogene Gasleitungsrohre 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 allmählig 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 öartige 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 Oktaedern krystallisirbar.

+

Nicotin . $C_{10}H_7N$ 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 allmählig an der Luft (muss deshalb 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

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 $\overset{+}{\text{Che}}$.

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 $\overset{+}{\text{Chl}}$.

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 reagieren 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 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 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 reagieren sauer.

Aconitin . $C_{60}H_{47}NO_{14}$ oder 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.

Menispermin . $C_{18} H_{12} N O_2$.

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 neutralisirt 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 . $C_{36} H_{21} N O_6$ oder 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 kohlenurem Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlags in schwefelsäurehaltigem Wasser, Behandeln mit Thierkohle, Fällen des Filtrates mit kohlenurem Natron und Lösen des gewaschenen Niederschlags 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 . $C_{37} H_{27} N O_{10}$ oder Em. ⁺

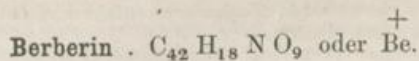
Ist in den Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha* und *Psychotria emetica* (als *Radix Ipecacuanhae* officinell) enthalten und wird aus der mittels Aether vom Fett befreiten Wurzelrinde durch Behandlung mit siedendem Weingeist ausgezogen; durch theilweises Verdampfen der Tinctur und Vermischen mit Wasser 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 brechenenerregend 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 aufblühendes, 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 . $C_{50} H_{30} N O_{20}$.

Ist in den Wurzeln mehrerer Arten von *Corydalis* und *Aristolochia* (wo-

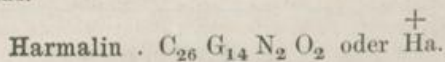
von früher *Radix Aristolochiae cavae* und *fabaceae* gebräuchlich) enthalten und durch saures Wasser ausziehen; durch Fällen mit Kalkhydrat u. s. w. wird es in farblosem Prismen erhalten; es schmilzt unter 100° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse, ist ohne Geruch und Geschmack, 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.



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 palmarum* (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.

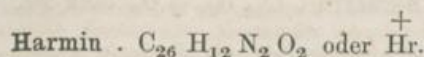
Oxyacanthin oder Berbin.

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.

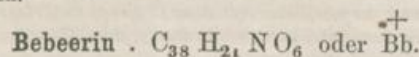


Diese Pflanzenbase findet sich neben einer anderen in der Schale des Samens von *Peganum Harmala*; jene wird mit säurehaltigem Wasser erschöpft und der Auszug mit Kochsalz gesättigt, wodurch die Basen als salzsaure Salze gefällt werden. Zur Trennung der Basen wird dieser Niederschlag nach dem Waschen 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 geträpelt, wo zuerst Harmin in langen Krystallen, dann aber Harmalin nieder-

fällt. Dieses stellt blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlgänzende 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 orange-farbene, 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.



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.



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:

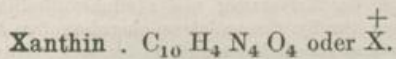
Apyrin, in den Kernen von *Cocos lapidea*, ist weiss, stärkmehlartig, nicht flüchtig und von alkalischer Reaction; Buxin, in der Rinde von *Buxus sempervirens* (davon früher *Folia* und *Lignum Buxi* gebräuchlich), ist farblich, erregt Niesen und sättigt die Säuren vollständig; Carapin, in dem Oel und 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 Euphorbiae*, 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 Milchsafte 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.



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 $Hx.$ ⁺

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 fernerst 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 . $C_{27} H_{27} N O_{12}$? . $Li.$ ⁺

Findet sich neben Hypoxanthin, Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure in der Milchflüssigkeit und ist krystallisirbar, sonst nicht weiter bekannt.

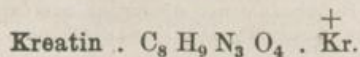
Thymin.

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 Syrupconsistenz 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.

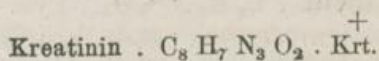
Harnstoff . $C_2 H_4 N_2 O_2$. $Ur.$ (von *ureum*).⁺

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 Syrupconsistenz eingedampften Menschenharn durch Weingeist ausziehen und durch Verdampfen der weingeistigen Lösung, Lösen in Wasser, Entfärben durch Thierkohle, Füllen des Filtrates mit Oxalsäure, Zersetzen des oxalsauren Harnstoffs mit kohlenurem 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 $\frac{3}{4}$ 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.

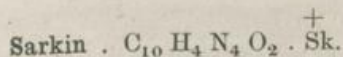
Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, grossen, vierseitigen Säulen oder seidenglänzenden Nadeln, ist luftbeständig und von 1,35 spec. Gewicht, bei 120° ohne Zersetzung schmelzbar, neutral, ohne Geruch und von kühlend salpeterähnlichem, reizend bitterlichem Geschmack, leicht in Wasser und Weingeist, 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.



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.



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 Umkrystallisiren 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.



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 krystallbares 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 . $C_8 H_5 N_4 O_5$. 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 kohlen-sauren 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 . $C_{10} H_5 N_3 O_2$. 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 Eisen-vitriol erhitzt Xanthin giebt.

+
Cystin . $C_2 H_6 N S_2 O_4$. 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 sechseckigen 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 Süsmandelemulsion gebracht, ohungefähr 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 ($2 \times H_3N, C_4H_2O_2 + HO$) 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 Paradisi* 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 rechteckigen Oktaedern, ist geruchlos, von fadem ekelerregendem Geschmack, nicht flüchtig und leicht in Wasser und wässrigem Weingeist, nicht in Aether und wasserfreiem Weingeist löslich; es zersetzt essigsäures Kupferoxyd und verbindet sich mit dem Oxyd. Durch Berührung mit in Zersetzung begriffenen Proteinkörpern 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 . $C_{34}H_{25}NS_2O_{10}$.

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 $\frac{1}{4}$ 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 ($C_{10}H_{15}NO_2$), 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 wässrige 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 seidenglänzenden 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 Synaptas- lösung (d. h. dem wässrigen Auszug der Mandeln) bei 37° wird es in Zucker und Saligenin ($C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{10}O_{10} = C_{26}H_{18}O_{14}$), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Krümelzucker und Saliretin ($C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12} = C_{26}H_{18}O_4$), durch kalte verdünnte Salpetersäure beim längeren Stehen eine dem Salicin isomere Substanz, in Helicin ($C_{14}H_8O_4$) 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 Benzoesäure, Saliretin und Krümelzucker, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure in Salicylwasserstoff und durch kalte verdünnte Salpetersäure in Benzohelicin verwandelt.

Phlorrhizin . $C_{42} H_{24} O_{20}$, 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 wässrige 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 absorbiert 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 wässrige 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

Aether löslich; durch Behandlung mit Emulsinlösung zerfällt es in Traubenzucker und Aretuvin ($C_{20}H_{10}O_7 + C_{12}H_{12}O_{12} = C_{32}H_{22}O_{19}$). Nach neueren Untersuchungen wird die Zusammensetzung des Arbutins durch $C_{24}H_{17}O_{15}, HO$ ausgedrückt und seine Spaltungsproducte sind Hydrochinon und Zucker ($C_{24}H_{17}O_{15} + 2HO = C_{12}H_6O_4$ [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 Farbenercheinungen 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 ($C_{18}H_4O_6 + 2C_{12}H_{10}O_{10} = C_{42}H_{24}O_{26}$) 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 wässriger 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 . $C_{16}H_8O_4$.

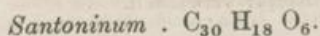
Ist in dem Extract mehrerer Flechten enthalten und bildet sich bei der trocknen Destillation der Lecanonsäure oder bei der Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien; es krystallisirt mit 3 Antheilen Wasser in vierseitigen, zweiflächig zugespitzten Prismen, ist schmelzbar und unter Verlust von $\frac{2}{3}$ Wasser flüchtig, hat einen ekelhaft süsslichen Geschmack und ist in Wasser und Weingeist löslich; die wässrige 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 Orcin 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 Caincasäure 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 ($C_{48}H_{36}O_8$) unter Aufnahme von $2HO$ ge-

spalten; letztere ist blendend weiss, krystallinisch pulverig, geschmacklos und nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Weingeist, leicht in Alkalien löslich.

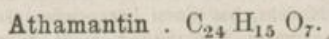
Santonin.



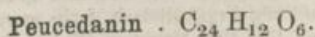
Diese von der Oestreich. Pharmakopöe als ein Fabrikpräparat aufgeführte Substanz findet sich in den unaufgeschlossenen Blütenköpfchen von *Artemisia Contra* und *Vohliana* (als *Semen Cinue officinell*).

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 rechteckige 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.



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 Oreoselin ($\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_3$ = wasserfreie Benzoësäure) und dieses durch Kochen mit Wasser in Oreoselin ($\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_4$) verwandelt.



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

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 . $C_{12}H_9O_5$.

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 Kallilauge, 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 . $C_{15}H_6O_6$.

In *Anemone Pulsatilla* (davon *Radix* und *Herba Pulsatillae*, aber nur frisch gebräuchlich) und *Ranunculus sceleratus* (davon früher *Herba Ranunculi aquatilis* 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 ($C_9H_4O_4$) 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. Spartein 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.

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^o/_o, 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 ($C_{12}H_9O_3, HO + C_{12}H_{10}O_{10} = C_{24}H_{20}O_{14}$).

Pinipikrin . $C_{44}H_{36}O_{22}$.

Findet sich in den Nadeln und der Rinde der Kiefer und ist gelbbraun, amorph, bei 55^o weich, bei 80^o dickflüssig, bei 100^o 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 Farbmateriale dienende Quercitron gebend), auch in *Ruta graveolens* (davon *Herba Rutae* officinell) und wurde deshalb, so wie wegen der sauren Natur Rutin oder Rutinsäure benannt, ferner in den Blütenknospen von *Capparis spinosa* (als Kappern bekannt), in den unentwickelten Blütenknospen 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 ($C_{46}H_{19}O_{20}$), dieses aber durch Einwirkung von Kalilauge in Quercetinsäure ($C_{34}H_{12}O_{16}$) und Phloroglucin ($C_{12}H_6O_6$) gespalten; mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Quercitrin Ameisensäure. Es gehört eigentlich zu den Farbstoffen, denn seine wässrige Lösung wird durch Alaun gelb gefärbt und durch schwefelsaures Eisenoxyd olivengrün, durch essigsäures 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 ($C_{36}H_{33}O_9 + 3 C_{12}H_{10}O_{10} = C_{72}H_{60}O_{36} + 3 HO$) 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 *Psycalis Alkekengi* (davon früher *Bacca 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 Weingeist 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.

Aloin . $C_{34}H_{18}O_{14}$.

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° erwärmtem 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 . $C_{16}H_{14}O_7, 2HO$.

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 umkrystallisirt. 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 brechen-erregend, 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 . $C_{14}H_9O_5$.

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 . $C_{12}H_7O_5$.

Findet sich in den Früchten von *Anamirta* oder *Menispermum Cocculus* (davon *Semen Cocculi* gebräuchlich), ist deshalb auch *Cocculin* oder *Menispermum* 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 . $C_{14}H_{10}O_5, 2HO$.

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.

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, strahlhlig 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 kohlen-sauren 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

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, Füllen 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 ($C_{42}H_{32}O_{14}$) 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.

Galipein 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 Tetraedern, 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 Aurantium* 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 süslichem, 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

Döbereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

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 Walnüsse (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

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 radiceis*, *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.

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 wässrigem, 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.

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 wässriger Schwefelsäure in Traubenzucker, Gratioleretin ($C_{34}H_{28}O_6$) und krystallisirbares Gratiolotin ($C_{34}H_{28}O_{10}$). Als weitere Bestandtheile der Pflanze wurden noch gefunden:

1) Gratiolin ($C_{40}H_{34}O_{14}$), welches der wirkende Bestandtheil und ebenfalls ein Glykogen ist und sehr leicht durch Säuren und Alkalien in Traubenzucker und Gratiolotin ($C_{40}H_{34}O_{17}$), dieses aber durch Kochen mit wässriger Schwefelsäure in Gratioleretin ($C_{34}H_{28}O_6$) und Hydrogratiolin ($C_{34}H_{28}O_{11}$) gespalten wird.

2) Gratiolaerin, 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, Gratiolin, das bei der Verseifung die mit der Myristinsäure isomere Gratiolinsäure ($C_{22}H_{27}O_5$, H O) 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 . $C_{22}H_{19}O_9$.

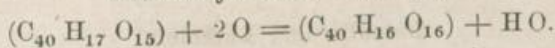
In *Digitalis purpurea* (davon *Folia Digitalis* officinell) enthalten; ist nur selten krystallinisch, meist amorph, weiss, neutral und von ungemein bitterem Geschmack, erregt Niessen und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; wird schon beim Sieden des Wassers zersetzt.

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); Achillein 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 *Bactrylobium Fistula* (als *Cassia Fistula* officinell); Colocynthin, aus dem Mark der Früchte von *Colocynthis officinalis* (als *Fructus Colocynthis* gebräuchlich); Colletiin aus *Colletia spinosa*; Corticin, aus der Rinde von *Populus Tremula* (als *Cortex Populi* früher gebräuch-

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); Gein, 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); Serpentin, aus der Wurzel von *Aristolochia officinalis* (als *Radix Serpentariae virginianae* officinell); Simarubin, aus der Wurzelrinde von *Quassia Sinaruba* (als *Cortex Sinarubae* 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 destillierte 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 Pirethrum* (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.

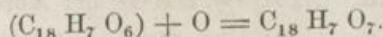
2. Farbstoffe und Chromogene.

Hämatoxylin und Hämäteïn.



Aus dem Holz von *Haematoxylon campechianum* (als *Lignum campechianum* s. *coeruleum* gebräuchlich); durch Ausziehung mit Aether und Verdünnen des Extractes mit luftfreiem Wasser wird nach einiger Zeit das Hämatoxylin 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 entrothet, und in wässrigem Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, die an der Luft unter Sauerstoffaufnahme immer dunkler wird und endlich Hämäteïn-Ammoniak in tiefrothen Körnern krystallisiren lässt. Das aus dieser Verbindung durch Essigsäure abgeschiedene Hämäteïn ist schwarzgrau glänzend, zerrieben braunroth, aus der heissen wässrigen 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.



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 wässrigen 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 Luteolein.

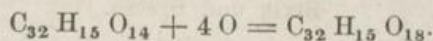
Das Kraut von *Reseda Luteola* (als *Herba Luteolae* früher und zum Färben als sog. Wau jetzt noch gebräuchlich) mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleioxydhydrat digerirt, der Absatz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet giebt das Luteolin in weissen Schüppchen; 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 Luteolein in goldgelben Nadeln ab; letzteres erzeugt sich auch aus jenen Lösungen durch Alkalien, durch welche sie dunkelgelb gefärbt werden, und allmählig den gelben Farbstoff fallen lassen, der sich auch aus dem mit Chromsäure behandelten Wandecoet 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 kohlen-saures Alkali wird das Schüttgelb erhalten.

Morin (C₁₈ H₅ O₇, 3 HO) und Morein.

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 Brenzmoringersäure, 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 wässrige 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 Morein 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.



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 wässrige Lösung färbt sich langsam an der Luft hell-

bis dunkelgelb und giebt beim längeren Erhitzen Quercitrin in kleinen gelben Krystallen, die weit schwieriger in Wasser löslich sind; das Quercitrin giebt mit Bleizucker einen weissen, das Quercitrin aber einen gelben Niederschlag.

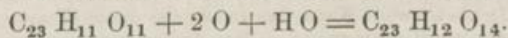
Rhamnin und Rhamnein.

Die Beeren von *Rhamnus catharticus* (als *Baccæ Spinæ cervinae* officinell) mit Aether digerirt, der zu $\frac{2}{3}$ 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 Rhamnein 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 erhitze rauchende Salpetersäure aber in Nitrofrangulinsäure ($C_{40} H_{10} N_5 O_{36}$) und Oxalsäure umgesetzt.

Chrysorhamnin und Xanthorhamnin.



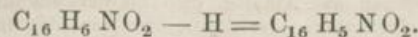
In den Beeren von *Rhamnus tinctoria* (als *Graines d'Avignon* im Gebrauch) finden sich jene beiden Farbstoffe, wovon das Chrysorhamnin besonders in grösseren, vor der Reife gesammelten, das Xanthorhamnin in den kleineren überreif gesammelten Beeren enthalten ist. Man erhält das Chrysorhamnin durch Ausziehen 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 ($= C_{46} H_{28} O_{28}, 10 H O$) 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 Santalein.

Die Hölzer von *Pterocarpus santalinus* und *Baphia nitida* (erstere 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

und Aether löslich und wird sowohl für sich als in seinen Lösungen an der Luft in Santalein verwandelt, das man nach dem längeren Kochen der wässerigen Santalinlösung beim Erkalten in feinen rothen Nadeln erhält. Dieses Santalein 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.



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 $1\frac{1}{2}$ 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 abgossen 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, Zinnoxidul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen und Traubenzucker, so wie auch durch gäh-

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 Cörlinschwefelsäure 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 Cörlinschwefelsäure 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 cörlinschwefelsaures 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 Schupnek sind in der neueren Zeit Beobachtungen über die Bildung des Indigblaus aus einem besonderen, in *Isalis tinctoria* (davon früher *Herba Isalis* gebrüchlich) vorkommenden Stoff und andere Zersetzungsproducte des letzteren gemacht worden. Dieser besondere Stoff, Indican ($C_{52}H_{31}NO_{34} \cdot 2HO$) benannt, ist syrupartig und wird durch Behandlung mit Säuren zersetzt, indem sich

a) in Wasser unlösliche Producte, nämlich Indigblau = $C_{16}H_3NO_2$, Indirubin = $C_{17}H_5NO_2$ (?), Indifulvin = $C_{22}H_{10}NO_3$ und $C_{44}H_{19}N_2O_3$, Indihumin = $C_{20}H_9NO_6$, 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 = $C_{40}H_{22}NO_{31} \cdot HO$, und durch Behandlung einer Indicanlösung in der Wärme das Oxindicasin = $C_{28}H_{20}NO_{23}$.

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 Indiggebenden 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

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 (Guatemala-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 wässrigen 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 wässrigen 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-

roth gefällt; durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure und eine in gelben rhombischen Prismen krystallisirende Säure, Nitrococussäure ($C_{16}H_5N_3O_{16}, 2H_2O$) 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 durchgeseihten Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$ Quentchen Zinnauflösung und 1 Quentchen in Wasser gelösten kohlensauren Natrons zugesetzt, dadurch aber ein Thonerde- und Zinnoxidul-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 Zinnoxidul; 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_5H_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 Fustikhholz 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.

Gentisin . $C_{14}H_5O_5$.

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 Nitro-gentisinsäure ($C_{14}H_4[N O_4] O_5$) 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 . $C_{16}H_8O_7$.

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 kohlen-sauren 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 . $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$.

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 gemahlene 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 ($C_{20}H_6O_6, 4HO$) 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 dunkelorange-farbenen 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 ($C_{18}H_6O_6, HO$) krystallisirt aus starkem Weingeist in rothen, aus wässerigem in orange-farbenen Nadeln, ist schmelzbar und zum Theil unzersetzlich 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, dicht 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 alannhaltigem Wasser durch kohlensaures Alkali gefällt giebt den Krapplack.

Alkana oder Orcanette.

In der Wurzel von *Anchusa tinctoria* (als *Radix Alcannc* 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-

rischen und fetten Oelen, mit blauer Farbe in reinen und kohlen-sauren 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 Säure verdunstet, so giebt er in Folge der Gegenwart einer braunen stickstoffhaltigen Materie 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 kohlen-saurem 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 canthariden-ähnlichen 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, $C_{24}H_{12}O_{13}$, 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 Farbmateriel wird aus verschiedenen Flechten, besonders aus *Variolaria dealbata* und *Rocella 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.

Aal oder Atchy.

Dieses in Ostindien statt des Krapps benutzte Farbmateriale ist die Wurzel von *Morinda citrifolia*; es enthält einen Farbstoff, Morindin ($C_{28}H_{18}O_{12}$), 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 Blüten 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 Farbmateriale.

Purree.

Unter diesem Namen oder als Kameelharn, auch *Jaune indien* benannt, kommt seit einigen Jahrzehnten ein Farbmateriale im Handel, das aus dem Harn *Dübereiner*, Chemische Schule der Pharmacie.

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 Curcumawurzel in den Officinen zur Gelbfärbung von Oelen und Salben und zur Bereitung des Curcumapapiers, *Charta exploratoria Curcumae s. lutea*; letzteres stellt man dadurch dar, dass man 1 Theil gestossener Curcumawurzel 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 Farbmateriel. Der in ihm enthaltene Farbstoff ist Polychroit oder Crocin ($2[C_{38}H_{42}O_{30}]HO$) 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 aufgeführt 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 $C_{40}H_{23}O_6$); dieses ist durchscheinend hyacinthroth, zerrieben schön gelb und nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, mit dunkelrother Farbe in Kalilauge und mit hyacinth-

rother Farbe in Ammoniak löslich; die weingeistige Lösung reagirt sauer und die alkalische wird durch einen Ueberschuss von reinem oder kohlen saurem Kali, die ammoniakalische durch Zinnoxidulsalze schön gelb gefärbt; es wirkt drastisch und, in die Nase gebracht, niesenerregend.

Der Farbstoff der Blüten von *Linaria vulgaris* (davon früher *Summitates Linariae* gebräuchlich) ist ein gelber Farbstoff, Antirrhin; es ist in blaugelben Würzchen 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 kohlen saurem Ammoniak, mit rother Farbe in den feuerbeständigen Alkalien, carminroth in Schwefelsäure, roth aber bald in Gelb übergehend in Salzsäure und Salpetersäure; die wässrige Lösung wird durch Zinnchlorür orange gelb und durch Eisensalze bräunlich gefällt.

In der Wurzel, dem Kraut und den Blüten 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 wässrigem 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 radicans* 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 essigsäurem Bleioxyd gelblich, von Eisenchlorid olivengrün gefärbt.

Blaue Farbmaterien.

Lackmus oder Mooslack.

Dieses Farbmaterien, 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 wässrigem 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: Erythrolein ($C_{26}H_{22}O_4$), 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 ($C_{18}H_7O_{10}$), 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, $\frac{1}{2}$ 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 wässrigen 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 Farbmaterien, welches wohl auch Tournesol oder, auf Linnen gefärbt, Lackmus in Lämpchen 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-

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 blauröthen 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 Rosmarini* 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 odorata* (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 Farbmateriale 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 ($C_{14}H_7NO_8$) 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

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 ($C_{30}H_{10}O_{10}, 16HO$) 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 ($C_{20}H_8O_8, HO$) 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 Melain 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 ($C_{26} H_{42} O_4$), durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° unter Wasserverlust in erdiges a Cholesterilin ($C_{22} H_{36}$), krystallisirbares b Cholesterilin ($C_{22} H_{34}$) und harziges c Cholesterilin ($C_{27} H_{42}$) und durch Behandlung mit concentrirter Phosphorsäure in zwei isomere Cholesterale ($C_{20} H_{34}$) 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 Acrolein, 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 Elain 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

in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether und giebt bei der Verseifung Margarinsäure und Glycerin.

Elain oder Olein.

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 Elaïdinsäure, Pimelinsäure, Lipinsäure, Adipinsäure und Azelaïnsäure nebst Korksäure und bei der Einwirkung von Superoxyden Elaïnsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Das Elain der schmierig bleibenden Oele wird durch die Einwirkung von Salpetrigsäure in Elaïdin 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 Acrolein, Elaïdinsäure, Fettsäure und brennbare Gasarten und zerfällt bei der Verseifung in Elaïdinsäure und Glycerin. Das Elain 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 ($C_{34}H_{52}O_5, HO$).

Besondere nähere Bestandtheile.

Butyrin.

Findet sich in der Kuhbutter neben Elain und Margarin, ist dünnölig, farblos oder gelblich, bei 0° fest, vom Geruch der erhitzten 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 Elain nicht gelungen ist).

Hircin.

Macht neben Elain den flüssigen Theil des Hammel- und Bockstalgs aus, ist leichter in Weingeist löslich, als das Elain, 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 Acrolein und zerfällt bei der Verseifung in Glycerin und Myristinsäure.

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 Acrolein, 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 Acrolein und bei der Verseifung Laurinsäure und Glycerin.

Phocänin.

Ist im Delphin fett 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 *Econymus 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 $\frac{1}{8}$ 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 eigen thümlichem 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.

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 *Roseda 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 $-27,5^{\circ}$.

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 Sodalaug 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 Natronlaug 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 Baumöl 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 $\frac{1}{12}$ 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 $-17,5^{\circ}$ 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.

Kohlrapsoöl, 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 $-7,5^{\circ}$ fest.

Weissenföhl, 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; Schwarzenföhl, aus den Samen von *Sinapis nigra* (als *Semen Sinapis* officinell), ist bräunlich gelb, von schwachem Senfgeruch und mildem Geschmack und wird bei $-17,5^{\circ}$ 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 essigsäurem 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 pterogospema* (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 $+ 16^{\circ}$ 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.

Ferner sind als thierische fette Oele zu erwähnen das von *Salmo Thy-malus* (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 abgibt, 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, Sadebaumblattern und Bergmelissenol (*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 Butterather) giebt.

Muskatnussol. *Oleum Nucistae expressum.* Ph. austr. u. boruss.

Dieses Oel, gewöhnlich Muskathalsam oder *Balsamum Nucistae* genannt, wird aus den Samen und wohl auch aus den Samenhüllen von *Myristica moschata* (erstere als *Semen Nucistae* oder *Nutes 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-

fettes, über 20° flüssig und bei 18° wieder fest, von mildem und süslichem 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 Fruchtheilen 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 Bambuebutter.

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 Kokkelfett 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.

Pineytag oder Malabrisher Tag.

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 steigenden 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.

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 verzinnnten 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, *Sebum 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 Bibergeißbeutel liegenden Fettsäcken, ist gelb, halbflüssig und vom Geruch des Bibergeißes; 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 Leinölfirnis 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

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 wässrigem Weingeist, gar nicht in Wasser löslichen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Kalihydrat in Cetylsäure und Aethyl ($C_{64}H_{64}O_4 + KO, HO = KO, C_{32}H_{31}O_3 + C_{32}H_{34}O_2$) zerfällt. Aus dieser Zersetzung und nach der Zusammensetzung und Ableitung der Verbindungen wird das Aethyl 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 höheres 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 Aethyl 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 Aethylschwefelsäure 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. Wachststoffe.

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 Blütenstaub 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 $\frac{2}{3}$) 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 deshalb 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 Kalkalihydrat 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 ($C_{60}H_{61}O$, $C_{22}H_{31}O_3 = C_{92}H_{92}O_4$) betrachtet wird.

Ceroleïn ($C_{24}H_{23}O_2$) ist derjenige Bestandtheil des Wachses, der beim Lösen desselben in siedendem Weingeist auch beim Erkalten gelöst bleibt; ist sehr weich, schon bei $28,5^\circ$ 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 Kohlen-säure 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 Wachsort wurde früher als ein Product des Vegetationsprocesses einer unbekanntenen 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 Kalkalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Cerotinsäure und durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in krystallisirbares schwefelsaures Cerotyloxyd ($C_{54}H_{55}O, SO_3$) umgeändert.

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 Wachs-körper des Pflanzenreiches unterscheiden sich von den Fettarten dadurch, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien kein Glycerin und bei der trocknen Destillation kein Acrolein 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 $C_{25}H_{50}O$ 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 $C_{36}H_{70}O_2$ zusammengesetzt, giebt mit Salpetersäure ähnliche Erscheinungen wie Bienenwachs und wird durch Schmelzen mit Kalihydrat in eine weisse und krystallisirbare Säure ($C_{36}H_{70}O_3$) 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 Acrolein und Palmitinsäure giebt, sich leicht verseifen lässt und überhaupt palmitinsaures Lipyloxid ($C_8H_{16}O$, $C_{32}H_{64}O_2$, HO) ist, also zu den Fetten gehört.

Myrtenwachs ($C_8H_{16}O$) aus den Früchten von *Myrica cerifera*, ist nach dem Bleichen weiss, hart, pulverisirbar und bei 43° schmelzbar; Ocubawachs ($C_{27}H_{54}O_4$), von *Myristica Ocoba*, ist gelblichweiss, bei 37° schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich; ebenso das isomere Bicuibawachs von *Myristica Bicuhiba*; Palmwachs ($C_{66}H_{132}O_3$), aus der Rinde von *Cerozylon 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 ($C_{48}H_{96}O_2$) ist im gereinigten Zustand krystallinisch-blättrig, perlmutterglänzend, zerreißlich, 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 ($C_{48}H_{96}O_3$) als eine weisse krystallinische Substanz; Kuhbaumwachs ($C_{35}H_{70}O_3$), in den Früchten von *Galactodendron usitatissimum*, ist schneeweiss, bei 65° schmelzbar und wenig in kaltem, leicht in heissem Aether löslich; Korkwachs oder Cerin ($C_{42}H_{84}O_6$), aus *Quercus Suber*, ist gelblich, nadelförmig krystallinisch und bei 100° nur weich und wird durch Salpetersäure in Cerinsäure ($C_{42}H_{84}O_{12}$, 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,

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 $\frac{2}{3}$ 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 $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ des Oeles übergegangen ist, das nach der Scheidung vom Wasser in trocken, 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 ($C_{14}H_9O_7, HO$), Terephthalsäure ($C_{16}H_4O_6, 2 HO$), Terebenssäure ($C_{14}H_6O_3, HO$) und Terechrynsäure ($C_6H_3O_4, HO$), 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_2H_2O) 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 pomeranzentartigem 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.

Pomeranzenblüthenöl. *Oleum Aurantiorum florum.*

Wird auch Neroliöl oder *Oleum Neroli* genannt und in Südeuropa aus den Blüten von *Citrus Aurantium* (als *Flores Aurantii* s. *Naphae*, gewöhnlich eingesalzen, *insalita*, 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.* C₅H₄.

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 insbesondere 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.

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 insbesondere 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 so 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-

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-

wonnene Oel, welches in Berührung mit verdünnter Salpetersäure ein schön krystallisirtes Hydrat ($C_6 H_4, HO$) 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 wässrigem, 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 ($C_{32} H_{26}, 2HO$), vor, das durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure in jenes oder sog. Cedren zurückgeführt wird; es ist von 0,98 spec. Gewicht, hat einen angenehmen aromatischen 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 ambragegelb, 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 ($C_{20} H_{16}, 4HO$) 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 ($C_8 H_4$), aus den Früchten von *Piper aromaticum* (als *Piper album* und *nigrum* gebräuchlich), ist farblos oder ambrifarbig, 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 Terpentinsel- und Fichtennadelöl sehr ähnlich.

Rothes Tannenzapfenöl, 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 Terpentinsel 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 Oestrich. 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 $+10^\circ$ 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 (Anisoïn = $C_{20} H_{12} O_2$) 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 Nitroanisssäure ($C_{16} H_8 N O_9$) und farblose krystallisirbare Anis-

säure ($C_{16}H_7O_5, HO$), bei sehr schwacher Salpetersäure in Anisigsäure ($C_{16}H_7O_3, HO$) 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_3HO), 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 ($C_{10}H_9O$ 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 Blütenknospen von *Caryophyllus aromatica* (als *Caryophylli* officinell) gewonnen und von der Oestreich. Pharmakopöe die Verwendung der Handelsware 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 ätherischölgwässerigen 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 ($C_{10}H_8O$) 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 Blüten von *Matricaria Chamomilla* (als *Flores Chamomillae vulgaris* officinell) erhalten und muss die Destillation zu wiederholten Malen mit dem destillirten Wasser über neue Quantitäten von Blüten 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.

Zimstkassienöl. *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.

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 ($C_{18}H_8O_2$), 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 Terpentingöl 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 terpeninartigen 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 wässrigem 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 Blüten 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 $9C_5H_4 + 2HO$) 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.

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_6H_5 sind.

Rainfarnöl. *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 Kirschchlorberöl 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 Perisicorum* gebräuchlich), Traubenkirschöl, aus den Blättern und der Rinde von *Cerasus Padus* (davon *Cortex Pruni Padi* officinell), Ebereschöl, 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 wässrige Destillat zur Destillation neuer Mengen von Senfsamen verwendet werden.

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 unbekanntem 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 ($C_{23} H_{25} N_3 S_4 O_4$) 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 Läuchelöl, 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_6H_5S) macht wiederum den Hauptbestandtheil des Knoblauchöles, aus den Knollen von *Allium sativum* (als *Radix s. Bulbus Allii sativi* gebräuchlich), und zwar neben Allylsulphid ($C_6H_5S_2$), das durch Kalium in Allylsulphür verwandelt wird, und Allyloxyd (C_6H_5O) 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 ruderale* 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 Allylsulphüres betrachten, denn seine Zusammensetzung $= C_{12}H_{11}S$ lässt sich auch durch $H, 2C_6H_5$ 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.

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 *lanceifolia* (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° ($C_{10}H_9O$), einem bei 180° ($C_{21}H_{20}O_2$) 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 Blüten 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 Blütenknospen 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 Blüten von *Convallaria majalis* (als *Flores Convallariae majalis* gebräuchlich), ist krystallinisch, von starkem Geruch, leichter als Wasser und darin unlöslich.

Korianderöl, 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 ($C_{10}H_8O$) giebt bei der Destillation über wasserfreie Phosphorsäure ein gelbliches Oel ($C_{10}H_8$) von widerlichem Geruch.

Wintersrindenöl, aus der Rinde von *Drimys Winteri* (als *Cortex Winteranus verus s. Costi acris* officinell), ist gelb, leichter als Wasser, von durchdringendem Geruch und terpenartigem Geschmack; setzt bald Stearopten ab.

Courbarilöl, Animeöl, aus dem Animeharz, ist farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack und bleibt bei niedriger Temperatur flüssig.

Saffranöl, 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.

Culilabanöl, 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.

Kreuzkümmelöl, 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 Cumin 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.

Dahlienöl, aus den Wurzelknollen von *Dahlia pinnata*, ist leichter als Wasser, von starkem Geruch und süslichem, hintennach brennendem Geschmack, verharzt sich an der Luft und wird in Berührung mit Wasser krystallinisch.

Breaöl, aus dem *Arbol a Brea*-Harz, ist gelblichgrün, leichter als Wasser und von starkem Geruch; Lançonöl, aus dem Harz von *Arbre du Lançon*, ist blassgelb, leichter als Wasser und vom Geruch der Lohe; Guianaöl, von einem Baum der Gattungen *Ocotea*, *Lithea* oder *Persea*, ist farblos, leichter als Wasser, von terpenartigem Geruch und warmem, stechendem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether löslich; Fernambuköl, aus dem Holz von *Caesalpinia crista* (als *Lignum Fernambuci* gebrauchlich), ist von pfefferartigem Geruch und Geschmack und reducirt sehr schnell Goldchlorid.

Galgantöl, 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.

Gaultheriaöl, 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 Methoxyd 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.

Hedwigiaöl, aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera*, ist gelblich, leichter als Wasser, von terpeninähnlichem 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 Blüten 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 sauerstoffreies 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 Blüten von *Jasminus Sambuc* (früher als *Flores Manora* 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 Ledii 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 Melissa* 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 ($C_{25}H_{18}O$) bei 166° constant.

Schafgarbenöl, aus den Blüten 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-

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 ($C_{30}H_{24}O$), das nach Thymian riecht, bei 224° siedet und an der Luft braun wird, und in ein krystallisirbares Stearopten (C_7H_7O), 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 ($C_{14}H_6O_2$) zusammengesetzt; lässt bei 12° gegen $\frac{1}{10}$ 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 ($C_{16}H_{18}O_3$), 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 $C_{20}H_{48}N_3O_{11}$ 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 Terpentingöl 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_5H_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 Terpentingöl ($C_{20}H_{16}$) zusammengesetzt, farblos, flüssig und von starkem Petersiliengeruch, siedet bei 160° und absorbirt viel Salzsäuregas; das schwere Oel ($C_{12}H_8O_3$) wird bald fest und krystallinisch, schmilzt bei 30° und wird dann erst unter 0° wieder fest.

Wasserfenchelöl, aus den Samen von *Oenanthe Phellandrium* (als *Semen Foeniculi aqualici 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 terpenin- 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 Blütenblättern 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.

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 Rainfarn ähnlichem Geruch und camphorartigem Geschmack und besteht aus zwei Oelen; das eine Oel ($C_{10}H_8O_2$) siedet zwischen 193 und 196°, das andere (C_8H_8O) zwischen 200 und 206°; das über Aetzkali rectificirte Oel ($C_{10}H_8O$) giebt bei wiederholter Destillation mit Iod einen Kohlenwasserstoff, Thujon, das farblos und von terpeninähnlichem 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 Ingwengeruch und anfangs mildem, dann beissendem und bitterlichem Geschmack und 0,893 spec. Gewicht und siedet bei 246°; das rectificirte Oel ($C_{20}H_{30}O_3 = 4C_{20}H_{16} + 5HO$) 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_8H_8), 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 ($C_{10}H_8O$) isomer.

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 Camphorarten 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 ($C_{10}H_8O$) 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 pulverisierbar, 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 wässrigem 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 ($C_{10}H_8O, 2ClH$), Fluorwasserstoffsäure und Schwefligsäure. Der Camphor wird durch Salpetersäure in Camphorsäure ($C_{10}H_7O_3, HO$), 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 ($C_{10}H_9O$) 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 terpeninartig 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 $\frac{1}{4}$ Aetzkalis und einer grossen Menge Wassers erhalten.

Asaron oder Haselwurzelcamphor ($C_{20}H_{18}O_5$), 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 Kalillange löslich und wird bei der Destillation über wasserfreier Phosphorsäure in Helenen ($C_{16}H_{12}$) verwandelt, das tropfbarflüssig, farblos, leichter als Wasser, von schwachem Geruch und scharfem Geschmack ist.

Iron oder Iriscamphor (C_4H_4O), in der Wurzel von *Iris florentina* (als *Radix Ireos florentinae* officinell), ist perlmutterglänzend, blättrig krystallinisch, nicht in Wasser löslich.

Cumaron oder Tonkocamphor ($C_{18}H_{16}O_4$ oder $C_{18}H_{17}O_4$), 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-

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 ($C_{18}H_8[NO_4]O_4$) und Kohlenstickstoffsäure und durch Schmelzen mit Kalihydrat in Cumarinsäure ($C_{18}H_7O_5, HO$) verwandelt.

Betulon oder Birkencamphor ($C_{40}H_{32}O_4$), vielleicht auch $C_{10}H_8O$ = 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 ($C_{10}H_8O_4$), 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 *Alicia aromatica* (als *Cortex Alixiae* empfohlen); Aurikelcamphor, aus der Wurzel von *Primula Auricula*; Primelecamphor, aus der Wurzel von *Primula veris*; Clematicamphor, 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. *Terebinthina*.

Ist ein Gemische von Terpentinöl und Fichtenharz, das durch Ahauen 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 honig dick, 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 allmählig 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, Cinnamein und zwei Harzen. Das Cinnamein ($C_{16}H_7O_2$) 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 zimmtsäures und myroxylsäuertes 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 Cinnameins schießt bei niedriger Temperatur Metacinnamein ($C_{18}H_8O_2$) an, das leicht schmelzbar, neutral und unlöslich in Wasser ist.

Tolubalsam, stammt von *Toluifera Balsamum*, ist gelblichweiss, ölig, ziemlich dünnflüssig, färbt sich allmählig 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, Cinnamein, einem flüssigen Kohlenwasserstoff und zwei Harzen. Der Kohlenwasserstoff ($Tolen = C_{10}H_8$) siedet bei 170° und sein Hydrat ($7C_{10}H_8 + 2HO$) wird aus dem flüchtigen Tolubalsamöl bei dessen Siedpunkt auf 180° erhalten. Das eine Harz ($C_{30}H_{19}O_8$) 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;

Debereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

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 ausgezeichnete 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 terpeninartigem 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 zusammenschmolzen 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, Resinein, Resinon, Kreosot u. s. w. bei und er erhält dadurch eine dunkelbraune Farbe; dieser 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 ($C_{10}H_9O$ oder $C_{10}H_9HO$), 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_7H_4), einem farblosen, das Licht stark brechenden, angenehm riechenden, stechend schmeckenden, bei 108° siedenden Oel, aus Retinyl (C_6H_6), einem farblosen, sehr brennend schmeckenden und bei 150° siedenden Oel, und gewöhnlichem Naphthalin, der feste Körper aber aus Retinol ($C_{16}H_2$), einem farb-, geruch- und geschmacklosen, bei 236° siedenden Oel, und Retisteren oder Metanaphthalin ($C_{16}H_7$ oder C_6H_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 kohlenurem Natron löslich ist, und γ Harz ($C_{30}H_{20}O_7$, also dieses + β Harz = α Harz), ist leicht in Weingeist und kohlenurem 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 ($C_{14}H_8O_4$), 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 insbesondere 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 wässrigem Weingeist umkrystallisirt und die heisse wässrige 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 Guajakinctur, *Tinctura Guajaci ammoniata*, der Preuss. Pharmacopöe 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. Pharmacopöe 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 übergossen, 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. Pharmacopöe 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 wässrigem 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 Rhodoretin ($C_{72}H_{60}O_{26}, HO$), welches aus der weingeistigen Lösung des Harzes durch Aether gefällt wird und eine farblose, gummiartige, durchsichtige, ge-

such- 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 ($C_{72}H_{62}O_{38}, 2HO$) 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 ($C_{10}H_8O_3$) 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 ($C_{42}H_{34}O_{18}$), 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 Icariba*, nach anderen Angaben von *Amyris Plumieri*, während *Icica Icariba* 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, Elemi ($C_{40}H_{33}O$), 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 Elemi auch Brein genannt wird.

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 wässrigem Weingeist löslich und reagirt sauer, das andere ($C_{40}H_{31}O_2$) hinterbleibt nach dem Ausziehen des Mastixes durch wässrigen 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 $\frac{3}{4}$ 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_2H 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 ($C_{16}H_6Cl_4$, $C_{16}H_9NO_4$ und $C_{16}H_8N_2O_8$); 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 ($C_{14}H_6NO_4$), 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 verschiedenen 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 Elektrizität 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 Bernstein-camphor als ein gelbes Sublimat, der jedoch von dem früher beschriebenen verschieden ist. Als Ganzes ist der Bernstein mit dem Laurineencamphor ($C_{10}H_8O$) isomer oder polymer und merkwürdiger Weise wird er bei der Behandlung mit Salpetersäure in Laurineencamphor, aber auch in Bernsteinsäure und sog. künst-

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 glanzglänzenden 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 ($C_{40}H_{31}O_2$) 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 absorbiert 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 Courbarill*, ist schmutzig gelblich und von schwachem Geruch und besteht aus dem früher beschriebenen ätherischen Oel und einer Harzsäure ($C_{40}H_{33}O$) 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 ($C_{46}H_{39}$) 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 ($C_{46}H_{39}O$) und durch längeres Erhitzen auf 110° in einen Körper über, der die Zusammensetzung des natürlichen Harzes hat; das α Harz ($C_{46}H_{39}O_4$) ist in wässrigem 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 ($C_{46}H_{39}O_2$) 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 Dammarylsboxyd ($C_{92}H_{76}O$) 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 Laccæ*, 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 bräunlich, 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 ($C_{14}H_8O_4$), 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 *Xanthorrhoea 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 $C_{10}H_8O_3$; bei der trocknen Destillation wird Phenyl-oxydhydrat und ein leichtes Oel erhalten, das ein Gemenge von Benzin und Cinnamëin zu sein scheint.

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 ($C_{16}H_8O_7$) ist trocken glänzend schwarz und nur wenig in Wasser, Weingeist und Aether, leicht in Alkalien löslich und wird vor dem Schmelzen zersetzt; Phäoretin ($C_{16}H_8C_7$, 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; Erythretin ($C_9H_8O_5$) 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 unbekanntem 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_8H_8) 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 schmutziggelb, 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

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 Bourbonsehe 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_5H_4O), 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 süslichem Geruch und in der weingeistig-n 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 deshalb 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: *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.

Ammoniäkummi. *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 *Ammonicam 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.

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-

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 wässrigem 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 cambogioides* und *Xanthochymus ovalifolium* als Mutterpflanzen auführt; 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 ($C_{36}H_{22}O_{10}, 10HO$) 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-

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 ($C_{26} H_{28} O_2$) gespalten 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 eigenthümlichen Geruch und einen nicht unangenehm balsamischen, schwach bitterlichen und reizenden Geschmack und enthält neben sehr viel Pflanzenresten Gummi und Harz.

Opopanax, wird von *Selinum Opopanax* 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 Hilfsmittel 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 Elektrizität, 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_8H_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* und *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 Elektrizität 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, sauerstoffreies 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 Süsstoffe 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 *cannelata* 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 Polarisationssebene des Lichtes, geht mit Chlornatrium und Bleioxyd krystallinische Verbindungen ($C_{12}H_{14}O_{12} + NaCl$ und $+ 4 PbO$) 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 ameisen-sauren Mannit ($C_{12}H_{12}O_{10}, 2 C_2HO_3$), 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 kohlen-saurem 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 Polarisationssebene des Lichtes, bildet mit Alkalien lösliche, mit Säuren unlösliche Verbindungen, fällt selbst Chlorbaryum und giebt mit Schwefelsäure eine Verbindung ($SO_3, 3 C_{16}H_{11}O_5, 3 HO$), 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 Kallilauge 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 rechteckigere 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 unbekanntenen 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 . $C_6H_7O_5, HO$.

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 Acrolein ($C_6H_3O_2$), 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 Acroleinsäure ($C_6H_3O_3, HO$) über-

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 wässrigem, 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 . $C_{12}H_9O_9$, 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 Sepiifarbe in Alkalien löslich), löst sich leicht in Wasser, wenig in siedendem Weingeist, dreht die Polarisationsenebene 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 Süsstoff 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 Saft des Herzfleisches, also wie der Milchzucker animalischen Ursprungs, sind krystallisirbare Süsstoffe, 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. macrorrhiza* (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 Rohrzucker 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 Kalkbrei 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;

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 Saft oder sogen. grünem Syrup durch einige Male wiederholtes Einkochen, Erstarrenlassen und Ausschleudern der Krystallmasse in einer Centrifugmaschine.

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.

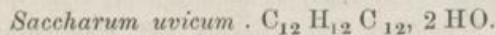
Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Säulen (weisser Candis); wenn sein Saft nicht gehörig entfärbt war, so sind diese Krystalle ohne Verlust der Durchsichtigkeit hell- bis dunkelbraun gefärbt (brauner Candis). Gewöhnlich kommt der Zucker in 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 wässrigem 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

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 Farbmateriale 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 furerst 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, Metaceton säure 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 aufgeköcht werden kann, ohne Kupferoxydul abzuscheiden. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Zucker verkohlt, von Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chlor in Oxalsäure und Zuckersäure ($C_6H_4O_7, HO$) verwandelt, welche letztere nicht krystallisirbar ist. Der Zucker verbindet mit Chlor natrium ($NaCl, 2C_{12}H_{10}O_{10}$) 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 Zuckersaftpärbung 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 $\frac{1}{16}$ 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.

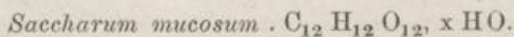


Diese Zuckerart findet sich in den Weintrauben und den davon gewonnenen Rosinen und Corinthen (als *Passulae majores* und *minores* gebräuchlich, letztere auch in der Oestreich. Pharmakopöe aufgenommen), in den Früchten von *Ficus Carica* (als *Caricae officinell*) und in vielen andern süssen Früchten, 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 Syrupconsistenz 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.

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 Polarisationssebene 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 erhitze 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 , $2 \text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$, HO) zu einer in grossen vierseitigen Doppelpyramiden krystallisirenden Verbindung, die luftbeständig ist.

Schleimzucker.



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 Polarisationssebene 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 deshalb 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 körnigkrystallinisch, wohl auch ganz fest, und hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen angenehm süßen, zugleich etwas scharfen Geschmack.

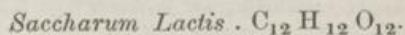
Er wird für pharmaceutische Zwecke meist nur als gereinigter Honig, *Mel depuratum s. despumatum*, verwendet, wozu die Oestreich. Pharmacopöe vorschreibt, den Honig mit seinem halben Gewicht Wassers in einem zinnernen Kessel aufzukochen, den in die Höhe sich begebenden Schaum öfterer mittels eines Schaumlöffels wegzunehmen; bis zur dicken Syrupconsistenz zu verdampfen und durch ein Seihetuch zu giessen. Nach der Preuss. Pharmacopöe 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 Syrupdicke 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 deshalb 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 abgogossen 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 Dunkel-färbung veranlasst wird. — Die Preuss. Pharmacopöe verwirft die Verwendung des amerikanischen Honigs; der Grund ist uns unbekannt, wir glauben nicht, dass er deshalb 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 Pharmacopöen 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. Pharmacopöe aus dem Saft der Beeren von *Sambucus Ebulus* (als *Baccæ Ebuli* officinell), erhält aber beim Eindampfen bis zur dicken Extractdicke noch heiss $\frac{1}{10}$ Zuckerpulvers zugemischt; *Roob s. Succus Juniperi*, aus den reifen Beeren von *Juniperus communis* (als *Baccæ Juniperi* officinell) durch Aufweichen mit kochendem Wasser und Verdampfen des ausgepressten und durchgeseihten Saftes bis zur dicken Syrupconsistenz und (nur nach der Oestr. Pharmacopöe) Zusatz von $\frac{1}{4}$ Zuckerpulvers; *Roob Mororum* nach der Oestr. Pharmacopöe wie *Roob Ebuli* aus dem Beerensaft von *Morus nigra* (als *Baccæ Mori* officinell) und ebenso *Roob Spinæ cervinæ* aus den Beeren von *Rhamnus catharticus* (als *Baccæ Spinæ cervinæ* officinell) darzustellen; *Roob s. Succus Sambuci*, aus dem Saft der Beeren von *Sambucus nigra* (als *Baccæ Sambuci* officinell) darzustellen und den eingedickten Saft nach der Oestreich. Pharmacopöe mit $\frac{1}{10}$, 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 *Baccæ Mori* officinell), *Phytolacca decandra* (als *Baccæ Phytolaccae* officinell), *Pyrus Malus* (als *Poma acidula* officinell), *Ribes ruber* (als *Baccæ Ribium* officinell), *Rubus Idæus* (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 $\frac{1}{3}$ 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 Fruchtmarm 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.



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 süssigen 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

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 Proteinkörpern 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 kristallisirbare Schleimsäure oder Milchzuckersäure ($C_{12}H_{18}O_{14}, 2HO$) 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 Hühneries 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 abrahm.

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 wässrige Lösung wird durch kiesel-saures 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 fadgeschmeckende 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. Pharmacopöe 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 wässrige 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 wässrige 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 Acacielösung ähnliche, aber minder schleimige Lösung mit Wasser giebt, die nicht durch kiesel-saures 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 (deshalb 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 Füllen 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.

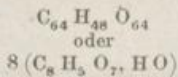
Der Traganth, *Tragacantha* oder *Gummi Tragacanthae*, stammt von *Astragalus creticus* und *verus* und kommt in zwei Sorten, die beide nach der Oestreich. und Preuss. Pharmakopöe zulässig sind, vor, nemlich als Morea-Traganth in fadenförmigen, schmalen und breiteren, gewöhnlich weissen, oder in zusammengefloßenen 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.

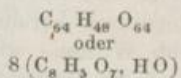
3. Die Pektinkörper.

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 $C_8H_5O_7$, mit Wasserantheilen und nur die unter Verlust von Kohlensäure und Wasser entstehende Brenzsäure hat eine abweichende Zusammensetzung. Diese Körper sind:

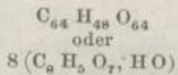
Pektose, welche in den unreifen Früchten enthalten, indifferent und unlöslich ist und durch Einwirkung von Säuren oder während des Reifens in Pektin und Parapektin übergeht.



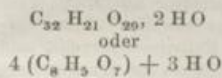
Pektin, wird aus dem geklärten Saft reifer Aepfel, Birnen, der Rüben, Möhren u. s. w. durch Weingeist gefällt und durch Auspressen und Waschen mit Weingeist gereinigt, ist feucht durchsichtig gallertartig, wird bald undurchsichtig und trocken holzfaserartig, ist leicht zerreiblich und neutral und giebt 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.



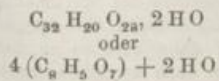
Parapektin, aus Pektin durch Kochen mit Wasser entstehend und mit jenem isomer, auch ihm sehr ähnlich, verliert bei 140° 2 Antheile Wassers, ist in Wasser löslich und giebt mit neutralem essigsäurem Bleioxyd einen Niederschlag.



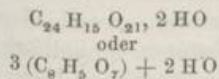
Metapektin, aus Parapektin durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehend und mit jenem und Pektin isomer, verliert bei 140° ebenfalls 2 Antheile Wassers, röthet schwach Lackmus, ist in Wasser löslich und wird durch Chlorbaryum gefällt.



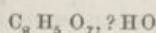
Pektosinsäure, wird aus Pektose in den Früchten durch eine der Diastase ähnliche Substanz (Pektase) gebildet, ist gallertartig und nur in siedendem Wasser löslich und verwandelt sich durch längere Einwirkung der Pektase oder durch Behandlung mit Alkalien in



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



Parapektinsäure, welche in Wasser löslich ist und durch Baryt- und Kalksalze in Flocken niedergeschlagen wird; sie verwandelt sich bei mehrtägigem Kochen mit Wasser in



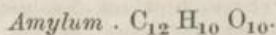
Metapektinsäure, die in Wasser löslich, aber nicht durch Kalk oder Barytsalze fällbar ist.

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.



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 abgossen, 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 Melacetone und Melacetonsäure verwandelt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Xyloidin ($C_{12}H_8O_8, 2NO_5$, wahrscheinlich $C_{12}H_8[NO_4]_2O_{10}$) 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 Manirot oder Cassave stammen von der Wurzel der *Iatropa Manihot*; das erstere ist das reine, das letztere das mit Pflanzfasern 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 Rumphii* (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 Sago-mehl 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 Oesterreich. 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 $\frac{2}{3}$ Gerstenmehl fest eindrückt, dann die Vorrichtung in eine Destillirblase, die zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt 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 mehligte 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 Oesterreich. 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 colorirten 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 kohlen-sauren Kalis enthaltendem Wasser erschöpften Isländischen Moos durch kochendes Wasser ausgezogen; beim Erkalten der colorirten Abkochung scheidet es sich ab und wird durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Füllen 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, *Englena 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 ($C_{24}H_{16}O_{16}$), 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 stärkeartigen Körper, Amyloid ($C_{48}H_{41}O_{41}$) 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 unterchlorigen 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 ($C_{24}H_{17}O_{17}$, $5NO_5$ 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

(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. *Proteinkörper.*

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 Proteins, 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 (Eiweisschnee) 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 Casein.

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 kohlen saurem Natron, Entfernung des Fettes und wiederholte Lösung und Fällung, im unlöslichen Zu-

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 Wasserstoffsperoxyd zersetzend; im trocknen Zustand ist er hart und spröde und verhält sich sonst wie die übrigen Proteinkörper, 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 $\frac{1}{1000}$ 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 $\frac{1}{10}$ 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 Wasserstoffsperoxyd 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.

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 $\frac{1}{1000}$ 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 Krystalline 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 Blutkörperchen 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 $\frac{1}{20}$ 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 Proteinkörpern 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, Casein oder Fibrin an der Luft, ist gelblich, spröde und leicht pulverisirt, 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 Casein 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 perlmuttartig 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 Casein, durch Digestion mit kohlen saurem 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 Proteinkörpers 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 insbesondere 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 geschrotene 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

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 Proteinstoffe, 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 Lagen 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 (deshalb 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 Proteinstoffen 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 geschrotetem Malz und Mehl durch eine Art Einmischung 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 ($C_{13}H_{10}N_2O_3$), 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 Rierner, 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 durchgeseiht, durch ruhiges Stehen geklärt und in hölzerne Formen gegossen, worin man sie erstarren und die einzelnen Platten herausgenommen auf weiten Geweben trocknen lässt. Die größeren 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 Platinoxid, Platinchlorid, Gerbstoff und Weingeist, aber nicht durch Essigsäure, Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxid 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 kohlen-saurem 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, Benzoesäure und besonders sehr viel Baldriansäure und wird durch Behandlung mit Alkalien in Leucin und Glycin ($C_4H_9NO_4$) verwandelt; letzteres, auch Leimzucker oder Glykocoll 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, *Ichthyocolla* oder *Cella 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 Klebplasters 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 ($C_{22}H_{20}N_4O_{14}$) 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 wässrige 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 Glycerin, mit Kali Leucin und Glycerin 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 ($C_{39}H_{31}N_6O_{17}$, vielleicht auch $C_{13}H_{10}N_2O_6$, also ein sauerstoffreicherer Knochenleim, nach neueren Untersuchungen aber $=C_{48}H_{38}N_8O_{17}$) 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 ($C_{48}H_{38}N_8O_9$, also Fibroin minus $2NO_4$). 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 Brennstoffe 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, beigelegt.

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 wässerigsäuren 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 Kühleylinder 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 Zersetzungs-cylinder 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 $1\frac{1}{2}$ 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 öligen 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 wässriger Phosphorsäure und Destillation des sich ausscheidenden Oeles, bis der rectificirte Theil durch Kalilauge nicht mehr gebräunt wird.

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 Elektrizität, 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 wässrigen Lösung als Kreosotwasser, *Aqua Kreosoti*, welches nach der Oestreich. Pharmakopöe aus $\frac{1}{2}$ Drachme Kreosots und 6, nach der Preuss. Pharmakopöe aber $8\frac{1}{3}$ 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 velchenartigem Geruch und kaum merklichem Geschmack, dehnt sich beim Erwärmen ungemäss 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.

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 (C₂₂ H₁₁ O₁₁) 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

Döbereiner, Chemische Schule der Pharmacie.

einige besondere Stoffe, nemlich Holzgeist, Xylit und Eblanin, sowie auch Aceton und Maticeton, 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 $65,5^\circ$, 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 deshalb Methyloxydhydrat ($C_2H_3O, HO = C_2H_4O_2$) genannt. Dieses Methyloxyd oder der Holzäther verbindet sich ganz analog dem Aethyl-oxyd mit den Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Salzen und sein Radical, das Methyl (C_2H_3), mit den Salzzeugern u. s. w. Das essigsäure Methyloxyd findet sich fertig gebildet in dem wässerigen Destillationsproduct des Holzes und das salicylsäure 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 ($C_{21}H_6O_4$) 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 deshalb 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,

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 (Phényloxyd = $C_{12} H_5 O$) und hat es deshalb auch Phényloxydhydrat oder Phénylalkohol ($C_{12} H_5 O, HO$) 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 . $C_4 H_5 N$.

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 . $C_{12}H_7N$.

Diese ziemlich mächtige Base, welche auch Anilin, Krystallin, Benzidin und Kyanol benannt worden ist, bildet sich auch in vielen anderen Fällen; es ist öltartig, 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 . $C_{12}H_7N$.

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 . $C_{18}H_7N$.

Bildet sich auch bei der Zersetzung mehrerer Alkaloide durch Kali und ist öltartig, 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

giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Schwefelsäure eine Reihe von Substitutionen, Paarungen und Zersetzungen, die bei der der Salpetersäure mit der Phthalsäure ($C_{16}H_4O_6, 2HO$), 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 ($C_{24}H_{18}$), im Steinkohlentheer und dem Theer fetter harziger Stoffe, auch die Hauptmasse des sog. Bernsteinamphors (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 ($C_{20}H_{14}$) 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

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 Cafféins 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 $12,5^\circ$ das Wasser das 115° fache seines Volumens oder über das $1\frac{1}{2}$ fache seines Gewichtes aufnimmt; die wässrige 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 $18,7^\circ$, 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 Kabejau riecht. Eine mit ihm isomere Base, das Trimethylamin (C_6H_9N oder vielmehr $C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, N$) 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 . $C_8H_{11}N$.

Diese Base, auch Petinin benannt, ist bis jetzt nur im Theer der leimgebenden Gewebe aufgefunden worden und bildet sich bei der Einwirkung von cyanursauerm Kali auf schwefelsaures Butyloxydkali (Kartoffelölschwefelsaures 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_5H_5N .

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 . $C_{14}H_9N$.

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. Bernsteinamphor (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 $\frac{2}{3}$ 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 orange gelbe, 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 ($C_{15}H_8NO_7$) 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 fernerst über Chlorcalcium, später über Aetzkalk destillirt, so erhält man ein dem Terpinöl isomeres Oel von 0,928 spec. Gewicht.

Umbelliferon . $C_{12}H_4O_4$.

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 wässrige 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 rectificirt, 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 deshalb auch Wachsbutter, *Butyrum Cerae*, und enthielt die ge-

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 Splintern 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 kohlen-saurem Kali lösen, aus Asphaltin ($C_{20}H_{16}O$), 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 Asphaltin ähnlichen Körpers in sog. Petrolin ($C_{10}H_8$), 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 Handelsware 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 wässrigem, 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

Oelo. 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 deshalb den Brennstoffen 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 ($C_{12}H_2N_3O_{13}$, HO oder $C_{12}H_2[NO_4]_3O$, 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 $\frac{1}{8}$ 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 färend (deshalb 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 ($C_{12}H_5N[NO_4]_2O_2$), 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.

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 Anhaltspunkte, 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-