

C. Pharmacie der unorganischen Körper.

1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oxygenium. Sauerstoff.

Bei der im vorhergehenden Jahresberichte, S. 112, angegebenen Entwicklung von

Sauerstoffgas aus Chlorkalk mit Cobalt-superoxyd von Fleitmann kann nach Stolba (Journ. für pract. Chemie XCVII, 309) sowohl die lästige Herstellung einer klaren Lösung des Chlorkalks in Wasser als auch die Anwendung des kostspieligen Cobalt-superoxyds eben so einfach als zweckmässig umgangen werden, wenn man den Chlorkalk mit Wasser zu einem dickflüssigen Brei so verreibt, dass darin der Chlorkalk vollkommen vertheilt ist, diesen Brei in einem Kolben mit einer geringen Menge von salpetersaurem Kupferoxyd oder von Kupferchlorid, dann mit einigen erbsengrossen Stückchen Paraffin versetzt und nun erwärmt, worauf eine eben so ruhige als regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas erfolgt, indem das Paraffin dann schmilzt, die Oberfläche der Masse als eine dünne Schicht überdeckt und dadurch das so unangenehme Schäumen derselben verhindert.

Stolba ist der Ansicht, dass wenn der Chlorkalk auch im Verhältniss zu seinem Gewichte nur wenig Sauerstoff liefert, indem die Menge desselben aus einem Chlorkalk, der 25 Proc. actives Chlor ausweist, nur 5,6 Procent betragen kann, die Entwicklung des Sauerstoffs aus dem Chlorkalk doch sehr zu empfehlen wäre, weil das daraus hervorgehende Gas sehr rein sei, die Entwicklung daraus leicht und bequem ausgeführt werden könne, und weil gegenwärtig auch ein sehr guter Chlorkalk billig zu erhalten stehe.

Dietzenbacher (Compt. rend. LX, 1022) hat ferner gezeigt, dass eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen nicht allein eines der kräftigsten Oxydationsmittel ist, sondern dass sie auch beim Erhitzen bis zum Sieden eine reichliche Menge von reinem Sauerstoff entwickelt (wahrscheinlich weil sich darin aus \ddot{N} und $2\ddot{S}$ mit $2H$ oder $1H$ die Verbindung $\ddot{N}\ddot{S}^2 + 2H$ oder $\ddot{N}\ddot{S}^2 + H$ — Jahresb. für 1864 S. 128 — erzeugt).

Dadurch erklärt Dietzenbacher die fast augenblickliche Verwandlung des Arseniks in arsenige Säure durch jenes Gemisch, so wie die rasche Entzündung von Kohle, Russ und Phosphor beim Zusammentreffen damit, welche Entzündung sogar gefährlich verlaufen kann. Selbst rother Phosphor wird durch das Gemisch theilweise zu phosphoriger Säure oxydirt, während sich das Gemisch damit entzündet und dicke rothe Dämpfe dabei entwickelt.

Dagegen werden sonst leicht oxydirbare Metalle (Zink, Eisen, Kupfer und Zinn) von der Säuremischung merkwürdigerweise nicht

angegriffen, selbst nicht beim Erhitzen, und können jene Metalle mehrere Tage lang darin liegen, ohne sich dann verändert zu zeigen.

Baumwolle verwandelt sich darin zu einer Schiesswolle, welche sich weder in Alkohol noch in Aether löst, und taucht man sie nicht sogleich ganz in das Säuregemisch ein, so entzündet sich der ausserhalb desselben gebliebene Theil der Baumwolle und verbrennt lebhaft mit starker Entwicklung von rothen Dämpfen.

Sulphur. Schwefel.

Sulfidum hydrogenicum. Für eine billige Bereitung des Schwefelwasserstoffgases empfiehlt Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 27) das schon früher dazu gebräuchlich gewesene Schwefelcalcium, dasselbe aber für diesen Endzweck auf die Weise herzustellen, dass man 12 Theile gewöhnlichen ungebrannten und gemahlenden Gyps, 3 Theile gebrannten Gyps und 4 Theile Steinkohlenpulver mit Wasser zu einem bildsamen Teig vermischt, daraus 4 Zoll lange, 2 Zoll breite und $1\frac{1}{2}$ Zoll dicke Stücke formt, dieselben mit Steinkohlenpulver überstreut, trocknet und nun 2 Stunden lang zwischen Coaks in einem gut ziehenden Windofen einer starken Glühhitze aussetzt. Nach dem Erkalten hat man dann leichte, ringsum dünn mit Calciumoxysulfuret umgebene und innen aus pirsichblüthrothem Schwefelcalcium bestehende Stücke, die in nussgrosse Stücke zerbrochen und in einem gut schliessenden Glase aufbewahrt werden, und welche, wenn man sie in einer Entwicklungsflasche mit Wasser und Salzsäure übergiesst, sehr gleichmässig ganz reines Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollen. — Führt dasselbe aber nicht auch mehr oder weniger Salzsäuregas mit sich? was bekanntlich so schwer durch Waschen zu beseitigen ist, dass man bei der Entwicklung aus Schwefeleisen mit Schwefelsäure stehen geblieben ist.

Nitrogenium. Stickstoff.

Acidum nitricum. Mit der grössten Sorgfalt sind die specifischen Gewichte und die Procent-Gehalte an wasserfreier Säure = \ddot{N} und an $H\ddot{N}$ in den verschiedenen wasserhaltigen *Salpetersäuren* von Kolb (Compt. rend. LXIII, 314) bestimmt und in der folgenden Tabelle aufgestellt worden:

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	$H\ddot{N}$	Bei 0°	Bei + 15°	
85,71	100,00	1,559	1,530	0,0000
85,57	99,84	1,559	1,530	0,0004
85,47	99,72	1,558	1,530	0,0010
85,30	99,52	1,557	1,529	0,0014
83,90	97,89	1,551	1,523	0,0065
83,14	97,00	1,548	1,520	0,0090
82,28	96,00	1,544	1,516	0,0120

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	und $H\ddot{N}$	Bei 0°	Bei 15°	
81,66	95,27	1,542	1,514	0,0142
80,57	94,00	1,537	1,509	0,0182
79,72	93,01	1,533	1,506	0,0208
78,85	92,00	1,529	1,503	0,0242
78,00	91,00	1,526	1,499	0,0272
77,15	90,00	1,522	1,495	0,0301
76,77	89,56	1,521	1,494	0,0315
75,43	88,00	1,514	1,488	0,0354
74,95	87,45	1,513	1,486	0,0369
73,86	86,17	1,507	1,482	0,0404
72,86	85,00	1,503	1,478	0,0433
72,00	84,00	1,499	1,474	0,0459
71,14	83,00	1,495	1,470	0,0485
70,28	82,00	1,492	1,467	0,0508
69,39	80,96	1,488	1,463	0,0531
68,57	80,00	1,484	1,460	0,0566
67,71	79,00	1,481	1,456	0,0580
66,56	77,66	1,476	1,451	0,0610
65,14	76,00	1,469	1,445	0,0643
64,28	75,00	1,465	1,442	0,0666
63,44	74,01	1,462	1,438	0,0688
62,57	73,00	1,457	1,435	0,0708
62,05	72,39	1,455	1,432	0,0722
61,06	71,24	1,450	1,429	0,0740
60,00	69,96	1,444	1,423	0,0760
59,31	69,20	1,441	1,419	0,0771
58,29	68,00	1,435	1,414	0,0784
57,43	67,00	1,430	1,410	0,0796
56,57	66,00	1,425	1,405	0,0806
55,77	65,07	1,420	1,400	0,0818
54,85	64,00	1,415	1,395	0,0830
54,50	63,59	1,413	1,393	0,0833
53,14	62,00	1,404	1,386	0,0846
52,46	61,21	1,400	1,381	0,0850
51,43	60,00	1,393	1,374	0,0854
51,08	59,59	1,391	1,372	0,0855
50,47	58,88	1,387	1,368	0,0861
49,71	58,00	1,382	1,363	0,0864
48,86	57,00	1,376	1,358	0,0868
48,08	56,10	1,371	1,353	0,0870
47,14	55,00	1,365	1,346	0,0874
46,29	54,00	1,359	1,341	0,0875
46,12	53,81	1,358	1,339	0,0875
45,40	53,00	1,353	1,335	0,0875
44,85	52,33	1,349	1,331	0,0875
43,70	50,99	1,341	1,323	0,0872
42,83	49,97	1,334	1,317	0,0867

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	$\ddot{H}\ddot{N}$	Bei 0°	Bei 15°	
42,00	49,00	1,328	1,312	0,0862
42,14	48,00	1,321	1,304	0,0856
40,44	47,18	1,315	1,298	0,0850
39,97	46,64	1,312	1,295	0,0848
39,57	45,00	1,300	1,284	0,0835
37,31	43,53	1,291	1,274	0,0820
36,00	42,00	1,280	1,264	0,0808
35,14	41,00	1,274	1,257	0,0796
34,28	40,00	1,267	1,251	0,0786
33,43	39,00	1,260	1,244	0,0775
32,53	37,95	1,253	1,237	0,0762
30,86	36,00	1,240	1,225	0,0740
29,29	35,00	1,234	1,218	0,0729
29,02	33,86	1,226	1,211	0,0718
27,43	32,00	1,214	1,198	0,0692
26,57	31,00	1,207	1,192	0,0678
25,71	30,00	1,200	1,185	0,0664
24,85	29,00	1,194	1,179	0,0650
24,00	28,00	1,187	1,172	0,0635
23,14	27,00	1,180	1,166	0,0616
22,04	25,71	1,171	1,157	0,0593
19,71	23,00	1,153	1,138	0,0520
17,14	20,00	1,132	1,120	0,0483
14,97	17,47	1,115	1,105	0,0422
12,85	15,00	1,099	1,089	0,0336
11,14	13,00	1,085	1,077	0,0316
9,77	11,41	1,075	1,067	0,0296
6,62	7,22	1,050	1,045	0,0206
3,42	4,00	1,026	1,022	0,0112
1,71	2,00	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Die bei 0° und + 15° gemachten Bestimmungen der specif. Gewichte sind sämmtlich auf den luftleeren Raum reducirt, und der Gehalt aller der wasserhaltigen Säuren wurde einfach auf die Weise ermittelt, dass Kolb eine genau abgewogene Menge der Säuren mit einer überschüssigen, aber ebenfalls genau abgewogenen Quantität von chemisch reiner kohlensaurer Kalkerde sättigte, den ungelösten kohlensauren Kalk wieder wog und nach dem Verlust die Salpetersäure berechnete.

Die dazu verwandte Salpetersäure war chemisch rein, und aus der Tabelle ergibt sich, dass die grösste Contraction bei der Säure stattfindet, welche ungefähr 46,2 Proc. Salpetersäure enthält und der Formel $\ddot{N}\ddot{H}^7$ entspricht, während man sie vielmehr bei der = $\ddot{N}\ddot{H}^4$ hätte erwarten sollen (Jahresber. für 1845 S. 84), weil mehr als 4 Atome Wasser doch wohl nicht als mit der Säure chemisch verbunden angesehen werden können.

Phosphorus. Phosphor.

Ueber die Nebel, welche der *Phosphor* bekanntlich in Berührung mit der Luft hervorbringt, und über deren Ursache und Bedeutung verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind, hat Schmid (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 414) unter Mitwirkung von Fresenius eine Reihe von Beobachtungen angestellt, woraus er darüber die folgenden Schlüsse zieht:

Die Nebel entstehen, gleichwie das Leuchten des Phosphors durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfs und sind da, wo sie entstehen, sich oxydirender und dadurch leuchtender Phosphor. Einmal entstanden, sind sie im Sauerstoff oder in einem indifferenten Gase suspendirte Phosphorsäure, unter Umständen noch mit phosphoriger Säure oder mit freiem Phosphor gemengt. Die Natur der Nebel ist lokal different, je nach den Mengen-Verhältnissen zwischen Phosphor und Sauerstoff; das Leuchten, so wie die Nebelbildung ist in abgesperrten Gasen um so verbreiteter, je verdünnter der Sauerstoff.

Der Phosphor bildet direct mit freiem Sauerstoff die Nebel und leuchtet, er bedarf dazu kein Wasser. Die Nebelbildung ist weder durch Wasser-Zersetzung noch durch Wasser-Bindung bedingt.

Wasserstoffsperoxyd und salpetrigsaures Ammoniumoxyd sind nur zufällige Bestandtheile der Nebel.

Polarisation des Sauerstoffs und Nebelbildung (Leuchten) sind nicht gleichzeitige Prozesse, sie bedingen sich jedenfalls nicht.

Die Polarisation, bei der immer gleichzeitig Ozon und Antozon entstehen, erfordert Wasser.

Der Geruch der sogenannten „Phosphorluft“ rührt sehr oft nicht von Ozon, sondern von Phosphordampf, vermuthlich im Oxydationsacte, her.

Durch die schnelle Verbrennung des Phosphors in freier Luft bei hoher Temperatur entsteht nicht bloss Phosphorsäure, sondern es lassen sich in dem aufsteigenden Rauche stets auch Spuren von phosphoriger Säure nachweisen, und darf man daher, weil die phosphorige Säure sehr verbrennlich ist, wohl annehmen, dass bei der raschen Verbrennung des Phosphors das erste Product die phosphorige Säure und das zweite die Phosphorsäure ist, und Schmid ist der Ansicht, dass dieses auch bei der langsamen Verbrennung der Fall sey; in dem Phosphor und Wasser enthaltenden Kolben findet sich nämlich die phosphorige Säure geschützt in Lösung, die Vorlage enthält nur Phosphorsäure oder auch nur so wenig phosphorige Säure, dass sich diese als aus dem bis dahin übergegangenen und erst hier oxydirten Phosphor ableiten lässt. Da nun das Leuchten selbst dann stattfindet, wenn (wie im Wasserstoff) noch freier Phosphor übergeht und ein Leuchten nur in der Nähe der Phosphorstücke gesehen wird, wo also der Phosphordampf vorwiegt, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Leuchten der Bildung des niederen Oxyds und nicht der der Phosphorsäure zukommt.

In Bezug auf die Polarisationstheorie glaubt Schmid noch folgenden Schluss ziehen zu können: Der Versuch ergab, dass die

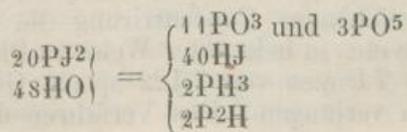
Ozonisation Wasser erfordert; Phosphor und Wasser wirken aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; mit der Behauptung, dass der Phosphor bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff ozonisire, spricht man bloss ein Factum aus, die Begriffe von Disponirung oder Contact noch mit hinzuziehend. Die Phosphorsäure ozonisirt den Sauerstoff nicht. Es ist daher möglich, dass der Phosphor gar nicht ozonisirt, sondern dass dieser Process die Folge der Reaction eines Phosphoroxyds und des Wassers ist, eine Auffassung, die auch darin Begründung findet, dass Ozon nur bei einem gewissen Verhältnisse des Ueberschusses von Phosphordampf Statt hat.

Weisse Modification vom Phosphor. Ueber diese von Phipson (Jahresb. f. 1856 S. 85) aufgestellte allotropische Form des Phosphors gibt Baudrimont (Compt. rend. LXI, 857) an, dass sie nur unter Zutritt von Luft gebildet werde, und zwar während der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs aus derselben auf den Phosphor. Baudrimont fand nämlich, dass das über den Phosphor stehende Wasser sauer wird (was nicht mehr unbekannt ist), dass die Bildung des weissen Phosphors aufhört, wenn die in dem Wasser enthaltende Luft verbraucht worden ist, und dass derselbe in luftfreiem Wasser niemals entsteht.

Nach Baudrimont besitzt ferner dieser undurchsichtige weisse Phosphor, welcher unter einem Mikroskop völlig amorph erscheint, denselben Schmelzpunkt, dieselben Löslichkeiten und dieselben Reactionen, wie der gewöhnliche durchsichtige Phosphor.

Phosphorwasserstoff, fester = P²H. Es ist schon lange bekannt gewesen dass, wenn man 6 Theile Phosphor und 49 Theile Jod vorsichtig in Schwefelkohlenstoff auflöst und von der Lösung den Schwefelkohlenstoff langsam wieder abdestillirt, das entstandene *Phosphorjodür = PJ²* in schönen orangeröthen Krystallen zurückbleibt und dass sich dieses Jodür, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, damit verwandelt in Jodwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure unter Entwicklung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und unter Abscheidung von gelben Flocken, welche letzteren von Gay-Lussac, Corenwinde, Hittorf etc. für fein zertheilten Phosphor erklärt worden sind. Inzwischen sind diese Flocken von Rüdorff (Poggend. Annal. CXXVIII, 473) genauer untersucht und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie der feste Phosphorwasserstoff = P²H sind.

Am besten und meisten erhält man diesen Phosphorwasserstoff, wenn man das Phosphorjodür in heisses Wasser einträgt und die sich dann ausscheidenden Flocken sammelt. Man erhält jedoch von 100 Theilen Phosphorjodür nur 1,9 bis 2,3 Theile festen Phosphorwasserstoff, dessen Bildung die folgende Gleichung nun klar vor Augen legt:



nach welcher man (theoretisch berechnet) 2,2 Procent festen Phosphorwasserstoff erhalten sollte.

Derselbe ist hell orangegeleb, trocken geruchlos, riecht feucht nach Phosphorwasserstoffgas und oxydirt sich nur sehr langsam. Beim Erhitzen wird er zersetzt in Phosphor, Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas.

Acidum phosphoricum. Zur gleichzeitigen Bereitung von reiner *Phosphorsäure* und von sowohl Jodwasserstoffsäure als auch Jodkalium hat Pettenkofer (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVIII, 57) als eine Verbesserung seiner Methode der Darstellung von Jodkalium (Jahresb. für 1862 S. 122 und für 1863 S. 188 und 98) das folgende Operations-Verfahren angegeben:

Man bringt $\frac{1}{2}$ Unze Phosphor in 12 Unzen + 60 bis 70° warmes Wasser, fügt von 8 Unzen Jod etwa 1 Unze unter Umrühren hinzu und giesst darauf die bereits entstandene Lösung von Jodwasserstoffsäure von dem erzeugten Jodphosphor ab und auf die noch übrigen 7 Unzen Jod in einer Schale, welches in dem Maasse als Jodwasserstoff vorhanden, sich auflöst. Diese Lösung wird nun wieder auf den Phosphor zurückgegossen, der das Jod in Jodwasserstoff verwandelt, in Folge dessen sie wieder viel Jod auflösen kann, und daher giesst man sie so oft wiederholt auf das restirende Jod und nach Sättigung damit zurück auf den Phosphor, bis alles Jod als Lösung zu dem Phosphor gekommen ist, worauf die nun rothbraune Flüssigkeit sich allmählig von selbst durch den noch übrigen Phosphor völlig entfärbt, von welchem dann nur noch ein kleiner Rest in der amorphen Modification übrig bleibt und von dem man sie abgiesst oder besser abfiltrirt. Diese Flüssigkeit enthält nun ausser etwas Phosphorsäure nur phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, so dass, wenn man sie aus einer Retorte mit abgekühlt gehaltener Vorlage über freiem Feuer bis zur Syrupdicke abdestillirt, in der Vorlage eine Lösung von so vieler Jodwasserstoffsäure, wie aus den angewandten 8 Unzen Jod resultiren kann, und als Rückstand eine syrupdicke Lösung von phosphoriger Säure mit etwas Phosphorsäure von der angewandten halben Unze Phosphor mit einem nur geringen Rückhalt von der Jodwasserstoffsäure erhalten wird, und aus diesem Rückstande wird alsdann die

a. *Phosphorsäure* rein erhalten, wenn man ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale bringt und einige Tropfen von rother rauchender Salpetersäure dazu setzt, wodurch sich der Rest von Jodwasserstoff darin in Wasser und abgeschiedenes Jod verwandelt, welches letztere dann abfiltrirt wird. Nun erhitzt man die durch etwas Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, wobei sie durch Verflüchtigung des Jods rasch farblos wird, verdunstet sie und verwandelt nach hinreichender Concentrirung die phosphorige Säure durch Salpetersäure etc. in bekannter Weise zu Phosphorsäure. Man erhält davon 6 bis 7 Unzen von 1,122 specif. Gewicht, wie solches die Pharmacopoen verlangen. Das Verfahren dabei hat Petten-

kofer speciell angegeben, aber als bekannt kann ich die Mittheilung desselben übergehen.

Pettenkofer hat dabei keine Reinigung der Phosphorsäure von Arsenik gefordert, aber zum Schluss angeführt, dass er die erhaltene Säure völlig frei von Arsensäure und von Schwefelsäure gefunden habe, obwohl in dem angewandten Phosphor ein geringer Gehalt an Arsenik und an Schwefel vorhanden gewesen sei. — Das Destillat endlich ist

b. *Jodwasserstoffsäure*, welche gewöhnlich durch ein wenig freies Jod gelblich gefärbt ist, und welche man, wiewohl sie sich in angefüllten und gut schliessenden Gläsern lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, zweckmässig wohl gleich zu

Jodkalium bearbeitet. Pettenkofer empfiehlt zu ihrer Sättigung reines doppelt kohlensaures Kali, von dem die aus den 8 Unzen Jod erhaltene Jodwasserstoffsäure ungefähr 50 Drachmen erfordern wird. Das dabei erhaltene Jodkalium soll gleich so völlig rein, namentlich frei von Chlor, Schwefelsäure und Jodsäure sein, dass nur die letzten Anschläge davon eine Spur kohlensaures Kali enthalten und in dem Falle, wo das Jod organische Stoffe enthielt, etwas gelblich ausfallen.

Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungen. Die von Herzog (Jahresb. für 1860 S. 94) empfohlene und dann von Blondlot (das. für 1861 S. 95—96) zu verbessern gesuchte Methode, in organischen Massen vorhandenen, aber schon zu phosphoriger Säure oxydirten Phosphor auf die Weise noch zu erkennen und festzustellen, dass man aus der phosphorigen Säure mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure gasförmigen Phosphorwasserstoff zu entwickeln sucht und diesen in der dort angegebenen Art nachweist, wird von Herapath (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 57) für völlig unzulässig erklärt, indem er gefunden hat, dass nicht bloss \dot{P} und \ddot{P} , sondern auch Phosphorsäure = \ddot{P} mit nascentem Wasserstoff das Phosphorwasserstoffgas hervorbringen kann. Zu diesen Versuchen verwandte Herapath theils weiss gebrannte Knochen, theils ungebrannte Knochen, theils reine Phosphorsäure und phosphorsaures Natron, theils Eingeweide von Schafen etc., und als er diese Gegenstände unter geeigneten Verhältnissen mit Zink und Salzsäure behandelte, war es leicht, in dem sich entwickelnden Gase sicher Phosphorwasserstoffgas nachzuweisen, sowohl durch den schwarzen Niederschlag in einer mit Ammoniak versetzten Silber-Auflösung, als auch durch Darstellung von Phosphorsäure aus dem schwarzen Niederschlage mit Salpetersäure (vgl. auch Jahresb. für 1865 S. 96).

Da nun die Phosphorsäure sowohl in allen Nahrungsmitteln, wie auch in festen und flüssigen thierischen Substanzen ausserordentlich verbreitet vorkommt, so kann jedenfalls aus einer solchen vermeintlichen Nachweisung von phosphoriger Säure durchaus kein gültiger Schluss auf vorhanden gewesenen Phosphor gemacht werden, und die Annahme einer Vergiftung mit Phosphor erscheint

demnach nur dann gerechtfertigt, wenn man denselben nach anderen Methoden im unoxydirten Zustande constatirt.

Natürlich berühren die Ergebnisse der Versuche von Hera-path durchaus nicht die von mir im Jahresberichte für 1854 S. 84—85, angegebene Methode, indem sich dieselbe wohl auf die Bildung von Phosphorwasserstoffgas gründet, aber unter Verhältnissen, welche über vorhandenen und noch nicht oxydirten Phosphor keinen Zweifel gestatten.

Arsenicum. Arsenik.

Acidum arsenicosum. Die *arsenige Säure* verwandelt sich durch Salpetersäure bekanntlich sehr leicht in Arseniksäure unter Entwickelung von rothen Dämpfen, die man gewöhnlich für salpetrige Säure = \ddot{N} ausgibt. Inzwischen hat Nylunder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 66) nun eine genaue Untersuchung darüber angestellt und dadurch entschieden nachgewiesen, dass der rothe Dampf von Untersalpetersäure = \ddot{N} ausgemacht wird.

(Jedes Atom arseniger Säure = $\ddot{A}s$ reducirt also 2 Atome Salpetersäure, jedes zu \ddot{N} . Ref. kann hinzufügen, dass ganz dasselbe stattfindet, wenn man eine concentrirte Lösung von *phosphoriger Säure* = \ddot{P} mit Salpetersäure zu Phosphorsäure = \ddot{P} oxydirt).

Eine mit Salzsäure versetzte Lösung der *arsenigen Säure* in Wasser, wie sie nach Gay-Lussac's Methode zur Prüfung von Chlorkalk gebraucht wird, hatte Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für pract. Pharmac. XV, 91) für diesen Endzweck in grösserer Menge bereitet und seit 1857, also ungefähr 8 Jahre lang vorräthig gehalten, und als er jetzt den Rest davon genauer prüfte, fand er alle arsenige Säure noch unverändert darin, also zu keinem Theil in Arseniksäure übergegangen.

Unter dem Einfluss von Säuren verhält sich die arsenige Säure in Lösung demnach anders, als unter dem von Alkalien, durch welchen sie bekanntlich, wenn auch langsam (Jahresber. für 1860 S. 101) Sauerstoff aufnimmt, um in die viel stärkere Arseniksäure überzugehen.

Stibium. Antimon.

Stibium oxydatum. Ueber die beiden bereits erkannten isomeren Modificationen von *Antimonoxyd* hat Terreil (Compt. rend. LXII, 302) einige sie bestätigende weitere Beobachtungen gemacht und mitgetheilt. Das Oxyd, welches beim Rösten von Schwefelantimon an der Luft gebildet wird, tritt stets in der *prismatischen* Form auf, und das *octaëdrische* nur dann, wenn man das prismatische Oxyd sublimirt. Das octaëdrische Oxyd ist viel stabiler als das prismatische, wie man dieses daraus deutlich sieht, dass die prismatischen Krystalle durch Schwefelamm onium sogleich

roth und dann aufgelöst werden, während die octaëdrischen sich darin gar nicht verändern und selbst ihren Glanz behalten. Das prismatische Oxyd hat 3,72 und das octaëdrische Oxyd 5,11 specif. Gewicht. Das octaëdrische Oxyd gibt mit Natronlauge eine Lösung, woraus $\text{NaSb} + 6\text{H}$, und das prismatische Oxyd mit Natronlauge eine Lösung, woraus $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$ anschießt. Das $\text{NaSb} + 6\text{H}$ wird von Schwefelammonium nicht angegriffen, aber das $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$ wird sogleich dadurch zersetzt und langsam völlig aufgelöst.

Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt salpetersaures Silber weiss, der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich und wird durch Ammoniak braun und dann aufgelöst. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen nur eine sauer gemachte Lösung roth. Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt ferner die Lösungen von Eisenoxydsalzen gelblich weiss, von essigsaurem Bleioxyd weiss, von schwefelsaurem Kupferoxyd bläulichweiss, von salpetersaurem Quecksilberoxydul weiss, und alle diese Fällungen lösen sich in verdünnter Salpetersäure auf.

Sulfidum stibiosum nativum. Die Grauspiessglanzerzsorten von Rosenau (№ 1) und von Duschmad (№ 2) sind von Blum und von Casselmann (Pharmac. Zeitschrift f. Russland IV. 356) analysirt worden und zwar mit den folgenden Resultaten:

	№ 1		№ 2	
	Blum.	Casselmann.	Blum.	Casselmann.
SbS^3	99,504	99,250	99,553	99,586
FeS^2	0,325	0,430	0,302	0,308
SiO^3	0,180	0,325	0,130	0,065
HO	Spur	Spur	Spur	Spur

Beide Sorten stimmen danach in ihrer Mischung so überein, wie wenn sie aus ein und demselben Lager gewonnen worden wären, und stellen sie sich sowohl durch diese Resultate wie auch durch ihre äussere Beschaffenheit als vorzüglich gute Arten heraus, um so mehr, da Arsenik nicht darin zu entdecken war. — An verschiedenen Lagerstätten würde demnach das Grauspiessglanzerz an einerlei Fundort ungleich beschaffen sein, indem bei den früheren Analysen z. B. in dem Rosenauer Mineral (Jahresb. für 1850 S. 74 und für 1860 S. 102) ein Gehalt an Arsenik gefunden worden ist.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Die über den Goldschwefel bei Apotheken-Revisionen in Preussen angeblich sehr häufig wegen eines Gehalts an Säure gemachten Monita haben Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 261) zu erörtern veranlasst, in wie weit diese Monita zu rechtfertigen seien oder nicht.

Die Ph. bor. sagt vom Goldschwefel: „qui est saporis acidi, eluendo ab acido liberetur“. Nun ist es aber, wie Hager richtig hinzufügt, schon lange bekannt, dass dieses Präparat aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, um damit Antimonoxyd und Schwefelsäure zu

bilden, durch welche letztere er eine saure Reaction bekommt, und dass diese Oxydation schon beim Waschen und Trocknen beginnt, so dass das auch mit aller Sorgfalt bereitete und eben erst fertig gewordene Präparat schon das Lackmuspapier röthet, wenn man es durchfeuchtet darauf legt, den Gehalt an Säure aber noch nicht durch einen sauren Geschmack zu erkennen gibt, und darin liegt nun nach Hager die Grenze, wo der Goldschwefel wegen freier Säure keinen Tadel verdiene oder monirt werden müsse: Zeigt derselbe also erst einen so geringen Gehalt an Schwefelsäure, dass er nur mit Lackmuspapier erkannt werden kann, so würde das Monitum darüber wegen der natürlichen Verhältnisse des Goldschwefels ein ungerechtes sein, aber dagegen erscheint dasselbe gerechtfertigt, wenn, wie auch die Pharmacopoe es selbst anerkennt, die Säure darin sich allmählig so vermehrt hat, um schon durch den sauren Geschmack erkannt werden zu können, und nur in diesem Falle würde das Entfernen der Säure durch Auswaschen beansprucht werden können. Dieselbe Bedeutung, wie das Röthen von Lackmuspapier, würde daher auch eine geringe Trübung haben, welche Chlorbarium in einem mit dem Goldschwefel geschüttelten und wieder abfiltrirten Wasser hervorbringt, indem sie nach dem Obigen jeder frisch und tadelfrei bereitete Goldschwefel schon geben wird.

Da nun mit dem Gehalt an freier Säure auch eine entsprechende Beimischung von Antimonoxyd gleichen Schritt hält, so wird man auch dieses Oxyd stets in jedem Goldschwefel finden, dasselbe offenbar aber nur erst dann tadeln dürfen, wenn die Quantität desselben einer Menge von Säure entspricht, die durch den Geschmack erkannt werden kann, oder wenn in Folge eines öfteren Wegwaschen der Säure die Menge des Oxyds grösser gefunden würde, als einer nur durch Lackmuspapier erkennbaren Menge von Schwefelsäure entspricht, was daher ein Revisor sehr sorgfältig zu ermässigen hat, ehe er tadelt.

Chromium. Chrom.

Acidum chromicum. Da die *Chromsäure* in den bekannten schön rothen Prismen allgemein als eine wasserfreie Säure angenommen wird, ohne dass solches durch Versuche erwiesen wäre; da ferner nach Naquet dieser Annahme entgegen die Säure der Formel $\text{H}\ddot{\text{C}}\text{r}$ entsprechen und selbst eine wasserfreie Säure noch unbekannt seyn soll, so wie auch die in orangefarbenen Oblongo-Octaëdern angeschossene Säure nach Pelouze und Fremy Wasser enthalten und dieses erst in einer mit der Zersetzung der Säure zusammenfallenden Temperatur aus derselben weggehen soll, so hat Rammelsberg Versuche zur Beseitigung dieser Widersprüche und Unsicherheiten angestellt, und hat er dabei gefunden, dass die gewöhnliche Chromsäure wirklich wasserfrei ist und der Formel $\ddot{\text{C}}\text{r}$ entspricht, was aber nicht ausschliesst, dass ihr, in der ge-

wöhnlichen Art dargestellt, noch sowohl freie Schwefelsäure als auch schwefelsaures und einfach chromsaures Kali mechanisch anhängen und beigemischt sein kann. (Poggen d. Annal. CXXVII, 492).

Jodum. Jod.

Vorkommen des Jods. Nadler (Journal für pract. Chemie XCIX, 183) hat über das angebliche allgemein verbreitete Vorkommen des Jods (Jahresber. für 1853 S. 84) eine sehr verdienstliche Arbeit ausgeführt, indem er die Luft, die gewöhnlichen Nahrungsstoffe (Wasser, Brod, Milch, Eier, Leberthran, Spongia marina) und verschiedene Pflanzen mit aller Sorgfalt auf einen Gehalt an Jod prüfte. In der Luft, im Trinkwasser und den gewöhnlichsten Nahrungsmitteln (Brod, Eier und Milch) konnte er kein Jod finden. Dagegen konnte er nach dem Genuss von Jodpräparaten sowohl in der Milch und in Eiern als auch im Harn und im Schweiss das Jod nachweisen, woraus folgt, dass das Jod, wenn es den Nahrungsmitteln auch zugeführt wird, dieselben doch sehr bald wieder verlässt.

Für die Pathologie und Therapie hat jedoch diese Untersuchung einen eben so grossen Werth, wie sie für die Pharmacie kaum eine Bedeutung besitzt, daher ich den interessanten speciellen Inhalt der Abhandlung jenen Disciplinen überweise.

Nachweisung des Jods in Flüssigkeiten, worin es in Gestalt eines Jodürs vorkommt. Dazu hat man bekanntlich dasselbe erst frei zu machen, bevor man es durch Kleister erkennen oder durch Chloroform ausziehen kann, und hat man zu jener Freimachung bisher entweder Chlor oder Salpetersäure oder Eisenchlorid oder am besten Wasserstoffsperoxyd angewendet, in allen Fällen nach vorheriger Ansäuerung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Lea (Zeitschrift der Chemie 2 Ser. II, 512) empfiehlt nun, zu diesem Endzweck eine verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kali anzuwenden, womit es immer sicher glücken soll, selbst die kleinsten Mengen von Jod in der mit Kleister versetzten Flüssigkeit zu entdecken.

Diese Anwendung des chromsauren Kalis ist übrigens schon von Luchs (Jahresber. für 1862 S. 112) zur Gewinnung von Jod vorgeschlagen worden.

Acidum hydrojodinicum. Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitungsweise der *Jodwasserstoffsäure* für ihre Verwendung als solche oder zur Herstellung von Jodmetallen durch Sättigung mit basischen Oxyden, namentlich zur Bereitung von Jodkalium, ist nach Pettenkofer bereits S. 177 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

Borum. Bor.

Acidum boracicum. Die eigenthümliche Rolle, welche die *Borsäure* bekanntlich bei ihrer Reaction auf Curcumapigment spielt,

hat sich auf eine interessante Weise aufzuklären angefangen, worüber das Weitere bereits S. 39 im Artikel „Curcuma longa“ mitgeteilt worden ist.

Die *Hydrate* oder Verbindungsstufen der Borsäure mit Wasser sind von Merz (Journ. für practische Chemie. XCIX, 179) studirt worden, und hat er gefunden, dass die gewöhnliche Borsäure in Schuppen, wie sie sowohl aus heissem Wasser beim Erkalten als auch beim freiwilligen Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung angeschossen erhalten wird, immer der Formel B^3H^3 entspricht, deren Wassergehalt 43,45 Proc. beträgt.

Diese Säure ist luftbeständig und verliert auch bei $+ 70^\circ$ noch kein Wasser, aber bei $+ 100^\circ$ gibt sie zwei Drittel desselben ab und dann ist sie = B^2H , welche Formel 20,45 Proc. Wasser voraussetzt.

Wird diese letztere Säure etwa 40 Stunden lang bei $+ 140^\circ$ erhitzt, so verwandelt sie sich in B^2H , worin der Wassergehalt nur noch 11,39 Procent beträgt.

In einer höheren Temperatur von $+ 200$ bis 220° verliert die letztere Säure unter starkem Aufblähen weiter Wasser, aber selbst bei $+ 270^\circ$ nur bis auf einen Rest von 2,78 bis 3,13 Proc. Davon würden 3,11 Procent der Formel B^3H und 2,78 Proc. der Formel B^2H entsprechen.

Durch noch stärkeres Erhitzen geräth die Borsäure bekanntlich in Fluss, worin sie dann alles Wasser verliert.

Schwefelsaure Borsäure. Da die bekannte Eigenschaft der Borsäure, sich mit Schwefelsäure in der Art zu vereinigen, dass man diese durch Umkrystallisiren nur theilweise davon wieder trennen und den Rest erst durch Erhitzen bis zum Schmelzen davon austreiben kann, eine chemische Vereinigung involvirt, so hat Merz ferner eine solche bestimmte Verbindung darzustellen gesucht, eine solche auch erhalten und nach der Formel $\text{B}^5\text{S}^2 + 2\text{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Borsäure und Vitriolöl vermischt, die breiförmige Masse bis zum Schmelzen erhitzt und mit dem Erhitzen allmählig höher steigt, bis das rückständige klare Liquidum bei $+ 250$ bis 280° nichts mehr an Gewicht verliert. Beim Erkalten erstarrt es dann zu einer klaren glasigen Masse von einer der obigen Formel entsprechenden Zusammensetzung.

Diese schwefelsaure Borsäure zieht aus Luft allmählig Wasser an und wird dabei undurchsichtig weiss. Beim Erhitzen bis zu $+ 350$ bis 400° verliert sie gewöhnlich noch keine Schwefelsäure oder Wasser, aber es kann bei der letzteren Temperatur vorkommen, dass sie sich zu einer weissen, und mit einem Glasstabe vertheilbaren Masse aufflockert, welche dann nur noch wenig Schwefelsäure und Wasser enthält.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Graphites. Um den gewöhnlichen *Graphit* von seinen fremden Beimischungen zu reinigen, empfiehlt Winckler (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 343) die folgende Behandlung desselben.

Man vermischt 1 Theil des feingestossenen Graphits je nach seiner Reinheit mit 1 bis 2 Theilen eines Gemenges von Soda und Schwefel zu gleichen Theilen, setzt die Mischung in einem bedeckten Tiegel einer mässigen Rothglühhitze aus, bis zwischen den Fugen des Deckels keine Schwefelflammen mehr hervorbrechen, sich aber dafür kleine gelbe Flammen zeigen. Die erkaltete Masse wird dann zerstückelt, mit Wasser ausgelaugt, nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann Absetzen gelassen, ausgewaschen und getrocknet. Der Graphit tritt nun so fein zertheilt auf, dass er sich nur langsam in der Flüssigkeit absetzt und schwer auswaschen lässt, aber durch einen Zusatz von etwas Salmiak kann dies sehr beschleunigt werden, natürlich jedoch nur die ersten Male.

Der so gereinigte Graphit enthält kein Eisen etc. mehr, und er hinterlässt beim Verbrennen nur eine Spur von rein weisser Kieselerde, die man aber durch Auskochen mit Natronlauge, Auswaschen und Trocknen auch noch daraus entfernen kann. Durch schwaches Glühen kann man den Graphit dann auch etwas dichter machen.

Acidum carbonicum. Für die Reinigung des *Kohlensäuregases* aus Kalksteinen, schlechtem Marmor und Kreide, welche Mineralkörper bekanntlich bituminöse organische Stoffe und zuweilen auch Schwefeleisen einschliessen, und welche daher mit Säuren ein widrig riechendes und durch Waschen mit Wasser nicht zu reinigendes Kohlensäuregas liefern, so dass man es namentlich nicht zur Bereitung von Mineralwassern anwenden kann, empfiehlt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 161) eine Lösung von übermangansaurem Kali. Man lässt zu diesem Endzweck, wie gewöhnlich, das sich entwickelnde Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydhydrat (zur Wegnahme von Schwefelwasserstoffgas) und darauf durch eine Lösung von Soda (zur Wegnahme eines Theils der bituminösen Riechstoffe), nun erst 2 Mal nach einander durch eine Lösung von dem übermangansauren Kali (zur Wegnahme des Restes von den brenzlichen Riechstoffen) und endlich durch reines Wasser zum Waschen strömen. Das Gas muss also durch 5 hinter einander gestellte und mit Röhren in Verbindung gesetzte Flaschen der Reihe nach durchstreichen, und dann soll es völlig rein seyn. Ein einmaliges Durchgehen durch eine Lösung von übermangansaurem Kali befreit das Gas nicht völlig von dem Geruch, sie müsste sonst eine sehr hohe Schicht bilden und das Gas unter einem gewissen Druck dadurch streichen.

Die dazu nöthige *Sodalösung* wendet man verdünnt an. Die *Eisenoxydhydratlösung* dazu wird erhalten, wenn man 10 Theile Eisenvitriol mit 2 Theilen Schwefelsäurehydrat und 3 Theilen Wasser erhitzt, dann 2 Theile rohe Salpetersäure allmählig unter Um-

rühren zuzügt, das Erhitzen fortsetzt, bis keine rothe Dämpfe mehr weggehen, den Rückstand in 150 Theilen Wasser löst und der Lösung noch 12 Theile Eisenvitriol zusetzt. Und die Lösung von *übermangansaurem Kali* endlich wird erhalten, wenn man 1) 1 Theil dieses Salzes in 1000 Theilen Wasser löst, oder 2) ein Gemisch von 11 Theilen Kalihydrat (statt dessen auch 9 Theile Natronhydrat) und 10 Theilen fein präparirten Braunstein mit 4 Theilen Wasser durchfeuchtet, dann in einem hessischen Tiegel eintrocknet und unter zeitweiligem Umrühren zum schwachen Rothglühen erhitzt, bis eine Probe der Masse mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung giebt, oder 3) eine Mischung von 36 Theilen Kalilauge von 1,33 spec. Gew., 6 Theilen chlorsaurem Kali und 10 Theilen feinen Braunsteinpulver in einem Tiegel zur Trockne bringt und dann wie nach 2) glüht. In den beiden letzten Fällen erhält man den bekannten Chamaeleon minerale, wovon man 1 Theil in 100 Theilen siedenden Wasser löst, die Lösung absetzen lässt, dann klar decanthirt und mit der 4 bis 5fachen Menge Wasser verdünnt.

Ist aber das Verfahren von Reinsch (Jahresber. für 1863 S. 88) nicht einfacher, practischer und billiger? oder hat es bei einer nicht mitgetheilten Nachprüfung keinen Erfolg gewährt?

Sulfidum carbonicum. Der Schwefelkohlenstoff zersetzt sich, wie Weber (Poggend. Annal. CXXVIII, 459) gefunden hat, mit Chlorjod wechselseitig unter Erhitzung und einer heftigen Reaction, es entsteht eine dunkel-braunrothe und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche, wenn neues Chlorjod keine Wirkung mehr zeigt, Chlorschwefel, Kohlensuperchlorid = CCl^2 und eine Verbindung von Chlorjod + Chlorschwefel = $\text{J}\text{Cl}^3 + 2\text{S}\text{Cl}^2$ enthält, wovon die letztere beim Erkalten auskrystallisirt.

Diese neue Verbindung = $\text{J}\text{Cl}^3 + 2\text{S}\text{Cl}^2$, welche noch keinen Namen erhalten hat, bildet granatrothe vielfächige Prismen, zerfließt an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Abscheidung von Schwefel. Durch Erhitzen zerfällt sie in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel. Sie ist dieselbe Verbindung, welche Jaillard vor einigen Jahren durch Behandeln eines Gemisches von Jod und Schwefel mit Chlorgas erhalten, aber, wahrscheinlich in Folge eines Fehlers bei der Analyse, nach der Formel $\text{J}\text{Cl}^3 + \text{S}\text{Cl}^2$ zusammengesetzt gefunden hatte.

Weber's Entdeckung hat auch in so fern wissenschaftliches Interesse, als bekanntlich das Chlor auf Schwefelkohlenstoff nur in höherer Temperatur einwirkt unter Bildung von $\text{C}\text{Cl}^2 + 2\text{S}\text{Cl}^2$, woraus wir nach Kolbe durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und gewinnen, während das Chlor bei Gegenwart von Jod schon in der Kälte heftig und in ähnlicher Art auf den Chlorkohlenstoff einwirkt, offenbar weil hier die Bildung der neuen Jodverbindung dazu mitwirkt.

Es ist klar, dass man auch hier aus der Flüssigkeit, welche die neue Jodverbindung in Krystallen abgesetzt hat, durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und viel bequemer als

nach Kolbe's Verfahren gewinnen kann, wiewohl hier die Kosten des Jods mit in Betracht kommen, wenn man es aus der, keine Verwendung findenden Verbindung nicht abscheiden und wieder gewinnen will.

Acidum hydrocyanicum. Die Grenze, bis zu welcher man *Blausäure* durch die zur Erkennung derselben von Braun (Jahresbericht für 1865 S. 103) empfohlene Pikrinsalpetersäure noch nachweisen kann, ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XV, 545) festzustellen gesucht worden, und hat er gefunden, dass die rothe Färbung noch deutlich zu erkennen ist, wenn die Blausäure in der Flüssigkeit nicht mehr als $\frac{1}{30000}$ beträgt, und die Färbung erst undeutlich wird, wenn man die Blausäure darüber hinaus verdünnt.

Mit diesem Reagens kann man die Blausäure auch vortrefflich im Tabacksrauch erkennen: Leitet man nämlich den Tabacksrauch mittelst eines Aspirators durch Kalilauge und versetzt man diese dann nach dem Verdünnen mit Pikrinsalpetersäure, so tritt beim Erhitzen sogleich die blutrothe Färbung ein.

Bei dem bekannten Aufsuchen der Blausäure durch Bildung von Berlinerblau fand Vogel, dass dieselbe bei einer 20,000fachen Verdünnung der Blausäure noch deutlich wird, dass aber bei einer stärkeren Verdünnung die Flüssigkeit nur eine hellgrüne Färbung bekommt und erst nach mehrtägiger Ruhe kleine Flöckchen von Berlinerblau absetzt.

Mit der Pikrinsalpetersäure kann man die Blausäure auch im Bittermandelwasser noch erkennen, wenn man dasselbe mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Gleichwie Peltz (Jahresb. für 1863 S. 96) und St... (das. für 1864 S. 142) hat auch Mayer (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 337) die Bereitung des Bittermandelwassers nach Pettenkofer's Vorschrift (Jahresb. für 1861 S. 108) 5 Mal nach einander ausgeführt, ohne dabei durch dieselbe befriedigt zu werden, so dass er die ältere Vorschrift wieder vorzieht. Bei der Behandlung des Mandelmehls mit heissem Wasser bemerkte er immer deutlich den Geruch, welcher einen Verlust an Blausäure auswies, und das Aufschäumen der Masse beim Destilliren verhielt sich nicht besser, wie sonst.

Eben so wollte ihm auch der Vorschlag von Heekenlauer (S. weiter unten) nicht gut gelingen, zufolge dessen man zur Verhinderung des Aufschäumens den mit Wasser aus dem Presskuchen erzielten und macerirten Brei pressen und die ausgepresste Emulsion destilliren soll, welche Behandlungsweise nach ihm auch ausserdem einen unvermeidlichen Verlust in Gefolge hat.

Dagegen gelang es Mayer das Aufschäumen dadurch zu mässigen, dass er in den Brei, sobald er ins Kochen gekommen war, etwas Alkohol brachte. Ob statt dessen etwas hinzugebrachte verdünnte Schwefelsäure dasselbe bewirkt, will Mayer versuchen, wozu Hager in einer Notiz dazu bemerkt, dass ein solcher Zusatz sehr zu empfehlen sei.

Inzwischen hat Heekenlauer (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 293) ein Verfahren gefunden, wie man nach Pettenkofer's Vorschrift doch auch im Kleinen ein tadelfreies Bittermandelwasser ohne besondere Schwierigkeiten darstellen kann, wenn man in folgender Weise operirt:

Man befreit z. B. 1 Pfund bittere Mandeln nach Oberländer's (Jahresb. für 1863 S. 88) Angaben durch Pressen von fettem Oel, pulverisirt den Presskuchen möglichst fein, nimmt von dem Pulver 1 Unze ab und rührt die übrige Masse desselben in heftig siedendes Wasser ein, giesst den dünnflüssigen Brei (wann?) in ein Säckchen und presst behutsam aus; der Pressrückstand wird noch einmal mit Wasser angerührt und wieder ausgepresst. Dadurch erhält man eine Lösung des Amygdalins, in diese rührt man die vorabgenommene Unze Mandelpulver genau ein, lässt 24 Stunden lang verschlossen digeriren, fügt $\frac{1}{2}$ Drachme Schwefelsäure hinzu und destillirt die molkenartige Flüssigkeit direct oder nach nochmaligem Coliren. Diese Destillation geschieht nun ohne Schwierigkeiten und ohne Anbrennen des Rückstandes aus einer Retorte, welche höchstens bis zu $\frac{3}{4}$ damit angefüllt sein darf, wenn man colirt hat, oder nur zur Hälfte, wenn man nicht colirt hat, und welche mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht worden ist. Das Feuern muss vorsichtig geschehen, weil wenigstens im Anfange sonst ein Aufschäumen eintritt.

Das zuerst übergehende Destillat ist milchig trübe, wird aber bald unter Abscheidung von grossen Tropfen Bittermandelöl fast wasserhell.

Auf diese Weise bekam Heekenlauer aus 1 bayerschen Pfunde (Medicinalgew. = 360 oder, wie wahrscheinlich, bürgerlichem Gewicht = 560 Grammen?) bitteren Mandeln je nach deren Qualität 24 bis 28 Unzen Bittermandelwasser, wovon jede Unze 3 Gran Cyansilber (= $\frac{3}{5}$ Gran Blausäure) lieferte, wie solches die Bayerische Pharmacopoe vorschreibt.

Durch Concentriren der Amygdalinlösung oder durch Rectification des Bittermandelwassers über Chlorcalcium kann dasselbe beliebig concentrirter erzielt, und selbst leicht alles Oel abgeschieden erhalten werden, da das letztere schon mit den ersten Unzen Wasser übergeht.

Das so erhaltene Bittermandelwasser und das Oel sollen hell und farblos seyn. (Vergl. die vorhin mitgetheilten Angaben darüber von Mayer.) — Ueber dieses Wasser und über das

Aqua Laurocerasi hat ferner Jandausch (Zeitschrift d. Oesterr. Apothekervereins IV, 9—11 und 33—34) verschiedene Beobachtungen und Ansichten vorgelegt, auf die ich aber hier, da sie gerade nichts Neues darbieten, nur hinweisen kann.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Für die Erkennung von *Kali* in Flüssigkeiten ist nach Plun-Rett (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 293) das zweifachweinsaure Natron ein ungleich zweckmässigeres Reagens, wie Weinsäure allein und wie Platinchlorid.

Man erhält dieses Reagens leicht, wenn man eine beliebige Menge von Weinsäure in Wasser löst, die Lösung genau in 2 Hälften theilt, die eine Hälfte exact mit kohlensaurem Natron sättigt und diese Flüssigkeit mit der anderen Hälfte der Weinsäurelösung vermischt.

Der sich dadurch ausscheidende Weinstein soll weit weniger löslich (?) seyn, wie der durch Weinsäure ausgeschiedene, und daher soll auch dieses Reagens viel empfindlicher seyn, als Weinsäure.

Die mit dem sauren weinsauren Natron zu prüfende Flüssigkeit soll jedoch vorher schwach angesäuert werden.

Cyanetum kalicum. Da das nach Liebig's Methode (Jahresb. für 1858 S. 109) bereitete *Cyankalium* ein so unreines Präparat ist und unter den günstigsten Umständen auch nur seyn kann, dass es selbst bei seiner technischen Anwendung sehr unzuweckmässig befunden worden ist, so hat Knaffl (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1018) ein in der Mittheilungsweise neu erscheinendes Verfahren angegeben, wonach ein beinahe völlig chemisch reines Cyankalium erhalten werden kann.

Man soll nämlich die aus 4 Theilen Blutlaugensalz mit einer Mischung von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 7 Th. Wasser durch Erwärmen bis zum Erschöpfen sich entwickelnde Blausäure in eine klare Lösung von 2 Theilen KH^4 in 10 Theilen 90procentigem Alkohol leiten, das entstandene und in der letzteren ausgeschiedene Cyankalium auf einem Colatorium abtropfen lassen, 2 bis 3 Mal mit etwas 90procentigem Alkohol nachwaschen, auspressen, in der Wärme trocknen, in einem blanken eisernen Tiegel schmelzen und so lange geschmolzen erhalten, bis es ein klares Liquidum bildet, dieses nun auf blanken eisernen Schalen zum Erstarren ausgiessen und nach dem Erkalten in Gläser gut einschliessen. Das Product soll eine weisse, dem Campher ähnlich durchscheinende, krystallinische Masse seyn, welche 99 Proc. Cyankalium enthält.

Diese Fabrikation ist aber ganz dieselbe, wie Ref. sie schon vor fast 30 Jahren (Annal. der Pharmacie XXIX, 65) angegeben hat, und der alleinige Unterschied besteht nur darin, dass Knaffl das Cyankalium schliesslich zusammenschmelzen lässt, wobei offenbar 1 Proc. Cyankalium sein Cyan gegen Sauerstoff auswechselt. Ob dieses Zusammenschmelzen für die technische Verwendung ein Bedürfniss ist, lasse ich dahin gestellt seyn, kann solches aber kaum vermuthen.

Jodetum kalicum. Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitung des *Jodkaliums* nach Pettenkofer ist bereits S. 176 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

Zur Entfernung eines Gehalts an freiem oder kohlenstoffsaurem Kali im Jodkalium wird im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 24“ eine Methode empfohlen, welche darin besteht, dass man das Jodkalium in Wasser löst, das überschüssige Alkali mit Essigsäure sättigt, zur Trockne verdunstet und das essigsäure Kali mit Alkohol auszieht. Wegen der Löslichkeit des Jodkaliums und eines dadurch bedingten Verlustes an denselben dürfte aber wohl Niemand dieses Verfahren der einfachen Sättigung mit Jodwasserstoff vorziehen.

Liquor Kali caustici. Die im vorigen Jahresberichte, S. 106, nach Graeger mitgetheilte Bereitungsweise einer reinen *Kalilauge* wird von Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 410) in so fern nicht als empfehlenswerth erklärt, dass, wie er auch schon vor 26 Jahren (Buchn. Repert. LXXXI, 145) gezeigt habe, sich sowohl Chlorsilber wie auch kohlenstoffsaures Silberoxyd in einer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali, wenn auch nur wenig, doch wirklich auflösen, und dass sich dieselben daraus wohl wieder abscheiden lassen, dass aber dazu ein 6 bis 8maliges Kochen und Filtriren der Lösung erforderlich ist, und hat er daher seine frühere Abhandlung zum Belege ausführlich wieder abdrucken lassen.

Bei jener Gelegenheit hatte er ferner auch schon nachgewiesen, dass man aus einer, schwefelsaures Kali enthaltenden Lösung von kohlenstoffsaurem Kali durch Schütteln mit kohlenstoffsaurem Baryt nicht alle Schwefelsäure wegnehmen, dass das kohlenstoffsaure Kali, ob aus Weinstein oder aus Pottasche dargestellt, ausser Kieselerde, Talkerde und Kalk auch Chromoxyd enthalten kann, und dass als Quelle dieser Körper, also auch des Chromoxyds, theils die bei den Operationen angewandten, namentlich eisernen, Gefässe und theils die für die Gewinnung verwendeten Pflanzen, welche sie aus dem Boden aufgenommen haben, angesehen werden müssen.

Kali aceticum. Wie schon früher von mehreren Anderen (Jahresb. für 1842 S. 421 und für 1843 S. 227) so ist die Bereitung des *essigsäuren Kali's* aus Bleizucker mit kohlenstoffsaurem Kali auch von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 225) eben so practisch als vortheilhaft befunden und in der Ausführung beschrieben worden. Wegen der allgemeinen Bekanntschaft damit glaube ich daraus nur das Folgende hervorheben zu sollen.

Man soll eine Lösung von 13 Theilen Bleizucker in etwa 80 Theilen Wasser mit der Lösung von 7 Theilen doppelt- oder $5\frac{1}{2}$ Theilen einfach-kohlenstoffsaurem Kali ausfällen, das ausgeschiedene Bleiweiss abfiltriren, nachwaschen und aus dem Filtrat durch Verdunsten essigsäures Kali herstellen. Worin die Vorzüge bestehen, welche das besonders dabei zur Anwendung besprochene kostspieligere doppelt-kohlenstoffsaure Kali besitzt, ist eben so wenig angegeben worden als etwaige Nachtheile von dem einfach-kohlenstoffsauren Kali bemerkt werden, aber wahrscheinlich wegen eines gewöhnli-

chen Gehalts an Chlorkalium und schwefelsauren Kali in dem letzteren, die sich dann in dem essigsauren Kali wieder finden würden und nicht leicht daraus zu entfernen sind. Die Fällung geschieht zweckmässig in gelinder Wärme und dabei geht, wenn man Kalibicarbonat anwendet, aus leicht erklärlichem Grunde viele Kohlensäure unter Brausen weg, was beim einfach-kohlensauren Kali nicht stattfindet.

Das *Bleiweiss* muss durch Auswaschen vollständig vom Kalisalz befreit werden. (Vergl. weiter unten „Plumbum carbonicum.“)

Das *essigsaure Kali* kann nicht ohne Weiteres durch Verdunsten der Flüssigkeit rein erhalten werden. Die angegebenen Mengen von beiden Kalisalzen betragen ein wenig mehr, als die Zersetzung des Bleizuckers erfordert; waren sie also rein, trocken und richtig gewogen, so ist die Flüssigkeit schwach alkalisch und dann meist frei von Blei, sonst ist noch entsprechend Bleizucker darin vorhanden, den man erst noch völlig durch die Kalisalze nachfällt; nun wird filtrirt, das Filtrat mit *Acetum concentratum* etwas übersättigt, mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft und dieses, wenn vorhanden, damit völlig ausgeschieden, filtrirt und nun erst zur Trockne verdunstet.

Wie vortheilhaft die Bereitung des essigsauren Kali's und des Bleiweisses (S. weiter unten) in dieser Art ist, kann Jeder nach dem Werth der Materialien und der Producte leicht selbst berechnen.

Kali bitartaricum crudum Eine andere grobe Betrügerei des rohen *Weinsteins*, als wie im vorigen Jahresberichte, S. 106, für den reinen Weinstein angegeben wurde, wird aus dem „Chem. techn. Repert. 1865 S. 38 in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 388 von Münch mitgetheilt. Sie besteht nämlich darin, dass man schwefelsaures Kali mit Weinhefe vermischt und dann aus einer Lösung in Wasser krystallisiren lassen, wobei dem Weinstein täuschend ähnliche Krystallkrusten erhalten werden, die man aber schon durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser und durch die Reaction auf Schwefelsäure mit einem Barytsalz leicht erkennen kann.

Natrium. Natrium.

Natrium sulphuratum. Es ist bekannt, dass man, wenn reines und namentlich natronfreies *einfach Schwefelnatrium* dargestellt werden soll, Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Natronlauge einleitet und die sich dabei ausscheidenden farblosen Krystalle sammelt. Dieses so krystallisirt auftretende Schwefelnatrium ist nun genauer von Finger (Poggend. Annal. CXXVIII, 635) auf seine Zusammensetzung untersucht worden:

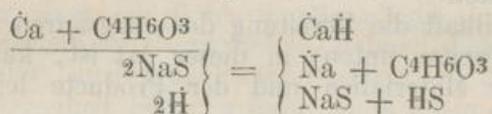
So wie sie entstehen und sich ausscheiden, bilden sie *rhombische Nadeln*, zusammengesetzt nach der Formel $\text{NaS} + 6\text{H}$. Lässt man sie dann in einem verschlossenen Gefässe unter der Flüssig-

keit liegen, so verwandeln sie sich allmählig von oben nach unten in Quadratoctaëder, welche nach der Formel $\text{NaS} + 9\text{H}$ zusammengesetzt sind, also jetzt 3 Atome Wasser mehr enthalten.

Finger schreibt die Formeln für die beiden Hydrate = $\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}$ und $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}$, nimmt also das Atomgewicht des Natriums nur halb so gross an, wie sonst allgemein üblich, was ich hier zur Vermeidung von Missverständnissen besonders erwähnen zu müssen glaube.

Ueber das Verhalten einer Lösung des so hergestellten reinen und krystallisirten Schwefelnatriums gegen Erden und deren Salze hat Pelouze (*Journ. de Pharmac. et de Ch.* 4 Ser. III, 81) einige recht interessante und wichtige Erfahrungen gemacht und mitgetheilt.

Versetzt man die Lösung eines Kalkerdesalzes mit der Lösung dieses Schwefelnatriums im Ueberschuss, so erzeugt sich ein reichlicher weisser Niederschlag, und dieser ist Kalkhydrat = CaH , während in der Flüssigkeit ein Natronsalz von der Säure des gebrauchten Kalksalzes und Natriumsulfhydrat aufgelöst bleiben, wie folgende Gleichung mit z. B. essigsäurem Kalk darstellt:



Ist dabei umgekehrt das Kalksalz im Ueberschuss vorhanden, so erfolgt keine Reaction und Abscheidung von Kalkhydrat, oder es löst sich das letztere beim Umschütteln wieder auf, wenn das Schwefelnatrium beim Eintröpfeln stellenweise im Ueberschuss in die Kalksalzlösung kommt und dasselbe zur Abscheidung bringt.

Gegen Lösungen von Talkerdesalzen verhält sich das Schwefelnatrium vollkommen analog, also hier unter Abscheidung von Talkerdehydrat, was ebenfalls beim Umschütteln so lange wieder verschwindet, als noch etwas Magnesiasalz im Ueberschuss darin vorhanden ist.

Einfach-Schwefelkalium verhält sich gegen Kalk- und Talkerdesalze völlig eben so, wie das Schwefelnatrium, nur enthält damit die Flüssigkeit dann $\text{KS} + \text{HS}$.

Die in chemischen Schriften verbreitete Angabe, zufolge welcher sich Schwefelkalium und Schwefelnatrium gegen Salze von Kalk- und Talkerde eben so, wie Schwefelammonium, verhalten sollen, ist also nicht richtig. Dass Schwefelammonium darauf nicht wirkt, hat seine Richtigkeit, aber die Angabe, dass sich KS und NaS eben so verhalten sollen, beruht also entweder auf unerprobten theoretischen Voraussetzungen oder auf dem Umstande, dass man NaS und KS nicht in hinreichender Menge zusetzte.

Die Sulfhydrate von Natrium und Kalium ($\text{NaS} + \text{HS}$ und $\text{KS} + \text{HS}$) reagiren dagegen auch im Ueberschuss nicht auf Kalk- und Talkerdesalze mit Abscheidung der Hydrate von den Erden. Kocht man sie aber damit, so verwandeln sich die Sulfhydrate

unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in NaS oder KS, und diese wirken dann eben so, wie oben angegeben worden.

Die Zersetzung der Kalk- und Talkerdesalze durch KS oder NaS mit Abscheidung der Hydrate jener Erden scheint also durch die Bildung von KS + HS oder NaS + HS bedingt zu werden.

Aus den Salzen von Thonerde und Beryllerde scheiden dagegen KS und NaS bei jedem Verhältnisse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sogleich die Hydrate von Thonerde und Beryllerde ab, wie solches auch schon, gleichwie von Schwefelammonium bekannt ist.

Natron chlorinicum = Na \ddot{e} l. Bei der Bereitung des *chlorsauren Natrons* nach der von Winckler (Jahresber. für 1849 S. 102; für 1851 S. 92 und für 1857 S. 101) angegebenen Methode hat es H. Jäger (Chemisches Centralblatt XI, 79) zweckmässig gefunden, nicht die den wechselseitigen Reactionen genau stöchiometrisch entsprechenden Mengen von Weinsäure (19,5 Theile), kohlen-saurem Natron (18,5 Theile) und chlorsaurem Kali (16 Theile) anzuwenden, sondern deren Gewichts-Verhältnisse dahin abzuändern, dass man auf 19,5 Theile Weinsäure auch 19,5 Theile kohlen-saures Natron und 19,5 Theile chlorsaures Kali in der von Winckler angegebenen Art behandelt, indem er durch Behandlung der richtigen Atom-Verhältnisse eine Salzlauge bekam, aus welcher ungeachtet vieler Abfiltrationen immer noch etwas Weinstein auskry-stallisirte, wogegen er bei der Bearbeitung gleicher Gewichtstheile von den 3 Materialien (von denen also die beiden letzteren im geringen Ueberschuss angewandt wurden) eine Salzlauge bekam, welche, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und nun mit wenig Wasser behandelt, eine Lösung gab, woraus beim Verdunsten in einer Luftpumpe innerhalb 8 Tagen das chlorsaure Natron in völlig reinen und ausgezeichneten Kry-stallen angeschossen war, nämlich in Würfeln von $\frac{3}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Seitenlänge, von denen ferner die abwechselnden Ecken durch Tetraëder abgestumpft waren, neben welchen noch einseitige Abstumpfungsflächen der Würfelkanten durch Pyritoëder auftraten. In den schief abgestumpften Würfelkanten kam stellenweise auch noch eine zweite Fläche vor, die aber dem Granatoëder angehörte.

Winckler's Vorschrift entspricht sehr gut den theoretischen Verhältnissen, und man sieht also, wie in der Praxis zuweilen wegen mechanischer Umstände ein gewisses Abgehen davon ganz zweckmässig werden kann.

Natron biboracicum. Für den *Borax* ist in Californien eine neue Quelle entdeckt worden, worüber die „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland“ V, 189“ aus Whitney's Schrift „Die geologische Vermessung Californiens“ einige Nachrichten mittheilt.

Diese Quelle betrifft einen etwa 36 Engl. Meilen vom Stillen Meer und 65 Engl. Meilen nordwestlich von der Suisua-Bai belegenen See, worin Dr. Veasch zuerst 1856 den Borax nachwies, und welcher seitdem der *Boraxsee* genannt wird. Das Wasser in

diesem See enthält Borax, kohlensaures Natron und Chlornatrium in, wie es scheint, nicht immer gleichen relativen und summarischen Verhältnissen aufgelöst, und bald nach dieser Entdeckung fand man auch unter dem Wasser ein an verschiedenen Stellen ungleich, aber an einer Stelle bis zu 18 Zoll mächtiges Lager von festem Borax in Gestalt von Krystallgrus bis zu 3 Zoll dicken Krystallstücken. 1864 ist diese Boraxquelle in den Besitz der sogenannten „California Borax Company“ gekommen, welche Gesellschaft den Borax während der trocknen Jahreszeit aus dem Schlamm auf dem Boden des See's einsammeln und zum Verkauf bearbeiten lässt. Die Ausbeute ist in den letzten Jahren schon so ansehnlich gestiegen, dass alljährlich nicht allein 30 bis 40 Tonnen (jede über 2000 Pfund) für den örtlichen Gebrauch geliefert, sondern auch 200 Tonnen nach New-York ausgeführt werden konnten. In der erwähnten trocknen Jahreszeit konnten selbst täglich $2\frac{1}{2}$ Tonne reiner Borax gewonnen werden.

Die *technische Fabrikation* von Borax aus der toskanischen Borsäure und aus dem Boronatrocalcit ist von Lunge (Polyt. Centralblatt. 1866 S. 1393) beschrieben worden, und lege ich hier dieselbe in allgemeinen Zügen vor:

Mit *toskanischer Borsäure* (Jahresb. für 1846 S. 19; für 1848 S. 79 und für 1856 S. 91). Die ganze alljährliche Ausbeute derselben bezieht contractlich ein Englischer Unternehmer, der sie dann theils selbst auf Borax verarbeitet und theils an andere Fabrikanten absetzt. Für die Herstellung des Boraxs scheint dieselbe nach Payen's (Jahresb. für 1844 S. 95–96) Vorschrift in Frankreich noch immer auf nassem Wege mit Soda behandelt zu werden, theilweise auch noch in England, aber hier bereits immer mehr auf folgende Weise:

Man schmilzt allemal 2 Theile der rohen Borsäure mit 1 Theil Soda zusammen, wobei viel Ammoniak (Jahresb. für 1853 S. 80) weggeht, laugt die dann erkaltete Masse mit warmem Wasser aus, klärt die Lösung durch Sedimentiren, erhitzt, setzt zur Entfernung von darin schwimmenden Eisenoxydflocken für allemal 1000 Pfund Borax darin $\frac{1}{4}$ Pfund Soda-Rückstand dazu (dessen Schwefelcalcium mit dem Eisenoxyd in borsauerm Kalk und Schwefeleisen übergeht, die zu einem schweren und körnigen Körper cementiren und sich als ein solcher leicht absetzen), giesst die Lauge von der abgesetzten Ausscheidung klar ab und verdunstet sie zum Krystallisiren.

Mit *Boronatrocalcit* (Jahresb. für 1849 S. 98; für 1858 S. 102 und für 1859 S. 94) hat Lunge das folgende Verfahren am zweckmässigsten erkannt:

Man übergiesst 3 Theile des von fremden anhängenden Erdtheilen gereinigten, fein gemahlten und von Gyps durch Schlämmen befreiten Minerals mit 2 Theilen Salzsäure und 6 Theilen Wasser, digerirt bei einer allmähig bis zum Sieden gesteigerten Temperatur und ersetzt fortwährend das dabei wegduunstende Wasser, lässt heiss erhaltend absetzen und die dann klar abgezogene Flüssigkeit

sigkeit erkalten, wobei fast sämmtliche Borsäure des Minerals herauskrystallisirt, die man dann abtropfen lässt und mit kaltem Wasser abspült. Aus dem ersten Rückstande von der Lösung des Minerals in Salzsäure kann man durch eine neue ähnliche Behandlung mit Salzsäure noch etwas Borsäure gewinnen, aber die Mutterlauge von der Borsäure (welche Chlorcalcium und Chlornatrium enthält) besitzt nur noch so wenig Borsäure, dass deren Gewinnung daraus durch weiteres Einkochen kaum der Mühe lohnt, man kann sie aber mit Kalk daraus niederschlagen und den borsäuren Kalk mit Salzsäure in ähnlicher Art wie das Mineral oder zugleich mit einer neuen Portion desselben zersetzen.

Die so aus dem Boronatrocalcit erhaltene Borsäure wird dann in gewöhnlicher Art mit Soda zu Borax verarbeitet.

In der angeführten Art liefert der Boronatrocalcit etwa 47 Proc. krystallisirter Borsäure und diese wiederum 82 Proc. Borax. Den dazu verwandten

Boronatrocalcit hat Lunge (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 51) sehr genau beschrieben, analysirt und nach Procenten darin gefunden:

Natron	5,58
Kalkerde und Talkerde	13,19
Borsäure	44,38
Wasser	36,85

wonach er dafür die damit übereinstimmende Formel $(\text{Na}\bar{\text{B}}^2)^2 +$

$\left(\begin{matrix} \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{matrix} \right) \text{B}^2 + 42\text{H}$ berechnet.

Natron aceticum. Mit dem *essigsäuren Natron* = $\text{Na}\bar{\text{A}} + 6\text{H}$ sind von Jeannel (Compt. rend. LXII, 834) verschiedene Versuche und Beobachtungen angestellt und mitgetheilt worden.

Wiewohl dieses Salz in freier Luft zwar Wasser abgibt, so bekommt es dabei doch noch kein auffallend verwittertes Ansehen; dagegen zerfließt es in feuchter Luft und verwittert sehr stark in trockner Luft. Bei $+ 58^\circ$ beginnt es zu schmelzen, bei $+ 75^\circ$ ist es ganz flüssig und bei $+ 123^\circ$ giebt es alles Krystallwasser ab, während es sich von 0° bis $+ 123^\circ$ um 0,079 seines Volums ausdehnt. Im Verkehr mit der Luft erstarrt das geschmolzene Salz bei $+ 58^\circ$ zu prismatischen Nadeln, während es die Temperatur von $+ 58^\circ$ lange Zeit beibehält. In feuchter Luft oder in Gefäßen mit einer nur 1 Centim. engen Oeffnung erstarrt dagegen das geschmolzene Salz noch nicht bei 0° ; erstarrt es aber dann endlich, so bildet es eine weiche Masse von durchscheinenden, grossen, glänzenden und mit etwas Flüssigkeit bedeckten Blättern. Wird diese Masse dann in eine trockne Luft gebracht oder mit einem trocknen Körper, z. B. einem Krystall von essigsäurem Natron versetzt, so geht sie sofort in die gewöhnlichen Krystalle über, wobei viele Wärme frei wird, indem die Temperatur z. B. von $+ 11^\circ$ bis $+ 54^\circ$ steigen kann. Aehnliche Phänomene zeigt auch der Alaun beim Erhitzen.

Beim raschen Auflösen von einer nicht zu kleinen Menge des essigsauren Natrons in der doppelten Menge Wasser bei $+ 12^{\circ}$ kann sich die Temperatur bis zu 0° erniedrigen. Erhitzt man das bei $+ 123^{\circ}$ entwässerte essigsaure Natron bis zu $+ 130^{\circ}$ und lässt man es dann in dem Kolben, nachdem dessen Oeffnung mit einer Schale überlegt worden ist, erkalten, so erkennt man in der erkalteten Masse viele weisse undurchsichtige Blättchen; nimmt man dann die Schale von der Oeffnung weg und bringt es dadurch mit der Luft in Berührung, oder befeuchtet man es mit einigen Tropfen Wasser, so bindet es Wasser und schwillt dabei so auf, dass der Kolben zersprengt werden kann. Aehnlich verhält sich auch der bis zu $+ 109^{\circ}$ erhitzte Alaun.

Das über $+ 59^{\circ}$ erhitzte und bei Luftabschluss zu Blättchen erstarrte essigsaure Natron zeigt sich unter den Verhältnissen, bei welchen das gewöhnliche Salz efflorescirt, sehr zerfliesslich. Taucht man ein Glaskügelchen in geschmolzenes essigsaures Natron, so zerfliesst das beim Wiederherausziehen daran hängen gebliebene Salz an der Luft, giesst man aber das geschmolzene essigsaure Natron in eine Porcellanschale, so erstarrt es sofort zu einer krystallinischen Masse, die an der Luft nicht zerfliesst.

Krystallisirter Bleizucker und krystallisirtes phosphorsaures Natron zeigen ähnliche Verhältnisse.

Ammonium. Ammonium.

Ammonium carbonicum. Die Bereitung des kohlensauren Ammoniaks geschieht nach Bell (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1068) in englischen Fabriken durch Zersetzung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak, wie man diese Salze aus Gaswasser (Jahresb. für 1864 S. 150—151) seit einigen Jahren massenhaft erzielt, mit gewöhnlicher Kreide und Sublimation der Mischungen davon, also noch eben so, wie schon in früheren Zeiten, und hat Bell ganz ausführlich die Behandlungsweise und die dazu nöthigen Vorkehrungen beschrieben, worauf ich aber hier als einen rein technischen Gegenstand nur hinweisen kann.

Dagegen hat sich Kunheim in Berlin (Polyt. Centralblatt 1866, S. 619) in England eine Methode der Darstellung patentiren lassen, zufolge welcher er das kohlensaure Ammoniak aus Salmiak durch kohlensauren Baryt darstellt, wobei Chlorbarium zurückbleibt, welches als solches benutzt oder zur Bereitung von schwefelsaurem Baryt, dem sogenannten Barytweiss, verwendet wird. Offenbar ist diese Methode auf die von Wagner (Jahresber. für 1863 S. 105) gemachten Vorschläge gegründet.

Ammonium aceticum. Eben so vortheilhaft, wie der Bleizucker sich für die Bereitung von Kali aceticum herausgestellt hat, ist er es nach Hager (Pharm. Centralhalle VII, 226) auch für die Darstellung vom essigsauren Ammoniumoxyd. Auf 3 Theile Bleizucker wendet man hier 1 Theil kohlensaures Ammoniak an, oder

von dem letzteren $1\frac{1}{3}$ Theil, wenn es schon pulverig zerfallen sein sollte, und operirt dann ganz so wie beim essigsäuren Kali (S. 188) angegeben worden ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die vom Bleiweiss abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit nicht mit Essigsäure übersättigt, sondern sie, wenn es nöthig befunden werden sollte, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und sie dann nach dem Filtriren verdunstet, wenn man sie als

Liquor Ammonii acetici benutzen will, bis zu dem von den Pharmacopoeen geforderten specif. Gewicht, und indem man, wenn sie dabei sauer werden sollte (Jahresb. für 1863) von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniakliquor zusetzt, von dem aber natürlich am Ende kein Ueberschuss bleiben darf.

Barium. Barium.

Barytsalze. Reuling (Zeitschrift für analytische Chemie V, 72) hat schon seit mehreren Jahren gefunden, dass die käuflichen *Barytsalze* gewöhnlich eine nicht unbeträchtliche Menge von Talkerde enthalten, was besonders bei analytischen Arbeiten zu beachten ist. Die Menge der Beimischung setzt gewiss keinen absichtlichen Zusatz voraus, sondern nur das Hineinkommen aus den angewandten Baryt-Mineralien, indem da, wo man künstlichen schwefelsäuren Baryt dazu verwendet, diese Magnesia nicht darin vorkommt.

Zur Erkennung der Talkerde, welche Reuling nicht dabei bemerkt, dürfte es hinreichen, die Barytsalze mit Schwefelsäure zu zersetzen und das Filtrat vom schwefelsäuren Baryt abzdunsten, wo dann schwefelsaure Talkerde zurückbleibt.

Calcium. Calcium.

Calcaria phosphorica Die Bereitung dieses in neuerer Zeit allgemein als Arzneimittel angewendeten Kalksalzes aus weiss gebrannten Knochen (wie solches z. B. die Hannöversche Pharmacopoe vorschreibt) erklärt Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 190) aus dem Grunde für unbrauchbar, weil dieses Material auch Magnesia, Eisenoxyd und Fluor enthalte, und dagegen nur die durch Fällung eines reinen Chlorcalciums mit phosphorsaurem Natron allein für zeitgemäss und zulässig. Da er es aber noch nicht als genügend bekannt hielt, dass ein solcher Niederschlag, unter verschiedenen Umständen hergestellt, eine ungleiche Zusammensetzung darbietet, so hat er ihn auf zweierlei Weise bereitet und analysirt:

Fällt man eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, so ist der gewaschene und getrocknete Niederschlag = $\text{Ca}^2\text{P} + 3\text{H}$. Derselbe bildet beim Entstehen amorphe und voluminöse Flocken, die sich dann bald sehr zusammenziehen und deutlich krystallinisch werden, aber nach kal-

tem Waschen und Trocknen ein lockeres, schneeweisses, glänzendes und fein krystallinisches Pulver liefern, welches beim Glühen sich nicht sichtbar verändert, wiewohl es dabei 4 Atome Wasser verliert. — Diese Verbindung ist kürzlich auch von Moore in dem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meere als Mineral gefunden und *Brushit* genannt worden.

Versetzt man dagegen entweder die Lösung von Chlorcalcium oder die des phosphorsauren Natrons angemessen mit Ammoniakliquor und dann die erstere mit der letzteren, so entspricht der gewaschene und getrocknete Niederschlag der Formel $\text{Ca}_3\text{P} + 5\text{H}$. Derselbe ist beim Entstehen amorph und sehr voluminös, schrumpft nach dem schwierigen Waschen beim Trocknen zu mattweissen, eckigen, harten und spröden Stücken zusammen, die zerrieben ein rein weisses, mattes und auch unter einem Mikroskop ganz unkrystallinisch erscheinendes Pulver geben.

Für die Praxis versetzt man allemal die Menge der Lösung von Chlorcalcium, welche 2 Unzen Kalkhydrat (CaH) entspricht, mit der Lösung von $9\frac{2}{3}$ Unzen des krystallisirten, phosphorsauren Natrons, wenn man $\text{Ca}_2\text{P} + 5\text{H}$ darstellen will, aber die eine oder andere Lösung vorher erst noch mit 3 Unzen Ammoniakliquor, wenn man $\text{Ca}_3\text{P} + 5\text{H}$ hervorzubringen beabsichtigt.

Die Frage, welche von diesen beiden Verbindungen verabreicht werden soll, wenn „*Calcaria phosphorica*“ verordnet wird, überlässt Wittstein Aerzten zu entscheiden. Inzwischen sollte ich doch denken, dass darüber kein Zweifel mehr obwalte, und dass die Verbindung gewählt werden müsse, welche anfänglich zu den Erfolgen geführt hat, die in neuerer Zeit den Ruf dieses Mittels begründet haben, worüber im Jahresberichte für 1863 S. 108 ein Weiteres verhandelt worden ist, und dürften sich Aerzte auch nur in diesem Sinne darüber auszusprechen in der Lage sein.

Uebrigens ist die Zusammensetzung der beiden von Wittstein untersuchten Präparate auch schon von Ludwig in dessen Bearbeitung von C. L. Marquart's Lehrbuch der Pharmacie II, 622, völlig eben so dargestellt worden.

Oxysulfuretum calcium. Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften eines *Calciumoxysulfurets* haben bekanntlich für die Bereitung der künstlichen Soda (Jahresb. für 1847 S. 140) eine sehr wichtige Bedeutung, sowohl in practischer als auch in theoretischer Beziehung, und da die Verhältnisse, in welchen sich CaS und CaO mit einander verbinden können, und die Eigenschaften der davon existirenden Verbindungen nur erst ganz unsicher bekannt geworden waren, so hat Hoffmann (Compt. rend. LXII, 291) darüber Versuche angestellt, woraus folgt, dass nur die Verbindung von $\text{Ca} + 2\text{CaS}$ existirt, welche in Wasser unlöslich ist. Dieselbe entsteht aus einer Mischung von 2CaS und 1CaO nicht eher, als bis man sie stark glüht. Glüht man ferner eine Mischung von 2CaS und 2CaO , so entsteht ebenfalls nur dieselbe Verbindung,

indem 1 Atom Kalk frei beigemischt bleibt. Es existirt also auch keine Verbindung zu gleichen Atomen = $\text{CaS} + \text{CaO}$. Ob aber nicht doch auch noch die von Unger für die Theorie der Soda-bildung angenommene Verbindung = $\text{CaO} + 3\text{CaS}$ existirt, kann aus Hoffmann's Versuchen nicht gefolgert werden.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia usta. Durch angemessenes scharfes Glühen von Chlormagnesium oder von salpetersaurer Talkerde kann man bekanntlich reine *Talkerde* darstellen, aus dem ersteren durch Auswechselung des Chlors gegen Sauerstoff und aus der letzteren durch Verlust der Salpetersäure. Deville (Compt. rend. LXI, 975) hat nun gezeigt, dass die dichten Stücke, in Gestalt welcher man auf jene Weise die Talkerde erhält, in Wasser gelegt so hart werden, dass sie Marmor ritzen und sowohl das specif. Gewicht als auch die Festigkeit desselben besitzen. Dünne Stücke davon sind dann ungefähr so durchscheinend, wie Alabaster, und im Innern der grösseren Stücke können sich auch krystallisirte Drusen finden. Die Ursache dieser Erhärtung besteht darin, dass die Talkerde 1 Atom Wasser bindet und sich damit in MgH verwandelt, welches an der Luft nur sehr langsam etwas Kohlensäure bindet.

Mit dieser Talkerde kann man auch in ähnlicher Art, wie mit entwässertem Gyps (Gypsmörtel oder Plâtre) Abdrücke von Münzen und Figuren herstellen, welche ganz so wie von Marmor aussehen.

Werden aber die beiden erwähnten Talkerdesalze nach ihrer Verwandlung in Talkerde noch weiter bis zum Weissglühen erhitzt, so hat das Product seine hydraulischen Eigenschaften verloren (vergl. Jahresb. für 1845 S. 119).

Magnesia sulphurica. Ueber eine vortheilhafte Gewinnung der *schwefelsauren Talkerde* als Nebenproduct bei der Fabrikation künstlicher Mineralwasser, bei welcher man bekanntlich die Kohlensäure aus Magnesit mit Schwefelsäure entwickelt und jenes Salz also in der rückständigen Flüssigkeit sehr massenhaft bekommt, hat Mirus (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 193) seine Erfahrungen mitgetheilt und hebe ich hier daraus das Folgende hervor:

Zunächst ist es wichtig, dass der Magnesit in der Menge angewandt werde, dass derselbe auch zuletzt im Ueberschuss bleibt, und dass man dann die Lösung der entstandenen schwefelsauren Talkerde zweckmässig mit Wasser verdünnt und mit diesem Ueberschuss erhitzt, bis nicht allein alle Kohlensäure daraus ausgetrieben worden, sondern dieselbe auch nicht mehr sauer reagirt. Etwas hierauf abfiltrirte Lauge wird nun auf Eisen, Mangan, Blei und andere möglicherweise vorhandene Metalle geprüft und im Fall ihrer Gegenwart davon befreit. *Eisen* ist, selbst wenn man Frankenstein's Magnesit angewandt hatte, immer nur in geringer Menge darin zugegen, und man kann es leicht aus der ganzen unfiltrirten Lauge durch Vermischen und Digeriren derselben mit etwas Kalk-

hydrat daraus niederschlagen. Hatte die Prüfung einen Gehalt an Blei ergeben, den Mirus weder von dem Magnesit noch von den zur Entwicklung der Kohlensäure benutzten Gefässen von Blei, sondern aus der Schwefelsäure, namentlich wenn man den letzten Rest derselben mit seinem Bodensatz anwendet, herleitet und daher ganz vermieden werden könnte, so scheidet man dasselbe aus der auch jetzt noch nicht durch Absetzen oder Filtriren geklärten Lauge durch Digeriren derselben mit etwas hinzugefügtem (durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiteten) Schwefelcalcium ab. — Es ist wohl möglich, dass durch das Kalkhydrat nicht allein Eisen sondern auch das Mangan ausgeschieden werden, aber sollte es sich für eine leichtere und vollständigere Abscheidung derselben nicht empfehlen, wenn man (Jahresb. für 1864 S. 154) vor dem Zusatz des Kalkhydrats etwas Chlor von der Lauge absorbiren liesse? und sollte es sich ferner nicht empfehlen, da möglicherweise das Schwefelcalcium eben so, wie Schwefelammonium, einen Gehalt an unterschwefligsaurem Salz (Jahresb. für 1863 S. 110) in das Bittersalz bringen könnte, das Blei durch gewaschenen Schwefelwasserstoff abzuschneiden?

Die nach seiner Angabe zur Reinigung behandelte Salzlauge bringt Mirus, um alles Filtriren zu umgehen und um ein Auskrystallisiren zu verhindern, nun zweckmässig verdünnt und in einem möglichst warmen (im Winter daher etwas geheizten) Zimmer in cylindrische Fässer mit mehreren seitlichen Abzapföchern übereinander und lässt sie sich darin ruhig absetzen und klären.

Der darin erfolgende Absatz betrifft, wie leicht einzusehen, ein Gemisch von Gyps, kohlen-saurem Kalk, Kalkhydrat, Sand, Thon, Eisenoxyd, grau oder schwarz färbenden Schwefelmetallen etc. — Die Lauge, welche dann nach ihrer Klärung davon abfließen und aus dem letzten Satz auf einem leinenen Seihetuch abtropfen gelassen wird, besitzt, wenn man sie nicht unnöthig, sondern zweckmässigerweise nur gerade bis zur Verhinderung des Krystallisirens verdünnt hat, durchschnittlich ein spec. Gewicht von 1,26 bis 1,27 bei $+ 17^{\circ},5$, und sie enthält dabei ungefähr 22 Procent krystallisirtes Bittersalz = $MgS + 7H$.

Die klare Lauge wird dann eingekocht, wobei sie bei $+ 101^{\circ}$ zu sieden anfängt und einen immer höheren Siedepunkt annimmt, bis sie bei $+ 104^{\circ}$ oder noch später eine Concentration erreicht hat, dass ein herausgenommener Tropfen davon zu einer festen und keine Lauge absondernden Salzmasse erstarrt; gerade dann bringt man sie in einen mehr flachen als hohen Bottich und rührt sie darin, so lange sie noch heiss ist, hin und wieder einmal und, wenn sie so weit erkaltet ist, dass sie zu krystallisiren anfängt, häufiger um. Nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur ist dann die Hauptmasse von Bittersalz daraus angeschossen, und man lässt nun die Mutterlauge, damit sich aus ihr keine grössere Krystalle erzeugen, von dem Krystallbrei abfließen oder abschöpfen, um sie weiter zu verdunsten und noch einmal so einen Krystallbrei daraus zu erzielen, aber von diesem giesst man dann

die Mutterlauge weg, weil sie nicht noch einmal ein weisses Salz giebt. Um das Abtropfen des Salzbrei's auf Filtren oder in Zuckerhutformen etc. einfacher zu umgehen, stellt man den Kübel geneigt und schiebt den Salzbrei an die erhöhte Seite, so dass die daraus hervorsickernde Mutterlauge in die niedrige und von Salz entblösste Ecke des Kübels gelangen kann, sich hier ansammelt und immer weggenommen wird.

Die abgetropfte Salzmasse wird nun endlich nicht zu dick ausgebreitet auf Hürden in einem besonderen Trockenraum oder auf einem Boden dem Trocknen überlassen und dabei zweckmässig zuweilen einmal umgewendet. Das Trocknen erfolgt dann ziemlich rasch. Gewöhnlich erhält man das krystallisirte Salz nicht gleichförmig, und will man es so beschaffen haben, worauf man im Handel sieht, so muss man es durch ein dazu passendes Sieb schlagen, die groben darauf zurückbleibenden Krystalle angemessen zerkleinern, nachtrocknen und der übrigen Masse zufügen.

Wichtig ist es, sowohl die Laugen als auch das Salz stets gegen Staub und Schmutz zu schützen, und das Bittersalz aus der Struve'schen Mineralwasserfabrik verdankt gerade dieser Sorgfalt und den angeführten Regeln für die Gewinnung seine blendend weisse Farbe.

Magnesia citrica. Das Streben der französischen Pharmaceuten, beliebte Arzneimittel in angeblich zweckmässigere Formen zu bringen und diese dann als neue Specialitäten öffentlich feilzubieten, dauert auch bei der *citronensauren Magnesia* fort (Jahresbericht für 1865 S. 113), indem jetzt wieder ein gewisser Menier eine *lösliche citronensaure Magnesia* unter dem Namen „Citrates de Magnesie soluble“ annoncirt und zum Ankauf ausgedoten hat, welche von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 262)

Magnesia citrica solubilis genannt, beschrieben und chemisch analysirt worden ist.

Dieses Salz bildet krystallinische und durchscheinende Stücke, welche sich allerdings leicht und klar in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt und beim Aufbewahren sich nicht trübt, die aber bei der Analyse von Hager die *Magnesia*, *Citronensäure* und Wasser in den Verhältnissen herausstellten, dass sie der Formel $2\text{Mg} + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 8\text{H}$ entsprechen, also ein saures Salz betreffen, dessen leichte Löslichkeit im Wasser und Beharren in der klaren Flüssigkeit nach dem, was ich schon oft wiederholt und namentlich in dem oben citirten Jahresberichte über citronensaure *Magnesia* angeführt habe, weder etwas Geheimnissvolles noch Unerklärbares involvirt.

Nach Hager wird dieses Salz erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronensäure in 10 Theilen reinem Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Theil *Magnesia usta* (oder eine entsprechende Menge von der gewöhnlichen *Magnesia carbonica*) und 1 Theil Wasser dazu setzt, und die Masse nun unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, worauf sie in der Ruhe ganz das

Ansehen und das Verhalten des Menier'schen Salzes annimmt, d. h. zum Theil krystallisirt und zum Theil krystallinisch erstarrt. Wasser löst davon zuerst den krystallinisch erstarrten Theil und gleich darauf die denselben überdeckenden Krystallkrusten.

Wesentlich ist es, keine Spur Magnesia mehr als oben angegeben, anzuwenden, weil sie sonst entsprechend neutrales Salz hervorbringen und dieses die ganze Salzmasse zur Verwandlung in das schwerlösliche und daher sich abscheidende neutrale Salz disponiren würde, was auch bei richtigen Verhältnissen von Magnesia und Citronensäure durch ein öfteres Erkaltenlassen und Wiedererhitzen der Masse beim Verdunsten der Fall zu seyn scheint. Wesentlich scheint es endlich zu seyn, dass man ausser den richtigen Mengen von Magnesia und Citronensäure auch nicht mehr Wasser, als angegeben, hinzufügt, und dass man die ganze Mischung sogleich und ohne Unterbrechung bis zu einer Salzhaut abdunstet, und findet Hager nur in der Routine, welche so die Herstellung des Salzes bedarf, eine Veranlassung, das Salz eine neue Specialität zu nennen.

Ob nun dieses saure Salz zweckmässiger ist, als das von uns bisher immer verstandene neutrale, müssen Aerzte erforschen und entscheiden.

Aluminium. Aluminium.

Argilla pura. Die Ursache, warum das *Thonerdehydrat* ungleich beschaffen auftritt, je nachdem man dasselbe aus einer Lösung von Thonerde in Kali durch Salmiak oder aus der Lösung von Alaun in Wasser durch Kali- oder Natronlauge gefällt hat, ist von Löwe (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 469) untersucht worden.

Er fand das durch Salmiak niedergeschlagene milchweiss, dichter, weniger durchscheinend und leichter mit heissem Wasser auswaschbar, wie das aus Alaun durch Kali gefällte. Hatte er es aus einer durch Asbest filtrirten Lösung des Alauns in warmer Kalilauge oder Natronlauge durch Salmiak gefällt, hierauf mit der Flüssigkeit noch 20 Minuten lang nahezu bei $+ 100^{\circ}$ erhalten, dann abfiltrirt, gewaschen und bei $+ 100^{\circ}$ getrocknet, so war es $= \text{ÄH}^2$ und eben so in Säuren löslich und entfärbend wirkend, wie das durch Kalilauge direct aus Alaun gefällte Hydrat, welches bekanntlich $= \text{ÄH}^3$ und dadurch von jenem verschieden ist.

In dem aus dem Salmiak frei werdenden Ammoniak soll keine Thonerde aufgelöst bleiben. (Vgl. jedoch: Jahresb. für 1863 S. 112.)

Dass jenes Hydrat nur ÄH^2 und nicht $= \text{ÄH}^3$ betrifft, ist offenbar durch die Bereitung in der Wärme begründet. (Vergl. Jahresb. für 1854 S. 103; für 1857 S. 105; für 1861 S. 125). Aus den darin mitgetheilten Versuchen folgt ferner noch, dass man durch Kali- oder Natronlauge aus einer Lösung von Alaun kein Thonerdehydrat erzielen kann, welches frei ist von Kali oder Natron und von basisch schwefelsaurer Thonerde, wohl aber durch

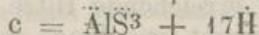
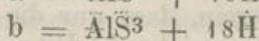
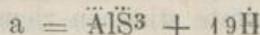
Fällen von Chloraluminium mit Ammoniakliquor, oder durch Fällen einer Lösung von Alaun in Kalilauge mit Salmiak, und dass, wenn man in der Kälte fällt, kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, das Product = AlH^3 ist; dass man aber dasselbe durch Operiren in der Wärme für die medicinische Verwendung in AlH^2 verwandelt, um es bequemer abfiltriren und auswaschen zu können, scheint mir nicht zulässig.

Endlich so erinnere ich daran, dass Crum (Jahresb. für 1855 S. 94) ein auch in Wasser lösliches Thonerdehydrat = AlH^2 hervorgebracht haben will.

Argilla sulphurica. Von der in neuerer Zeit in Fabriken erzeugten und zu technischen Zwecken dienenden schwefelsauren Thonerde in Tafelform hat Fleck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 243) drei Proben analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	(a)	(b)	(c)
Schwefelsaure Thonerde	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Natron	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure	0,73	0,27	
Wasser	47,37	47,47	46,94

Zieht man davon das schwefelsaure Natron und die freie Schwefelsäure ab, so entsprechen sie den Formeln



Dieses in netten, blendend weissen, alabasterartig durchscheinenden und harten länglich quadratischen Platten vorkommende Fabrik-Product kann auch pharmaceutische Anwendung finden, z. B. zur Bereitung einer reinen Schwefelsäure (Jahresb. für 1858 S. 93), zur Selbstbereitung von Kali-Alaun etc. Die Bereitung desselben geschieht in den Fabriken aus sogenannter

Kryolith-Thonerde, welche eine Mischung von Thonerdehydrat = AlH^3 mit 1,43 bis 2,13 Procent kohlen-saurem Natron ist, durch Auflösen mit Schwefelsäure und Verdunsten der geklärten Lösung bis zu dem Grade, dass das Liquidum in Formen gegossen zu Massen von der erwähnten Beschaffenheit erstarrt. Daraus erklärt sich leicht der Gehalt an Glaubersalz und geringen Mengen von überschüssiger Schwefelsäure.

Alumen crudum. Die mit dem *Kalialaun* schon früher von Hertwig und Gerhardt gemachten Versuche und die darauf gegründeten, in die Lehrbücher der Chemie und Pharmacie aufgenommenen Angaben über die Temperaturen, bei denen derselbe der Reihe nach eine gewisse Anzahl von seinen 24 Wasseratomen (= 45,51 Proc.) bis zur völligen Entwässerung verlieren sollte, sind von Kraut (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 126) als unrichtig befunden und erklärt worden. Inzwischen scheint dabei

doch wohl die Art berücksichtigt werden zu müssen, in welcher die Entwässerungs-Versuche ausgeführt werden.

Kraut erhitzte reinen Kalialaun im Wasserbade, wobei er schmolz und erst nach 16stündiger Erhitzung 25,92 Procent Wasser verloren hatte, und als er ihn darauf zerrieben in einem Liebig'schen Trockenrohre im Wasserbade weiter erhitzte, während trockne Luft durch das Rohr geleitet wurde, war der Alaun nach 120 Stunden ganz wasserfrei geworden. Daraus folgt also, dass der Alaun unter diesen Umständen bei $+ 100^{\circ}$ alle 24 Wasseratome abgeben kann, ohne dabei zuletzt auch Schwefelsäure zu verlieren, indem er sich darauf noch völlig in Wasser wieder auflöste.

Als aber Kraut den Kalialaun im Paraffinbade einer von 80 bis 150° steigenden Hitze aussetzte, hatte derselbe schon nach 35 Minuten 36,17 Procent (ein wenig mehr als 19 Atome) und darauf nach 2stündigem Erhitzen auf $+ 185^{\circ}$ weitere 7,83 Procent Wasser verloren, so dass er jetzt nur noch 1,5 Procent Wasser enthielt, welche erst durch noch $2\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen bei $+ 185^{\circ}$ daraus weggingen. Ob der nun so erzielte wasserfreie Alaun mit den letzten Wasserresten nicht auch, wie man angibt, etwas Schwefelsäure verloren hatte und daher beim Wiederauflösen in Wasser basisch-schwefelsaure Thonerde in entsprechender Menge zurückliess, scheint Kraut nicht geprüft zu haben.

Diese letzteren Resultate stimmen ziemlich gut mit denen von Hertwig in so weit überein, dass nur die letzten Wasserreste zum Austreiben keine $+ 280^{\circ}$ erreichende Hitze bedürfen, sondern dass es dazu nur darauf ankommt, wie lange man die Erhitzung bis zu $+ 185^{\circ}$ unterhält. Während ferner Hertwig gefunden haben wollte, dass der Alaun bei $+ 100^{\circ}$ gerade 10, darauf bis zu $+ 120^{\circ}$ wieder 9, bis zu $+ 180^{\circ}$ nochmals 4 und endlich bis zu $+ 200^{\circ}$ noch 1 Atom Wasser verliere, dass der Alaun also bestimmte Verbindungsstufen mit 24, 14, 5, 2 und 1 Atom Wasser bilden könne, welches letztere erst bei $+ 280^{\circ}$ daraus zu entfernen sei, glaubt Kraut nach seinen Beobachtungen bei den Versuchen im Wasserbade die Existenz solcher bestimmten Proportionen in Abrede stellen zu können und nur eine bestimmte Grenze des Verlusts an Wasser annehmen zu müssen, wenn man den Alaun unter einer Glasglocke neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, wobei er schliesslich nach 180 Tagen (als Grenze) 18 Atome, oder gerade so viel Wasser verloren hatte, wie er dieses nach Graham durch Erhitzen bis zu $+ 61^{\circ}$ thun soll. Nach erreichter Grenze enthält der Alaun dann mithin noch 6 Atome Wasser.

Offenbar hat Hertwig seine Bestimmungen unter ähnlichen Umständen wie Kraut seine letzteren Versuche gemacht, und sind es die dabei erhaltenen und von denen beim Erhitzen im Wasserbade und Luftströme bei $+ 100^{\circ}$ in interessanter Art abweichenden Resultate, welche in pharmaceutischer Beziehung wegen der Bereitung von

Alumen ustum ein besonderes Interesse haben, weil jene Umstände den Vorschriften der Pharmacopöen dazu ganz entsprechen, indem man nach denselben den Alaun in einem unglasirten, irdenen Gefässe oder Tiegel bei mässigem Feuer erhitzen soll, gerade bis er sich in eine weisse, trockne, lockere und poröse Masse verwandelt hat, und er sich dann zwar langsam aber noch völlig in Wasser auflöst. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen dürfte ein so sorgfältig hergestellter gebrannter Alaun wohl noch nicht, wie neuere Pharmacopöen aussprechen, als wasserfreier Alaun zu betrachten sein, sondern als ein Alaun, dessen Wassergehalt im Allgemeinen 5 Atomen entspricht, wenn auch vielleicht niemals genau, indem dieses alles von der Stärke und Dauer des Erhitzens, so wie von anderen äusseren Verhältnissen abhängt, welche wohl nicht immer mit gleicher Sorgfalt dabei berücksichtigt werden.

Watts (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 124) hat ferner 5 verschiedene Proben des *gebrannten Alauns* aus englischen Officinen untersucht und gefunden, dass sie alle aus entweder reinem oder ungleich viel schwefelsaures Kali enthaltenden Ammoniak-Alaun bereitet worden waren, und dass daraus in Folge einer leicht erklärlichen ungleich starken und anhaltenden sorglosen Erhitzung bald mehr bald weniger Wasser und schwefelsaures Ammoniak ausgetrieben worden waren. Eine Probe war selbst nur eine kaum etwas lösliche basische schwefelsaure Thonerde mit 38,92 Procent Wasser, aber frei von Kali und von Ammoniak. Die 4 übrigen enthielten allerdings schwefelsaures Kali neben 6,29 bis 14,07 Procent schwefelsaurem Ammoniak (dessen Gehalt im blossen Ammoniak-Alaun 14,56 Proc. beträgt), und 16,35 bis 45,51 Proc. Wasser. Eine Probe löste sich leicht und vollständig in Wasser, eine andere fast gar nicht, eine dritte nur theilweise.

Um nun zu erfahren, wie viel schwefelsaures Ammoniak der reine Ammoniak-Alaun bei einer ganz sorgfältigen Entwässerung verliert, behandelte er ihn in einem Oelbade zur gleichförmigen Erhitzung unter stetem Umrühren, bis er nicht mehr an Gewicht verlor und er 47,5 Proc. Wasser (dessen theoretische Menge = 47,66 Proc. beträgt) abgegeben hatte, und dann fand er, dass er von seinem richtigen Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak 1,87 Procent verloren hatte.

Watts hat sich ferner überzeugt, dass der gebrannte Alaun sehr hygroskopisch ist und allmählig immer 'mehr, wie solches auch schon längst bekannt ist, Wasser anzieht, in Folge dessen man ihn durch Verschluss dagegen schützen muss, und der Wassergehalt, den man in einem schlecht verwahrten Präparat findet, auch theilweise wieder angezogen worden seyn kann, wie solches Watt auch bei den von ihm untersuchten 5 Proben annimmt.

Ferner ist es bekanntlich eine Zeitfrage, ob man für medicinische Zwecke den Ammoniak-Alaun unbedenklich anstatt des von Alters her gebräuchlichen Kali-Alauns anwenden könne. In England ist der Kali-Alaun nun schon so selten geworden, dass Watts, als er einen solchen haben wollte, zur Selbstbereitung gezwungen

war, und die Ursache davon ist in den vorhergehenden Jahresberichten öfter besprochen worden. Wenn aber Watts der Ansicht ist, dass nur noch der römische Alaun als Kali-Alaun zu haben sey, so ist das in England wohl möglich, aber in Deutschland wird Kali-Alaun in besonderen Fabriken fortwährend so reichlich bereitet, dass er für medicinische Zwecke mehr als hinreicht, und wenn daher Watts die Anwendung des Ammoniaks-Alauns zu billigen scheint, so sehe ich dafür, auch wenn man den Kali-Alaun dazu selbst herstellen sollte, keinen Grund ein, denn eben so gut könnte man auch Tartarus ammoniatus anstatt Tartarus natronatus gebrauchen.

Die Ursache, warum man den gebrannten Alaun in Wunden anwende, sucht Watts, wie es scheint, nur allein in dem Umstande, dass die scharfkantigen Splitterchen des zerriebenen krystallisirten Alauns einen nachtheiligen Reiz hervorbringen würden. Sollte aber die Wasser bindende Kraft des gebrannten Alauns nicht auch dadurch, dass er den wuchernden Massen in Wunden das Wasser entzieht und darin so eine Contraction bewirkt, nicht auch einen Antheil an der Wirkung haben? Wenn es dagegen Watts für ungereimt erklärt, den gebrannten Alaun zu flüssigen Arzneiformen lösen und anwenden zu lassen, so wird ihm darin wohl Jeder beistimmen.

Endlich so findet Watts die Vorschrift in der Pharmacopoe der vereinigten Staaten (Englands?) sehr zweckmässig, nach welcher man den Alaun bei der Entwässerung nicht höher als bis zu $+ 450^{\circ}$ F. erhitzen soll, indem bis zu dieser Temperatur nur Wasser weggeht, aber weder schwefelsaures Ammoniak noch Schwefelsäure von der Thonerde. Der Kalialaun verliert bis zu dieser Temperatur nur so viel Krystallwasser, dass er davon noch 4 Procent zurückbehält, also ganz und gar in Wasser löslich bleibt, von welcher Eigenschaft ja seine Wirksamkeit allein abhängt.

Argilla acetica = $\bar{A}\bar{L}\bar{A}^3$. Bei der Bereitung der officinell gewordenen *essigsauen Thonerde* hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) die Erfahrung gemacht, dass die Lösung derselben beim Verdunsten alle Essigsäure verliert, und hält er es daher für geboten, dass man davon nur eine Lösung vom bestimmten Gehalt unter dem Namen

Liquor Argillae aceticae zum medicinischen Gebrauch einführe und diesen Liquor auf folgende Weise herstelle:

Man löst 24 Theile essigsauen Baryt in 126 Theilen reinem Wasser, versetzt diese Lösung so lange mit einer Lösung von 28 Theilen schwefelsaurer Thonerde (nicht Alaun) in 84 Theilen reinem Wasser, bis gerade keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt mehr stattfindet (um weder unzersetzten essigsauen Baryt noch schwefelsaure Thonerde in der Flüssigkeit zu behalten), erwärmt, lässt den schwefelsauen Baryt absetzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauen Baryt mit Wasser nach und verdunstet bis zu 120 Theilen.

Der so erhaltene Liquor hat 1,057 spec. Gewicht und enthält 10 Procent essigsäure Thonerde im wasserfreien Zustande genommen = Al_2O_3 . Derselbe darf sich weder durch essigsäuren Baryt noch durch schwefelsäure Thonerde trüben, aber auch durch Gerbsäure etc. keinen Gehalt an Eisen verrathen.

Ferrum. Eisen.

Ferrum metallicum. Verschiedene Proben von *Eisen* sind von Weiske (Journal für pract. Chemie XCVIII, 479) auf einen Gehalt an Cobalt und Nickel untersucht worden, die sich auch darin vorfanden, und folgert er daher aus seinen Resultaten, dass diese beiden Metalle noch in vielen anderen, wenn nicht in allen Eisensorten vorkommen dürften. Den Gehalt davon fand er variirend, jedoch im Durchschnitt zu 7 Grammen in 100 Pfund Eisen = 0,014 Procent. Am grössten fand er ihn in den sächsischen Eisensorten, am geringsten im englischen Klavierdraht.

Ferrum limatum. Eine *Eisenfeile*, welche Jandausch (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 127) aus einer Droguehandlung bezogen hatte, liess beim Ausziehen mit dem Magnete verschiedene fremde Körper zurück und unter denselben kupferröthliche Partikelchen, welche sich bei einer damit vorgenommenen Prüfung als natürlicher Kupfernickel (Arsenik-Nickel = Ni^2As) zu erkennen gaben. Auf eine darüber gemachte Vorstellung entschuldigte sich der Lieferant damit, dass von seinem Lager irrthümlich eine für Feuerwerker bestimmte Eisenfeile verabfolgt worden sei.

Chloretum ferrosum. Für die Bereitung von *Eisenchlorür* = FeCl im wasserfreien und schön krystallinischen Zustande empfiehlt Wöhler (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 255), das sublimirte Eisenchlorid = FeCl_3 durch Erhitzen in einem Strom von *getrocknetem* Wasserstoffgas zu reduciren, welches, wie leicht einzusehen, daraus $\frac{1}{3}$ des Chlors wegnimmt und damit als Salzsäuregas fortgeht, während 2 Atome Eisenchlorür zurückbleiben. Man erhitzt das Eisenchlorid in einem langen Glasrohr, gerade bis zu dem Punkte, wobei es sich zu sublimiren anfängt, so dass das dann durchgehende Wasserstoffgas sich mit dem Dampf des Chlorids mischt und in dieser Mischung die Reduction geschieht. Das entstehende Chlorür verdichtet sich darauf zu glänzenden farblosen Krystallblättchen.

Wie schön und interessant diese Herstellung auch bei kleinen Mengen sein mag, so wird sie um so umständlicher und unpractischer gefunden werden, je grössere Quantitäten man nach ihr bereiten will.

Ferrum sulphuricum. Gerlach (Polytech. Centralblatt 1866 S. 1084) hat eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an krystallisirtem *schwefelsaurem Eisenoxydul* = $\text{FeS} + 7\text{H}$ in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei $+ 15^\circ$ kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,005	1	1,082	15	1,161	28
1,011	2	1,088	16	1,168	29
1,016	3	1,094	17	1,174	30
1,021	4	1,100	18	1,180	31
1,027	5	1,106	19	1,187	32
1,032	6	1,112	20	1,193	33
1,037	7	1,118	21	1,200	34
1,043	8	1,125	22	1,206	35
1,048	9	1,131	23	1,213	36
1,054	10	1,137	24	1,219	37
1,059	11	1,143	25	1,226	38
1,065	12	1,149	26	1,232	39
1,071	13	1,155	27	1,239	40.
1,077	14				

Um der bekannten Verwandlung des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls = $\text{FeS} + 7\text{H}$ unter Verlust an Wasser durch Sauerstoff in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd vorzubeugen, rath Pavese (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. I, 363), dasselbe (auf ähnliche Weise, wie kohlen-saures Eisenoxydul in Zucker) in Gummi arabicum einzuschliessen.

Zu diesem Endzweck soll man gleiche Gewichtstheile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und pulverisirtes Gummi arabicum zusammen in der gerade dazu nöthigen Menge von reinem Wasser lösen, die Lösung auf einem Wasserbade bis zu einem dicken Liquidum verdunsten und dieses in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgebreitet austrocknen lassen. Der Rückstand, welchen Pavese

Sulphas ferrosus gummosus nennt, und den man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahren soll, bildet dann sich leicht von dem Glase ablösende, hellgrüne und durchscheinende Schuppen, welche nicht unangenehm herbe schmecken, sich nicht in Alkohol und Aether lösen, aber mit kaltem Wasser eine klare und farblose Lösung geben, welche in Berührung mit der Luft langsam gelb wird und darauf ein röthliches Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd absetzt.

Dieser Vorschlag kann vielleicht practisch brauchbar seyn, aber bevor man ihn einführen kann, dürfte doch erst noch ermittelt werden müssen, wie viel Krystallwasser das eingeschlossene Salz noch besitzt, indem dessen Gehalt wahrscheinlich weniger als 7 Atome beträgt, und man also nicht gerade doppelt so viel davon dispensiren darf, als von dem gewöhnlichen Salz.

Die Veränderungen, welche das *schwefelsaure Eisenoxydul* = $\text{FeS} + 7\text{H}$ so leicht erfährt, wenn die Lösung desselben mit der Luft im Verkehr ist, und welche bekanntlich darin bestehen, dass die anfangs fast farblose oder grüne Lösung des Salzes eine gelbe, dann immer dunklere und zuletzt braunrothe Farbe bekommt, während sich ein ocherartiger und mit jener Färbung ziemlich glei-

chen Schritt haltender braungelber bis rothbrauner Absatz erzeugt, sind von Muck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 103) auf's Neue chemisch erforscht worden.

Thatsächlich ist dabei schon lange erkannt worden, dass allemal 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und damit 1 Atom Eisenoxyd = Fe hervorbringen, welches, in so fern dazu 2 Atome Oxydulsalz verbraucht wurden, und es daher nur 2 Atome Schwefelsäure vorfindet, eigentlich seiner ganzen entstehenden Quantität nach damit in Verbindung treten und in Gestalt des unlöslichen basischen Salzes = FeS_2 niederfallen und den Absatz bilden sollte. Allein die rothe Farbe der Flüssigkeit setzte offenbar voraus, dass sich auch neutrales lösliches FeS_3 bilden und dafür durch Umgruppierung der beiden Bestandtheile in FeS_2 ein noch basischeres Salz als Absatz erzeugen müsse, dessen Zusammensetzung natürlich nur durch Analyse des Absatzes zur Entscheidung gebracht werden konnte, und solche Analysen desselben besaßen wir nun bisher 1) von Gmelin, welcher den Absatz nach der Formel FeS zusammengesetzt fand, in Folge dessen derselbe annahm, dass sich 10 Atome FeS mit 5 Atomen Sauerstoff in 2FeS_2 und in 3FeS_3 verwandelten; 2) von Berzelius, der den Absatz ebenfalls als FeS erkannte und daher annahm, dass 4 Atome FeS mit 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom FeS_2 und 1 Atom FeS_3 hervorbrächten, und 3) von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 96), welcher den Absatz = Fe_2S_3 fand und daher annahm, dass sich 6 Atome FeS mit 3 Atomen Sauerstoff in Fe_2S_3 und in FeS_3 verwandelten.

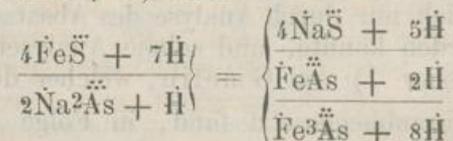
In den beiden ersten Fällen würde also das wahrscheinlich immer direct entstehende FeS_2 die Hälfte und in dem letzteren Falle nur $\frac{1}{4}$ seiner Schwefelsäure zur Bildung des in Wasser löslichen FeS_3 an eine entsprechende Menge von dem FeS_2 abtreten.

Muck hat nun durch eine Reihe von Analysen nicht bloss des Absatzes sondern auch der rothen Flüssigkeit gefunden, dass die Producte in der Lösung und in dem Absatze für jeden Monat so verschieden sind, um keine einfache Erklärung dafür aufstellen zu können; dass die Flüssigkeit immer zuerst einen Gehalt von FeS_2 bekommt und dadurch ungleich intensiver roth gefärbt wird, als durch den späteren Gehalt von FeS_3 ; dass sich das FeS_2 beim Verdünnen mit Wasser umsetzt in FeS_3 und in ein sich ocherfarbig ausscheidendes basisches Salz, und dass der Absatz anfänglich immer FeS betrifft und später wohl an Schwefelsäure reicher wird, aber niemals bis zu Fe_2S_3 , wie Wittstein gefunden haben wollte: kurz die Producte der Oxydation des Eisenoxyduls im Eisenvitriol

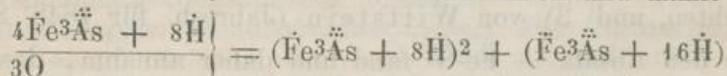
sind im Verlaufe derselben sowohl in der Flüssigkeit als auch in dem Absatze fortwährend mehr oder weniger verschieden, wobei auch die ungleiche Menge des Wassers, worin man den Vitriol gelöst hat, eine gewisse Rolle ausserdem noch mit spielt.

Ferrum arsenicicum oxydulatum. Das arseniksaure Eisenoxydul, wie es zum Arzneigebrauch durch Fällen von Eisenvitriol mit arseniksaurem Natron hergestellt werden soll, ist von Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 185) auf seine Entstehung, Beschaffenheit und Zusammensetzung genauer, wie bisher geschehen, untersucht worden, und fand Derselbe diese Verhältnisse denen des entsprechenden phosphorsauren Eisensalzes ganz analog.

Bei der Fällung setzen sich nämlich allemal 4 Atome Eisenvitriol ($1 = \text{FeS} + 7\text{H}$) gerade auf mit 2 Atomen arseniksaurem Natron ($1 = \text{Na}^2\ddot{\text{A}}\text{s} + \text{H}$) nach



um einerseits in Glaubersalz und saures arseniksaures Eisenoxydul, welche beide gelöst bleiben, und in das wasserhaltige neutrale arseniksaure Eisenoxydul = $\text{Fe}^3\ddot{\text{A}}\text{s} + 8\text{H}$, welches sich fast rein weiss abscheidet, von dem aber dann beim Waschen und Trocknen allemal 4 Atome 3 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit nach



die officinelle Verbindung geradezu hervorzubringen, wobei es allmählig eine intensiver werdende olivengrüne Farbe annimmt und nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkel *olivengrünes* amorphes Pulver vorstellt, während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz (Jahresb. für 1852 S. 111—112) unter denselben Verhältnissen eine *lavendelblaue* Farbe bekommt, möglicherweise weil sich darin eine 3 Mal geringere Menge von Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt.

Für die *Bereitung* dieses Präparats empfiehlt Wittstein, wohl mit völligem Recht, nicht allein reinen und noch nicht oxydirten Eisenvitriol, sondern auch reines eingetrocknetes arseniksaures Natron = $\text{Na}^2\ddot{\text{A}}\text{s} + \text{H}$ anzuwenden, aber nicht, wie z. B. die Württemberger Pharmacopoe vorschreibt, das in seiner Beschaffenheit noch nicht erprobte, ohne Zweifel immer unsichere und unzweckmässige Product, welches durch Verpuffen gleicher Theile von arseniger Säure und von Salpeter erhalten wird. Sind jene Materialien richtig, so gebraucht man zum Fällen der Lösung von 3 Theilen Vitriol in 60 Theilen Wasser eine Lösung von 2 Theilen arseniksaurem Natron in 40 Theilen Wasser. Das Fällen und Waschen geschieht in der Kälte.

Während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz nach dem Waschen beim Trocknen locker bleibt, schrumpft dagegen dieses arseniksaure Eisensalz zu festen und an das Filtrum so fest haftenden Stücken zusammen, dass man es zweckmässiger nach dem Auswaschen vom Filtrum abnimmt, auf einer Procellan- oder Glasfläche ohne Wärme trocknen lässt und dann zerreibt.

Man erhält so ein grasgrünes Pulver, welches bei $+ 100^{\circ}$ unter Verlust an Wasser graugrün und beim Glühen graubräunlich wird, ohne Arseniksäure abzugeben. (Giebt es aber nicht bei einer gewissen stärkeren Glühhitze, unter Verwandlung in Eisenoxyd, arsenige Säure ab?) Es ist unlöslich in Wasser, mit goldgelber Farbe in Salzsäure löslich, und diese Lösung giebt mit Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid die bekannten Reactionen auf Eisenoxyd und auf Eisenoxydul.

Ferrum oxydatum hydraticum. Die Ursache, warum das *Eisenoxydhydrat* beim Aufbewahren unter Wasser bekanntlich sehr dicht und in Säuren schwer löslich wird, ist von Davies (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. IV, 69) aufzuklären gesucht worden, und zwar in der Weise, dass er das aus einer Lösung von Eisenchlorid kalt durch sowohl fixe Alkalien als auch durch Ammoniak gefällte Hydrat (welches bekanntlich das in Wasser gallertartig aufgequollene FeH^3 und vielleicht auch FeH^6 gegen Arsenik — Jahresb. für 1849 S. 111 — betrifft) unter Wasser auf $+ 50$ bis 60° erwärmte, wobei es sich in Fe^2H verwandelte, so dass Davies der Meinung ist, dass dasselbe, wenn man es unter Wasser länger und stärker erhitzen wollte, alles Wasser verlieren und eben dadurch die Entstehung von Hämatit im Mineralreiche erklären würde.

Die Beobachtungen, welche Wittstein und Becker bei dem als Gegengift gegen Arsenik gebräuchlichen Präparat gemacht haben (Jahresb. für 1846 S. 87 und für 1849 S. 111), weisen ganz dasselbe aus, was Davies gefunden hat, aber auch, dass der Wasserverlust, wenn man das höhere Hydrat nicht erwärmt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, langsamer erfolgt und nur bis zur Bildung von Fe^2H^3 oder FeH geht.

Ferrum aceticum. In Betreff des *essigsäuren Eisenoxyds* stellt A. J. (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 319) die Anfragen: wie ist das Salz in dem Liquor Ferri acetici zusammengesetzt? Wie kann das trockne Salz, welches aus dem Liquor, der doch ein basisches Salz enthält, durch Verdunsten erhalten wird, die von der Pharmacopoea helvetica angegebene Zusammensetzung des neutralen Salzes = $\text{FeA}^3 + 4\text{H}$ erhalten haben? Wo und in welchen Werken ist darüber genaue und sichere Belehrung zu erlangen? Für alle diese Fragen ist am einfachsten in diesen Jahresberichten, namentlich für 1849 S. 112; für 1852 S. 113; für 1856 S. 103; für 1858 S. 125; für 1862 S. 131; für 1863 S. 117 und für 1865 S. 125 oder in den diese Referate begründenden und darin angegebenen Quellen eine genügende Antwort zu finden.

Ferro-Ammonium-citricum. Für die Bereitung dieses schönen Doppelsalzes giebt Frederking (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland V, 383) die folgende Vorschrift:

Man löst 24 Theile trocknes citronensaures Eisenoxyd in 72 Theilen Wasser auf, setzt 15 Theile Ammoniakliquor (der 10 Proc. Ammoniak enthält) hinzu und verdunstet die Flüssigkeit bei einer + 50° nicht übersteigenden Temperatur auf Porcellantellern, von denen es sich nach dem Trocknen in Gestalt von röthlichen ins Olivengrüne übergehenden Lamellen leicht ablöst, die sich leicht in Wasser lösen. Je niedriger die Temperatur für das Abdunsten war, desto mehr fällt die Farbe ins Röthliche. Man erhält 60 bis 62 Theile.

Das trockne citronensaure Eisenoxyd muss ebenfalls durch vorsichtiges Verdunsten hergestellt worden seyn, weil es sonst einen Gehalt an schwerlöslichem Eisenoxydulsalz bekommt.

Frederking giebt für sein Präparat die Formel $\text{Fe} + \text{NH}_4 + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 4\text{H}$. Es ist und kann also nicht das ursprüngliche Salz seyn, für welches Haidlen (Jahresb. für 1844 S. 103) eine Vorschrift gab (vergl. auch Jahresbericht für 1862 S. 133).

Ferro-Chininum tartaricum bereitet Tommaso Cornelio (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. I, 364) auf die Weise, dass er 2 Th. frisch bereitetes Eisenoxydhydrat in der Lösung von 3 Th. Weinsäure auflöst, dann so viel reines Chinin zusetzt, als sich auch noch darin auflösen will, die Flüssigkeit filtrirt, in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet, das dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgiesst und auf diesen bei + 20° bis 25° austrocknen lässt. Das Präparat lässt sich dann leicht von den Glastafeln zu gelbgrünlichen Schuppen ablösen, die man in trocknen und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt.

Der Begriff vom „frisch bereitetem Eisenoxydhydrat“ kann, wie leicht einzusehen, sehr verschieden aufgefasst werden, und ehe das Präparat einführbar vorliegt, ist daher nothwendig noch festzustellen, einerseits wie viel Wasser das Hydrat enthalten soll, und anderseits wie viel wasserfreies Eisenoxyd und Chinin in dem fertigen Präparate vorkommen müssen.

Ferrum valerianicum. Von dem *valeriansauren Eisenoxyd* hat Sutton (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 131) mehr als ein Dutzend Proben aus englischen Officinen untersucht und keine derselben mit den Attributen ausgestattet befunden, welche Pereira und Wittstein (Jahresb. für 1845 S. 128) davon angeben. Alle waren auch unter sich verschieden und enthielten nur wenig Valeriansäure, so dass dieselbe wahrscheinlich bei der Bereitung durch Auswaschen oder durch zu starke Wärme mehr oder weniger daraus entfernt worden war, wie solches von diesem Salze schon lange bekannt ist. Nur eine von Hanbury erhaltene Probe war extractartig und, wie solches Pereira angibt, auch merklich in Alkohol löslich. In Folge dieser Resultate stellte sich dann

Sutton die Aufgabe, durch Versuche die Frage zu entscheiden: welche ist die beste Bereitungsmethode dieses Salzes?

Zunächst prüfte er die Zusammensetzung des Salzes von Hanbury, welches einem weichen Extract in der Consistenz glich, mit rother Farbe durchsichtig war und stark nach Valeriana roch. Ein eben solches Präparat hatte angeblich auch Sutton schon vor längerer Zeit erhalten, aber Geschäfte halber nicht untersucht.

Das Salz verlor unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 20 Proc. Wasser und darauf beim Erhitzen bis zu $+ 100^\circ$ noch einmal 25 Procent. Dann bildete es durchscheinende Schuppen, ähnlich dem citronensauren Eisenoxyd, und als er es nun glühte, bis nur noch Eisenoxyd zurück war, und den Verlust für Valeriansäure nahm, stellte es sich als neutrales valeriansaures Eisenoxyd $= \text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3$ heraus. Das Präparat von Hanbury war also dieses neutrale Salz mit 45 Procent Wasser. Dagegen ist das Präparat von Wittstein bekanntlich ein ziegelrothes Pulver $= 7\text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3 + 2\text{Fe}\bar{\text{H}}^3$ (wie und warum ist in dem citirten Jahresberichte zu lesen) und ist Sutton daher der Ansicht, dass dieses basische Salz das einzige des Handels betreffe (in welchem jedoch durch Waschen mit vielem Wasser auch wohl noch mehr Valeriansäure gegen Wasser ausgewechselt worden sein kann).

Da dann seine eignen Versuche, das neutrale Salz herzustellen, noch zu keinem ganz erwünschten Resultate geführt hatten, so trägt Sutton die von Hanbury befolgte und ihm mitgetheilte Bereitungsweise desselben vor, um darauf seine eigne Methode daran zu knüpfen:

Hanbury versetzt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit der Lösung von valeriansaurem Natron, fügt zu dem entstandenen ziegelrothen, voluminösen Niederschlag eine ansehnliche Menge von Glaubersalz in kleinen Krystallstücken, wäscht den Niederschlag nach dem Absetzen so lange mit kaltem Wasser, bis dieses daraus kein Glaubersalz mehr auszieht, lässt ihm sich absetzen und giesst so oft wiederholt das aus ihm sich absondernde Wasser ab, als noch etwas daran ausschwitzt, und verwahrt ihn dann ohne zu trocknen in Extractform, welche allmählig von selbst noch etwas fester wird.

Sutton findet es durchaus nothwendig, dass das valeriansaure Natron, womit man die Fällung machen will, kein überschüssiges kohlenensaures Natron enthält, dass man also die Sättigung des kohlen-sauren Natrons mit Valeriansäure in der Wärme vollkommen mache, und ebenso nothwendig ist es nach ihm auch, die Flüssigkeiten für die Fällung concentrirt und kalt anzuwenden, weil sonst im ersteren Falle das Präparat einen Gehalt an Eisenoxydhydrat bekommen würde und im letzteren Falle verdünnte Lösungen die Bildung von basischem Salz befördern.

Die nun so hergestellte völlig neutrale und concentrirte Lösung von valeriansaurem Natron versetzt Sutton mit dem officinellen Liquor Ferri sulphurici (Jahresb. für 1863 S. 115), bis kein

Niederschlag mehr erfolgt, lässt diesen sich absetzen, wäscht ihn wiederholt mit kaltem Wasser, welches jedes Mal damit durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird, breitet ihn dann zuletzt zu dünnen Schichten auf Glas oder Porzellanplatten aus, lässt ihn darauf an einem temperirten Orte in der Luft austrocknen und verwahrt den Rückstand in verschlossenen Gläsern. Derselbe ist nun das neutrale Salz, durchaus nicht zerfliesslich, völlig unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, alles Eigenschaften, welche die richtige Beschaffenheit desselben ausweisen.

Offenbar verdient dieses so hergestellte, neutrale und trockne Salz sowohl dem extractförmigen von Hanbury als auch dem 2 Atome Eisenoxydhydrat enthaltenden Präparate von Wittstein vorgezogen zu werden. (Vergl. auch Jahresb. für 1861 S. 135).

Jodetum ferrosium. Um der so leichten Verwandlung des *Eisenjodürs* = $\text{FeJ} + 4\text{H}$ in Eisenoxydjodid vorzubeugen, rath Pavesi (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharm. 4. Ser. I, 363), dasselbe (gleichwie das schwefelsaure Eisenoxydul im Vorhergehenden S. 206) in Gummi arabicum einzuschliessen, anstatt wie bisher üblich in Milchzucker oder in Zuckersyrup.

Man soll eine in bekannter Weise frisch bereitete und concentrirte Lösung von Eisenjodür mit fein pulverisirtem Gummi arabicum versetzen, bis daraus ein dicker Mucilago entstanden ist, dieses dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgegossen und darauf an einem dunklen Ort bei + 20 bis 25° austrocknen lassen.

Der trockne Rückstand löst sich dann leicht von den Glastafeln zu Schuppen ab, die man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt. Die Schuppen sind gelblich grün, durchscheinend, geruchlos, schmecken herbe und lösen sich in Wasser auf.

Der Vorschlag dürfte vielleicht practisch brauchbar seyn, aber vor seiner Anwendung würde doch wohl jedenfalls erst noch der Zusatz von dem Gummi festgestellt und der Gehalt an Eisenjodür in dem fertigen Präparate bestimmt werden müssen.

Cyanetum ferroso ferricum solubile. Seit dem ein in Wasser lösliches Berlinerblau von Anatomen und Physiologen zu Injectionen in Gebrauch gezogen worden ist, hat Brücke (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1148) die bisher über die Bereitung eines solchen Präparats vorliegenden Angaben geprüft und gefunden, dass sie alle, namentlich wenn es sich um die Herstellung desselben im trocknen Zustande handelt, entweder zu unvollständig oder zu unsicher oder zu complicirt sind, und hat er in Folge dessen ein möglichst einfaches und sicheres Verfahren zu ermitteln gesucht, um dieses Präparat trocken und wirklich mit schön blauer Farbe in Wasser löslich zu bekommen, was ihm auch in der folgenden Art gelungen ist:

Man löst *einerseits* 217 Grammen Blutlaugensalz in so vielem Wasser, dass die Lösung genau 1 Liter beträgt, und vermischt sie

mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron. *Anderseits* löst man allemal 1 Theil Eisenchlorid in 10 Theilen Wasser, bereitet aber von dieser Lösung so viel, dass sie auch 1 Liter beträgt und vermischt diese Menge ebenfalls mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron.

Dann giesst man unter stetem Umrühren die letztere Lösung in die des Blutlaugensalzes, bringt den entstandenen Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der darüber geklärten Lauge auf ein Filtrum, giesst das Durchgehende so lange wieder zurück auf denselben, bis es nicht mehr blau sondern gelb durchläuft, lässt völlig abtropfen, wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser nach, bis dasselbe anfängt, stark blau gefärbt durchzugehen, lässt wieder völlig abtropfen, presst zwischen vielfachem Löschpapier, bis der Niederschlag fast trocken ist, zerbröckelt ihn und lässt ihn an der Luft völlig austrocknen. Das Product ist dann leicht und völlig in Wasser löslich, und hat sich auch eine Lösung desselben bei Injections-Versuchen als völlig gelungen herausgestellt.

Das lösliche Berlinerblau ist bekanntlich in einem Wasser, welches ein indifferentes Salz gelöst enthält, unlöslich und daher der grosse Zusatz von Glaubersalz, um es dadurch zur Abscheidung zu bringen.

Die Bildung des löslichen Berlinerblau's scheint dadurch bedingt zu seyn, dass, wie auch schon früher Graeger gefunden hat, nur so viel Eisenchlorid hinzukommt, dass eine gewisse grössere Menge von Blutlaugensalz dadurch nicht zersetzt wird, wie solches auch bei der obigen Methode der Fall ist. (Aus dem Filtrat würde man daher mit einer Eisen-oxyd- oder chlorid-lösung noch viel unlösliches Berlinerblau nachfällen können).

Syrupus Ferri oxydati saccharati in capsulis will ich ein neues, gewiss unerwartetes Eisenpräparat nennen, welches wahrscheinlich allgemeine Anerkennung finden wird, und worüber Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 417) sehr aufklärende Mittheilungen macht.

Die Bereitung ist noch nicht mitgetheilt worden. Sie ist vom Dr. Fleischer in Dresden erfunden und dann der Firma Jordan & Timaeus übergeben worden, welche dieses Präparat nun seit Kurzem öffentlich zum Kauf anbietet.

Von dieser Firma erhält man das Präparat in Gestalt von keilförmigen und schön geformten Capsules aus Zucker, welche eine braune, klare, süsslich und nur wenig styptisch schmeckende, syrupdicke Flüssigkeit einschliessen, in Folge dessen sie im Munde leicht zergehen, angenehm zu verzehren sind, namentlich von Kindern und jungen Damen, und daher auch in sächsischen Apotheken schon ein häufiger Gegenstand der Receptur und des Handverkaufs geworden sind.

Auf der Etiquette der Schachtel, in welche diese Kapseln eingeschichtet worden sind, ist bemerkt, dass eine jede derselben $\frac{1}{15}$ Gran metallisches Eisen enthalte. Die Schachteln sind längliche Pfalzdosen mit Glanzpapier und Goldrand. Jede Schachtel enthält

20 einzeln in Velinpapier eingehüllte Kapseln und wird für den mässigen Preis von 5 Sgr. verkauft. Hager, der sie

Eisen-Saccharat-Capsules und *Lösliches Eisensaccharat in Zuckerkapseln* nennt, hat diese Kapseln und ihren Inhalt nun genau chemisch untersucht:

Jede Kapsel wägt durchschnittlich 32 Gran und enthält 16 bis 17 Gran von der braunen syrupförmigen Eisenlösung. Die Zuckershülle beträgt also 15 bis 16 Gran oder ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Kapseln. Die von derselben eingeschlossene Eisenlösung lässt sich mit Wasser klar und mit dunkelgelber Färbung verdünnen, aber beim längeren Stehen zersetzt sie sich nach dieser Verdünnung in sich abscheidendes Eisenoxydhydrat = FeH_3 und in eine farblose, klare, süss schmeckende und völlig neutrale Flüssigkeit, welche nur Zucker, Wasser, Alkohol und eine Spur Salzsäure enthält.

Die braune syrupförmige Flüssigkeit wird ferner weder durch kaustische Alkalien, noch durch Erhitzen bis zum Kochen gefällt, sie bleibt auch klar, wenn man sie mit Alkali versetzt, dann verdünnt und nun erhitzt, wiewohl sie sich etwas intensiver färbt. Eben so reagiren Gerbsäure und Kaliumeisencyanür nicht in der Kälte darauf, aber wohl wenn man sie damit erhitzt.

Hager hat die vorhin angeführten Bestandtheile der Flüssigkeit quantitativ bestimmt, und sie berechnen sich, die 3 ersteren im wasserfreien Zustande, (a) auf Procente, (b) für 17 Gran und (c) für 16 Gran:

	Gefunden:	(a)	(b)	(c)
Eisenoxyd	0,66	0,6622	0,1126	0,1060
Zucker	42,00	42,1434	7,1644	6,7429
Alkohol	10,00	10,0341	1,7058	1,6054
Wasser	47,00	47,1603	8,0172	7,5457
	99,66	100	17	16.

Die 0,1126 Gran Eisenoxyd entsprechen 0,07882 und die 0,1060 Gran Eisenoxyd dagegen 0,0742 Gran metallischen Eisens, und in beiden Fällen enthalten also die Kapseln den angegebenen $\frac{1}{15}$ Gran metallischen Eisens in Gestalt von Oxyd so nahe zu (nämlich ein Minimum mehr, dass die Angabe auf den Schachteln als ganz richtig angesehen werden kann. Denn wenn man jene Werthe, 0,07882 und 0,0742, mit 15 multiplicirt, so erhält man 1,1823 und 1,113, und berechnet man diese für 17 und 16 Gran geltenden Mengen auf 15 Theile der Flüssigkeit, so erhält man nicht gerade auf 1,0, sondern 1,04, so dass, wenn jede Kapsel auch nur 15 Gran Eisenlösung einschliesse, wie wahrscheinlich beabsichtigt worden, der Gehalt an metallischem Eisen doch nur um ein solches Minimum grösser seyn würde als wie $\frac{1}{15}$, dass es darauf sicherlich nicht ankommen wird.

Hager hat nicht angegeben, ob der Zucker darin Rohrzucker oder Traubenzucker ist, aber wahrscheinlich ist es der erste. Er bemerkt ferner ganz richtig, dass eine lösliche Verbindung von Ei-

senoxyd und Zucker für den Chemiker etwas ganz Neues sei; allein bekannt ist es schon lange aus Rose's Versuchen, dass Alkalien aus Eisenoxydsalzen kein Eisenoxyd fällen, wenn man sie mit sowohl Rohrzucker als auch Traubenzucker versetzt hat, und dürfte diese allgemein als richtig gefundene, aber in ihrer Erklärung bisher unerforscht gelassene Erscheinung daher wohl nur darin seinen Grund haben, dass die Alkalien das Eisenoxyd von den Säuren zwar abscheiden, dass dasselbe aber dann mit dem Zucker die lösliche Verbindung eingeht. Nachdem nun aber eine solche in die pharmaceutische Praxis eingeführt worden ist, wird die Erforschung ihrer Herstellung und der nöthigen Menge von Zucker, welche mit dem Eisenoxyd gerade die lösliche Verbindung bilden kann, nicht lange mehr auf sich warten lassen um so mehr, da sie sich ohne Zweifel als eine eben so leicht assimilirbare wie angenehm zu nehmende Form von Eisenoxyd bewähren wird, wenn man sie demnächst auch nicht immer in Zuckerkapseln einzuschliessen für nöthig halten dürfte.

Nach Hager's Analyse würde die Flüssigkeit in den Kapseln auf 1 Atom Eisenoxyd nahe an 63 Atome Rohrzucker enthalten, welche letztere Menge aber gewiss nicht erforderlich ist, um die lösliche Verbindung hervorzubringen. In welchem Atomverhältniss aber die Verbindung existirt, und welche Rolle der Alkohol in der Flüssigkeit spielt, müssen also Versuche ausweisen.

Fer-Collas, reduit par l'Electricité ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 425) nachweist, eine Specialität von Collas, welche an Geheimmittel grenzt oder ganz deren Bedeutung theilt.

Eür 24 Sgr. erhält man 100 kleine, in der Grösse 2 granigen Pillen entsprechende, aber ungleich grosse, rundliche oder linsenförmige Capsules, die aus einer braunen, undurchsichtigen und zuckerhaltigen Leimmasse gemacht sind, und die im Durchschnitt $1\frac{1}{10}$ Gran eines grauen Pulvers einschliessen, welches ein unreines Eisenpulver ist, indem es mit Salzsäure ausser Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickelt, beim Lösen darin etwa 5 Proc. Kohle zurücklässt, und welches beim Behandeln mit Wasser und Jod etwa die Hälfte seines Gewichts an Eisenoxydul zurücklässt.

Die in den Jahresberichten für 1861 S. 126 und für 1864 S. 155 mitgetheilten Erfahrungen über das sogenannte

Ferrum hydrogenio reductum lassen diese Specialität leicht beurtheilen und dieselbe vielmehr den Geheimmitteln unterordnen.

Liquor Ferri alcalinus ist nach Jassoy (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VI, 424) vor Jahren einmal in Frankfurt auf folgende Weise bereitet häufig angewandt worden:

R. Liquoris Ferri sesquichlorati pd. spec. 1,535 grana 50 (vel. liquoris ejusmodi pd. spec. 1,48 grana 54),

Aquae destillatae Unc. 4.

Mixta infundantur inter agitationem in

Liquoris Ammonii caust. Drachm. 3, antea diluta

Aquae destillatae Unciis 4.

Præcipitatum inde exortum aqua frigida bene eluatur, dein adhuc humidum cum

Aquae destillatae Unciis 4

commixtum ingeratur in patinam porcellaneam, cui immissae sunt

Natri bicarbonici pulv. Drachm. 4

Natri pyrophosphorici cryst. Drachm. 4

Sacchari Lactis pulv. Drachm. 6.

Calore balnei aquae digere et interdum agita, donec solutio effecta fuerit. Tum adde

Aquae destillatae

eam quantitatem, ut pondus liquoris exaequet Uncias octo (8); postremo filtra.

Der Liquor ist klar und dunkelroth, aber beim Aufbewahren farbt er sich dunkler, macht Bodensätze und muss daher öfter filtrirt werden, wodurch er aber jedenfalls immer schwächer werden muss. — Eine andere Vorschrift dazu habe ich bereits nach Mayer (Jahresb. für 1865 S. 202) mitgetheilt.

Manganum. Mangan.

Manganum citricum oxydatum. Für dieses neue Mangansalz gibt Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) folgende Vorschrift:

Man löst 16 Theile reines schwefelsaures Manganoxydul in 96 Theilen reinem Wasser, fällt die Flüssigkeit mit der Lösung von 26 bis 27 Theilen kohlen-saurem Natron in der 4fachen Menge Wasser, wäscht den Niederschlag völlig mit kaltem Wasser aus, setzt 12 Theile Citronensäure hinzu und verdunstet in einer Porcellanschale vorsichtig und unter Umrühren zur Trockne. Man erhält 21 bis 22 Theile. Das Salz entspricht der Formel $(\text{Mn} + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4)^3 + \text{H}$ und ist ein zartes weisses Pulver.

Ogleich sich das kohlen-saure Manganoxydul in Citronensäure löst, so erscheint doch ein Punkt, bei welchem, gleichwie solches bei der citronensauren Talkerde der Fall ist, sich das citronensaure Manganoxydul als unlöslich abscheidet, es existirt also davon eine lösliche und eine unlösliche Modification. Es löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in Ammoniak-haltigem Wasser, indem es mit dem Ammoniak ein lösliches Doppelsalz bildet, welches Frederking für noch wirksamer hält als wie das unlösliche einfache Salz.

Kali hypermanganicum. Das gegenwärtig eben so vielseitig als massenhaft angewandte übermangansaure Kali bereitet Sticht in Brooklyn bei New-York (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 359) auf folgende Weise im Grossen:

Er vermischt 500 Pfund frisch hergestellter Kalilauge von 1,453 spec. Gew. mit 105 Pfund reinem chlorsauren Kali, verdun-

stet die Mischung im eisernen Kessel sehr weit ein, setzt dann unter stetem Umrühren 182 Pfund fein pulverisirten Braunstein hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse wasserfrei erscheint und ruhig fließt, und lässt unter stetem Umrühren erkalten. Die dabei erhaltene grobpulverige Masse wird portionsweise nach einander in kleineren, etwa 3 Gallonen (ungefähr 28 Pfund) fassenden eisernen Kesseln so lange einem starken Feuer ausgesetzt, bis sie dunkelrothglühend und halb flüssig geworden ist, und nun erkalten gelassen. Die Masse ist dann wohl steinhart, lässt sich jedoch leicht aus den Kesseln bringen. Sie wird in Stücke zer schlagen, in den zuerst gebrauchten grossen Kessel gebracht, mit vielem Wasser übergossen und erhitzt. Die sich dann bildende dunkelrothe Lösung lässt man absetzen, giesst sie nun klar vom Bodensatz ab und verdunstet sie in einem kupfernen Kessel so, dass sie dabei niemals ins Sieden kommt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten die Bildung von Krystallen des übermangansauren Kali's zeigt. Nun lässt man absetzen und bringt die klare Lauge in ein Gefäss von Kupfer oder gebranntem Thon zum Krystallisiren. Die dann entstehenden Krystalle lässt man auf einem Glastrichter abtropfen, und trocknet sie auf einer Porcellanplatte in gelinder Wärme. Den Bodensatz laugt man noch mit Wasser aus und verdunstet diese Flüssigkeit mit der Mutterlauge von den Krystallen so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit anfängt grün zu werden und dann kein übermangansaures Kali mehr enthält.

Die grüne Mutterlauge enthält hauptsächlich mangansaures Kali und Chlorkalium; sie kann verschiedenartig noch verwerthet werden: entweder vermischt man sie nach dem Verdunsten zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie reichlich Chlorgas entwickelt; oder man gebraucht sie zum Braunbeizen des Holzes; oder man leitet in dieselbe Chlorgas, bis sie hellroth geworden, wobei sie noch fast 25 Proc. übermangansaures Kali in kleinen Krystallen absetzt.

Auf diese Weise bekam Sticht aus 182 Pfund Braunstein 98 bis 100 Pfund übermangansaures Kali in schönen und zum Theil bis 3 Zoll langen Prismen.

Zincum. Zink.

Zincum sulphuricum. Die Angabe von Mohr, in seinem Commentar zur Preussischen Pharmacopoe, 3 Aufl. S. 665, dass die kleine Menge von schwefelsaurem Natron, welche in der Lösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* erzeugt werde, wenn man dieselbe in wohlbekannter Weise zur Abscheidung von Eisen und Mangan mit Chlorgas in nöthiger Menge sättigt und dann zu deren Vorabfällung kohlsaures Natron zusetzt, nicht nachtheilig sey, weil sie bei der Krystallisation nachher ausgeschieden werde, dass also die von neueren Pharmacopoen vorgeschriebene abgesonderte Fällung einer kleineren Portion der Flüssigkeit, um mit dem ausgewaschenen Niederschlage die grössere Menge von der mit Chlor

imprägnirten Lösung zu digeriren, nicht erforderlich sey, ist von Bucholz (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 66) einer experimentellen Prüfung unterzogen, weil er vermuthete, dass dabei der Zinkvitriol einen Gehalt an Glaubersalz in Gestalt eines Doppelsalzes bekommen müsse, und hat er sich auch nicht geirrt.

Bucholz bereitete für die Versuche bei $+ 50^{\circ}$ gesättigte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Natron, vermischte dann beide Lösungen in 3 Verhältnissen, nämlich 1) zu gleichen Gewichtstheilen; 2) 1 Theil Glaubersalzlösung mit 3 und 3) mit 6 Theilen Zinkvitriollösung, und liess die 3 Mischungen in Porcellanschalen bei $+ 30^{\circ}$ verdunsten und krystallisiren.

In allen 3 Mischungen hatte sich das bekannte Doppelsalz = $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}} + 4\text{H}$ gebildet, was in durchsichtigen rhombischen Tafeln krystallisirt: aus der ersten Mischung schoss dasselbe zuerst in Menge an, indem die Flüssigkeit dabei relativ reicher an Zinkvitriol wurde, eben weil sie ja davon etwas mehr enthielt als der Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$ entspricht; aus der zweiten noch 3 Mal an Zinkvitriol reicheren Flüssigkeit erschien ebenfalls zuerst das Doppelsalz, wiewohl in geringerer Menge als die darin vorhandene Menge von Glaubersalz hätte erwarten lassen, und bei der zweiten Krystallisation trat es wieder, aber schon mit Prismen von Zinkvitriol gemengt auf; und aus der dritten Mischung war es schwierig, das Doppelsalz zunächst allein zu bekommen, und bei den weiteren Krystallisationen konnten nur Mischungen davon und von Zinkvitriol erzielt werden.

In den Krystallisationen kann das Doppelsalz schon durch seine verschiedene, oben angegebene Krystallform erkannt werden, und dass es die durch die oben vorgelegte Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$ ausgedrückte Zusammensetzung besitzt, hat Bucholz durch eine genaue Analyse völlig erwiesen.

Es bedarf demnach wohl keiner weiteren Erörterung, um daraus die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wenn die Zinkvitriollösung auch Glaubersalz enthält, ob viel oder wenig, dieser Gehalt immer in den Zinkvitriol übergeht und zwar in Gestalt jenes Doppelsalzes, dass das Glaubersalz also nicht in der Mutterlauge bleibt, sondern umgekehrt in den ersten Krystallisationen vorzugsweise enthalten ist und in den folgenden allmählig abnimmt, so dass auch in Gestalt des Doppelsalzes an eine Scheidung durch Krystallisation nicht gedacht werden kann, wenigstens nicht für die pharmaceutische Praxis.

Man wird also ein eingekauftes Zincum sulphuricum purum immer auf einen Gehalt an Glaubersalz zu prüfen haben, indem man in Fabriken wohl nicht den oben angedeuteten und von Pharmacopoeen vorgeschriebenen umständlicheren Weg befolgen dürfte, und für die Prüfung auf Glaubersalz kann man einfach den auch von Bucholz für die Analyse des Doppelsalzes eingeschlagenen Weg befolgen, indem man nämlich die Lösung des Zinkvitriols mit Schwefelammonium ausfällt, die dann vom Schwe-

felzink abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand glüht, wobei das gesuchte Glaubersalz zurückbleibt, während dabei nichts übrig bleiben darf.

Bucholz bemerkt ganz richtig, dass seine Erfahrung nur in Betracht komme, wenn man aus der Zinklösung krystallisirten Zinkvitriol herstellen, nicht aber wenn man die Lösung direct mit kohlensaurem Natron ausfällen und aus dem Niederschlage durch Glühen reines Zinkoxyd bereiten wolle.

Inzwischen sehe ich nicht ein, wie man sich immer noch so abmüht, die verhältnissmässig geringen Mengen von reinem Zinkvitriol, die man davon überhaupt in Apotheken gebraucht, auf so umständlichen Wegen herzustellen. In Betracht der unverhältnissmässig grösseren Mengen von Zinkoxyd, welche in Apotheken nöthig werden, rathe ich daher schon lange meinen Zuhörern, verdünnte Schwefelsäure mit zerkleinertem Zink zu sättigen und die durch Asbest filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren zu verdunsten; wählt man nun den ersten Krystall-Anschuss und lässt ihn nach dem Abtropfen noch 2, höchstens 3 Mal umkrystallisiren, indem man jedesmal die Mutterlauge der ersteren Hauptlauge zufügt, so hat man untadelhaften reinen Zinkvitriol, während die zusammen gegossenen und den ungleich grösseren Theil des Zinkvitriols enthaltenden Mutterlauge dann in der Art am zweckmässigsten auf Zinkoxyd bearbeitet werden, wie ich sie schon in den Jahresberichten für 1846 S. 89 und für 1851 S. 101 angegeben habe.

Lapis calaminaris Vom *Galmei* hat Davis (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 207) eine Reihe von 9 Varietäten analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Zinkoxyd	73,64	67,64	56,25	17,29	13,15	—	—	—	—
Eisenoxyd	5,89	3,65	6,43	0,51	0,57	2,31	1,35	2,00	0,90
Kupferoxyd	Spur	0,54	Spur	—	—	—	—	—	—
Kohlensauren Kalk	5,30	10,61	10,70	3,46	8,34	4,92	4,74	3,17	1,97
Kohlensaure Talkerde	0,83	Spur							
Schwefels. Baryterde	0,00	0,00	0,00	75,56	73,19	86,03	88,69	92,99	94,66
Kieselerde	7,05	14,95	23,33	—	—	—	—	—	—
Wasser	1,44	2,61	0,98	1,80	1,75	1,28	0,92	0,88	0,77
Verlust	5,85	—	2,22	1,38	3,00	5,16	4,30	0,96	1,70

Die Beschaffenheit und Bedeutung dieser 9 Sorten von Galmei ergibt sich aus dieser Uebersicht von selbst, wenn man sich bei ihrer Durchmusterung daran erinnert, dass ein für den medicinischen Gebrauch allein nur zulässiger Galmei im Wesentlichen *kohlensaures Zinkoxyd* mit nur so viel Eisen oder Mangan etc. seyn soll, dass er sich in Salzsäure unter Aufbrausen vollständig auflöst und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak einen im Ueberschuss völlig wieder löslichen Niederschlag hervorbringt, und dass er auch beim Auflösen in Salzsäure (anstatt stark zu Brausen) keine galtertartige Kieselsäure zurücklässt oder nach einer gewissen Verdunstung abscheidet, in welchem Falle er sonst Willemite seyn würde.

Keine der untersuchten Proben würde also diesen Anforderungen völlig entsprechen, selbst nicht die ersten 3, weil sie eine für

die Wiederauflösung des Niederschlags in kohlensaurem Ammoniak zu grosse Menge von kohlensaurem Kalk enthalten.

Als neu und sehr merkwürdig erscheinen die 6 letzteren, indem sie als unreine *Schwerspathsorten* auftreten, die sich mithin nur einem geringen Theil nach in Salzsäure lösen.

Was Davis über den speciellen Ursprung dieser 9 Proben dann noch anführt, glaube ich hier übergehen zu können.

Zincum valerianicum. Das *valeriansaure Zinkoxyd* bereitet Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 361) auf die Weise, dass er eine concentrirte Lösung von eisenfreiem Zinkchlorür mit einer concentrirten Lösung von valeriansaurem Natron im richtigen Verhältniss vermischt. 1 Theil der ersteren Lösung von 1,410 spec. Gew. gebrauchen dazu 2 Theile der letzteren Lösung von 1,143 spec. Gewicht. Es entsteht dann beim Vermischen derselben ein dicker weisser Brei, den man in so vielem kaltem Wasser löst, als dazu erforderlich ist, worauf man die Lösung filtrirt und verdunstet, bis sich eine starke Salzhaut zeigt. Das Salz schießt dann zwischen $+ 76^{\circ},5$ und $15^{\circ},5$ reichlich in grossen und glänzenden Schuppen daraus an. Unter $+ 15^{\circ},5$ darf man die krystallisirende Flüssigkeit nicht erkalten lassen, weil sich sonst das Salz theilweise wieder auflöst, indem es bekanntlich in Wasser um so löslicher ist, je kälter dasselbe. Die Mutterlauge gibt nach weiterem Verdunsten noch mehrere Male dasselbe Salz unter denselben Umständen. Das gesammelte Salz wird abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser ab gespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Sticht findet diese Bereitungsweise vortheilhafter, wie die durch Sättigen der Valeriansäure mit Zinkoxyd (Jahresb. für 1845 S. 129 und für 1857 S. 112), weil man dazu das bei der Behandlung von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene valeriansaure Natron (Jahresb. für 1845 S. 152) gleich direct anwenden kann, natürlich wenn man dabei das valeriansaure Amyloxyd nicht mit Kali, sondern mit Natron zersetzt. Inzwischen sollte (Jahresb. für 1853 S. 105) die Valeriansäure aus Amyl-Alkohol eigentlich nicht zu medicinischen Präparaten verwandt werden.

Cuprum. Kupfer.

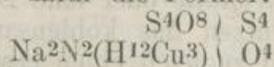
Vorkommen des Kupfers im Thierreiche. Im vorigen Jahresberichte S. 129 habe ich mitgetheilt, wie Ulex das Kupfer, wie wohl nur in kleinen Mengen, so ausserordentlich verbreitet gefunden haben wollte, dass seine Angaben darüber allgemeine Aufmerksamkeit erregen mussten und dann auch hervorgerufen haben. Inzwischen zeigt jetzt Lossen (Journ. für pract. Chemie XCVI, 460), dass die von Ulex aufgestellten Resultate dadurch kein Vertrauen verdienen, dass derselbe eine illusorische Prüfungsmethode dabei in Anwendung gebracht habe, indem man nach derselben durch kupferhaltige Apparate das Kupfer in die Untersuchungsobjecte

bringe und daher dasselbe finde, wenn es auch gar nicht darin enthalten war, wie Lossen durch Versuche nach dem Verfahren von Ulex unter denselben und unter verbesserten Umständen beim Ochsenfleisch und bei Eiern ausser Zweifel setzt.

Darum kann in dem einen oder anderen der von Ulex untersuchten Gegenstände das Kupfer wohl immerhin vorhanden gewesen sein, aber seine Versuche können dafür noch nicht als beweisend angesehen werden, und würden sie daher sämmtlich, wenn man darüber Gewissheit haben wollte, erst noch nach einer fehlerfreien Methode darauf untersucht werden müssen.

Neue Oxydationsstufe des Kupfers. Eine solche ist von Siewert (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 363) hervorgebracht und nach der Formel $\text{Cu}^3\text{O}^2 + 2\text{H}$ zusammengesetzt gefunden worden, so dass man sie dem Eisenoxydoxydul = Fe^2Fe analog und als das Hydrat vom

Kupferoxydoxydul = $\text{CuCu} + 2\text{H}$ betrachten kann. Zu ihrer Herstellung löst man Kupferchlorür = CuCl in unterschwefligsaurem Natron = NaS auf, lässt die Lösung 6—8 Tage lang stehen, filtrirt das während der Zeit abgeschiedene Schwefelkupfer ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor im starken Ueberschuss. Es scheiden sich dann schön glasglänzende, dunkelblaue, rhombische Krystalle daraus ab, die kaum in Wasser löslich sind, sich aber beim Erhitzen in verdünntem Ammoniakliquor mit blauer Farbe lösen, und welche nach der Formel $\text{Na}^2\text{Cu}^3\text{N}^2\text{H}^{12}\text{S}^8\text{O}^{12}$ zusammengesetzt sind, welche rationell verschieden gedeutet werden kann. Während Peltzer für das auf ähnliche Weise schon vor 3 Jahren erhaltene Salz die Formel $\text{CuS} + \text{CuS} + 2\text{NaS} + 2\text{NH}_3$ aufstellt, gibt Siewert dafür die Formel:



Wird nun dieses Salz zerrieben und bis zur völligen Zersetzung mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so scheidet sich das neue Oxyd des Kupfers oder das Kupferoxydoxydulhydrat daraus ab, worauf man es mit Wasser, dann Alkohol und zuletzt mit Aether auswäscht und den Aether davon abdunsten lässt.

Wie dieses Hydrat gefärbt auftritt, ist nicht angegeben worden, sondern es wird davon nur angeführt, dass es sich frisch bereitet leicht in Salzsäure löse und durch Kali wieder ausgefällt werde, dass es dagegen nach dem Trocknen im luftleeren Raume, wobei es sich in $\text{CuCu} + \text{H}$ verwandelt, nicht mehr von der Salzsäure aufgenommen und beim Kochen damit zersetzt würde. Die Verbindung dieses neuen Oxyds mit einer Säure wollte nicht gelingen.

Kupfersuperoxyd = Cu . Dieses schon von Thénard dargestellte Superoxyd scheidet sich nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) als Hydrat in Gestalt eines olivengrünen Niederschlags unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoffgas ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Was-

serstoffsperoxyd versetzt. Dieses Hydrat trocknet darauf an der Luft zu einer grünlich braunen Masse ein, und diese ist dann CuH . Mit verdünnter Salzsäure gibt es eine Lösung, welche Kupferchlorid und Wasserstoffsperoxyd enthält, also ganz analog, wie Bariumsperoxyd mit Salzsäure eine Lösung von Chlorbarium und Wasserstoffsperoxyd gibt.

Cuprum sulphuricum. Für das krystallisirte *schwefelsaure Kupferoxyd* = $\text{CuS} + 7\text{H}$ hat Gerlach (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1084) eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an diesem Salz in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei $+ 15^\circ$ kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,007	1	1,062	9	1,129	18
1,013	2	1,069	10	1,137	19
1,020	3	1,076	11	1,144	20
1,027	4	1,084	12	1,152	21
1,033	5	1,091	13	1,160	22
1,040	6	1,099	14	1,169	23
1,048	7	1,106	15	1,177	24
1,055	8	1,114	16	1,185	25
		1,121	17		

Plumbum. Blei.

Plumbum oxydatum s. *Lithargyrum praeparatum.* Bekanntlich fordern die neueren Pharmacopoeen zur Bereitung des Bleiessigs eine *präparirte Bleiglätte* oder eine Bleiglätte, in der man durch angemessenes Erhitzen das kohlen-saure Bleioxyd in reines Bleioxyd verwandelt und zugleich einen etwaigen Gehalt an Kupferoxyd in Bleizucker unlöslich gemacht hat.

Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 384) hat nun gefunden, dass diese Vorbereitung der Bleiglätte leichter gesagt als gethan sey, weil, wenn man zu wenig erhitzt, nicht alle Kohlensäure weggehe und, wenn man zu stark feure, das Bleioxyd schmelze und sich theilweise in Bleisuperoxyd verwandele.

Da nun bekanntlich das kohlen-saure Bleioxyd sich nicht im Innern der Bleiglätte-Schuppen sondern nur an der Oberfläche derselben erzeugt und an dieser lose anhaftet, so rath er, von der Bleiglätte den grössten Theil des kohlen-sauren Bleioxyds auf einem Siebe kräftig abzurütteln und sie erst dann ungestossen in einem eisernen Kessel unter Umrühren zu erhitzen, bis eine Probe davon keine Kohlensäure mehr ausweist. Es ist dann nicht nöthig, bis zum nachtheiligen Schmelzen zu erhitzen, weil die noch restirende Kohlensäure von dem Bleioxyd an der Oberfläche der Bleiglätte viel leichter weggeht, als wenn man dieselbe zerrieben hat.

Die so hergestellte Bleiglätte bildet mit dem Bleizucker unter den vorgeschriebenen Umständen gleichwohl Bleiessig, nur geht

die Auflösung ein wenig langsamer vor sich, als wenn man sie fein gerieben anwendet. Wo es sich also nicht um grosse Eile handelt, kann auch das lästige Zerreiben unterbleiben.

Plumbum oxydatum crystallisatum. Das *Bleioxyd* ist von Payen (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 575) in 2 verschiedenen Formen krystallisirt dargestellt worden:

a. *Wasserfrei* wird es erhalten, wenn man 100 Volumen einer bei $+ 15^{\circ}$ gesättigten Lösung von Pb^3A in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, einige Augenblicke im Sieden erhält, den Kolben in siedendes Wasser einsenkt, nun 30 Volumen Ammoniakliquor zufügt und noch mit 20 Volumen Wasser verdünnt, worauf sehr bald darin eine grosse Menge von gelblichen rhomboidalen Krystallblättchen niederfallen, die sich mit einem ihrer spitzen Winkeln zu runden und concentrisch strahligen Gruppen vereinigen. Diese Krystallblättchen sind glänzend, durchscheinend und betreffen reines Bleioxyd.

b. *Wasserhaltig* = Pb^3H wird es erhalten, wenn man 100 Volumen der bei $+ 15^{\circ}$ gesättigten Lösung von Pb^3A in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, unter Umschütteln 20 Volumen Ammoniakliquor hinzufügt, mit 30 Volumen Wasser noch verdünnt und das Gemisch gut verschlossen bei $+ 20$ bis 25° ruhig stehen lässt. Das Pb^3H scheidet sich dann nach einigen Stunden an den Wänden des Gefässes in octaëdrischen Krystallen ab, deren Lichtbrechungsvermögen so gross ist, dass sie im Sonnenlichte oder künstlichem Lichte in den Farben des Spectrums glänzen.

Das *zweibasische essigsäure Bleioxyd* = Pb^3A bereitet Payen dazu auf die Weise, dass er 100 Volum einer bei $+ 30^{\circ}$ gesättigten Lösung von Bleizucker in Wasser in 100 Volumen siedendes Wasser eingiesst, dann ein Gemisch von 80 Volumen $+ 60^{\circ}$ warmem Wasser und 20 Volumen Ammoniakliquor dazu setzt, das Gefäss verschliesst und erkalten lässt. Es erzeugen sich dann weisse atlasglänzende und zu concentrisch-strahligen Gruppen vereinigte nadelförmige Prismen, anfangs an den Seitenwänden des Glases und später auch im Innern der Flüssigkeit, und entsprechen dieselben der Formel $\text{Pb}^3\text{A} + 2\text{H}$. (Vergl. den nachher folgenden Artikel „Plumbum aceticum“).

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass bei allen diesen 3 Darstellungen kohlenstoffsaures Wasser und Ammoniak angewandt werden muss.

Plumbum carbonicum. Die Frage, wie das bei der Bereitung von Kali aceticum (S. 188) und Ammonium aceticum (S. 194) abfallende *kohlensäure Bleioxyd* am zweckmässigsten verwerthet werden könne, ist von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 226) zu beantworten gesucht worden.

Durch Versuche hat sich Hager überzeugt, dass der mit Bi- oder Sesquicarbonaten von Alkalien aus Bleizucker erhaltene Nie-

derschlag wirklich der Formel $\text{Pb}\ddot{\text{C}}$ entspricht, und er lässt es dahin gestellt seyn, ob der durch einfach-kohlensaure Alkalien entstehende Niederschlag, wie angegeben worden sey, = $6\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$ ist. Aber wie dem nun auch seyn mag, so ist der Niederschlag in beiden Fällen doch kein

Bleiweiss = $2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$ und als solches verwendbar, und findet er es am zweckmässigsten, den Niederschlag in dieses zu verwandeln, und zwar dadurch, dass man ihn nach vollständigem Auswaschen mit einer angemessenen Menge von verdünnter Natronlauge oder Ammoniakliquor behandelt, welche beide nach Hager's Versuchen, im Widerspruch mit früheren Angaben, unter angemessenen Umständen einen Theil der Kohlensäure daraus wegnehmen und unter Ersetzung von Wasser ein schönes Bleiweiss zurücklassen.

Will man Natronlauge anwenden, so bereitet man davon für den Niederschlag von allemal 5 Theilen Bleizucker eine Lauge von 2 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron, $\frac{1}{2}$ Theil Kalk und 16 Theilen Wasser in bekannter Weise, und lässt dieselbe durch den Niederschlag, nachdem derselbe auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser ausgewaschen worden ist, filtrirend durchgehen, wäscht ihn darauf völlig mit Wasser aus und lässt ihn trocknen.

Da aber das Bleiweiss sich auch etwas in der Natronlauge auflöst, und ausserdem dasselbe einen unauswaschbaren Gehalt an Natron bekommt, so wählt man zur Herstellung eines völlig reinen Bleiweisses jedenfalls Ammoniakliquor. Der Niederschlag von allemal 2 Theilen Bleizucker bedarf zu seiner Verwandlung einer Mischung von 1 Theil des officinellen Ammoniakliquors und 3 bis 4 Theilen Wasser, und die Behandlung mit dieser Mischung ist dann ganz dieselbe, wie die mit Natronlauge.

Auf diese Weise erhält man aus allemal 3 Theilen Bleizucker durchschnittlich 2 Theile Bleiweiss, welches, wie Hager hinzufügt, bei Anwendung von Ammoniakliquor stets der Formel $3\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$ zu entsprechen scheine (demnach also das bekanntlich von Stringh geheimnissvoll fabricirte Bleiweiss repräsentirt).

Für die so zweckmässige Bereitung von Emplastrum Cerussae mit dem durch Fällung hergestellten kohlensauren Bleioxyd dürfte aber eine solche Verwandlung in wahres Bleiweiss wohl nicht vorher erforderlich seyn, indem dabei ja die zu viele Kohlensäure von selbst ausgetrieben wird, wenn man nur das gefällte kohlensaure Bleioxyd völlig durch Auswaschen von essigsäurem Kali oder essigsäurem Ammoniak befreit anwendet. (Inzwischen ist diese Verwendung doch sehr beschränkt, indem das Bleiweisspflaster nur noch wenig gebraucht wird).

Plumbum aceticum. Die Verbindungen zwischen Essigsäure = $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$ oder $\text{A} = 637,92$ und Bleioxyd = $\text{Pb} = 1394,0$ sind von Löwe (Journ. für pract. Chem. XCVIII 406) einer genau prüfenden Revision unterworfen worden, um dadurch die Unsicherheiten zu beseitigen, welche über die Verbindungen von 1 Atom Es-

sigsäure mit mehr als mit 1 Atom Bleioxyd auch nach den Untersuchungen von Berzelius, Wittstein (Jahresb. für 1844 S. 109), Schindler etc. noch übrig geblieben waren.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass bis auf Weiteres nur die 3 Verbindungen: $\text{Pb}\bar{\text{A}}$, $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ und $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ als sicher nachweisbar angenommen werden können, die übrigen aufgestellten Verbindungen: $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ und $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ aber als nicht existirend zu betrachten sind, wie solches von $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ auch schon Wittstein nachgewiesen hatte.

Jene 3 Bleisalze, welche bekanntlich in Wasser und die beiden ersteren auch in Alkohol leicht löslich sind, werden in ihren Lösungen durch salpetersaures Kali in essigsäures Kali und in die entsprechenden salpetersauren Salze von Bleioxyd umgesetzt, wovon die beiden basischen so schwer löslich sind, dass sie sich bei dem Vermischen niederschlagen, und durch die Analyse dieser Niederschläge bestimmte Löwe die Zusammensetzung der in den Lösungen vorhanden gewesenen basisch essigsäuren Bleisalze.

Aus der Abhandlung hebe ich nun folgende, eine pharmaceutische Bedeutung habende Verhältnisse hervor:

1. *Plumbum aceticum neutrale* = $\text{Pb}\bar{\text{A}}$ oder krystallisirt $\text{Pb}\bar{\text{A}} + 3\text{H} = 2369,36$ ist der allgemein und wohlbekannte *Bleizucker*. Derselbe setzt sich in einer Lösung mit salpetersaurem Kali wohl in essigsäures Kali und salpetersaures Bleioxyd um, aber da letzteres bekanntlich in Wasser nicht schwer löslich ist, so erfolgt nur dann eine krystallinische Ausscheidung desselben, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt ist und nicht die zur Lösung hinreichende Menge von Wasser besitzt. — Der einfacheren Uebersicht wegen lasse ich hier jetzt erst das für die Pharmacie nur ein beiläufiges Interesse gewährende

2. *Plumbum aceticum bibasicum* = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ folgen. Diese Verbindung erzeugt sich: a) wenn man die Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 2 Atomen ganz reinem Bleioxyd (7,06 Theilen) bis zur völligen Lösung desselben behandelt, welche sowohl kalt als auch, wiewohl etwas rascher, in der Wärme erfolgt, und kann ich es dabei als selbstverständlich voraussetzen, einerseits dass man bei der Behandlung die Luft auszuschliessen hat, weil die Kohlensäure derselben sonst kohlen-saures Bleioxyd aus der Lösung ausfällen würde und andererseits dass, wenn man gewöhnliche Bleiglätte verwendet, von dieser so viel mehr angewandt werden muss, als wie dieselbe bekanntlich kohlen-saures Bleioxyd und andere fremde Körper enthält, wovon auch das kohlen-saure Bleioxyd nicht von dem Bleizucker angegriffen wird, und zur richtigen Erzielung einer Auflösung der Verbindung = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ ist es überhaupt räthlich, in allen Fällen einen Ueberschuss von Bleioxyd anzuwenden, weil dieser nicht schadet, indem damit, wie schon Wittstein fand und jetzt auch Löwe sicher nachgewiesen hat, keine weitere Lösung von Bleioxyd und also auch nicht die Bildung eines basischeren Salzes als $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ erzielt werden kann. b)

wenn man eine Lösung von Bleizucker in Ammoniakliquor so eintröpft, dass der letztere im Ueberschuss vorhanden bleibt, also wenn man allemal 5 Volumen einer bei + 12 bis 15° gesättigten Lösung von Bleizucker in 1 Volum Ammoniakliquor von 0,960 unter Schütteln eingiesst, und das Resultat ist dasselbe, auch wenn man die Menge von Ammoniakliquor noch ansehnlich vermehrt. Setzt man aber umgekehrt das Ammoniak allmählig zu dem Bleizucker, so bekommt das auch dann entstehende $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ eine Beimengung von Bleioxydhydrat dadurch, dass das Ammoniak da, wo es zuerst hinkommt, $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ erzeugt, was sich dann mit noch unberührtem Bleizucker in $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ umsetzt, und dass das nachfolgende Ammoniak aus diesem das Bleioxydhydrat abscheidet, was aber wieder mit Wasser zu entfernen ist, indem sich darin das $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ löst, während das Oxydhydrat darin ungelöst bleibt. Ein $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ kann daher nicht existiren, sondern nur ein Gemisch von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und $3\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$ gewesen sein.

Beide nach a) und b) erhaltenen Lösungen enthalten nur $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und geben daher durch Vermischen mit Salpeter krystallinische Ausscheidungen von dem entsprechenden salpetersauren Bleisalz = $\text{Pb}^3\bar{\text{N}} + \bar{\text{H}}$.

Das Salz $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ ist gegen Kohlensäure sehr empfindlich, in Wasser schwer löslich und setzt sich aus der nach b) mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung daher sehr bald von selbst und aus der nach a) erhaltenen Lösung erst nach einer gewissen Verdunstung nach dem Erkalten reichlich ab und zwar in seideglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln, die nach Wittstein = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}} + \bar{\text{H}}$ sind. Von Alkohol wird es dagegen wenig oder nicht aufgelöst, so dass man es damit auch aus einer Lösung in Wasser ausfällen und dadurch selbst von dem folgenden basischen Salz, wenn sich dasselbe damit gemengt oder daneben in einer Lösung befinden sollte, scheiden kann. Kali- und Natronlauge scheiden daraus $\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$ ab.

3. *Plumbum aceticum monobasicum* = $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ wird erzeugt: a) wenn man eine Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 1 Atom reinem Bleioxyd (= 3,5 Theile) bis zur völligen Auflösung behandelt, und auch hier ist es erforderlich sowohl bei der Behandlung die Luft oder vielmehr die sonst Bleiweiss erzeugende Kohlensäure derselben auszuschliessen, als auch von gewöhnlicher Bleiglätte so viel mehr anzuwenden, als dieselbe Bleiweiss etc. enthält, jedoch hier nicht in einem unnöthig grösseren Ueberschuss, weil dieser natürlich sonst eine entsprechende Menge von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ hervorbringen würde. b) Wenn man Bleizucker und das vorhergehende $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ zu gleichen Atomgewichten in Wasser auflöst, worauf die Lösung in Folge der dann stattfindenden Ausgleichung von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ zwei Atome $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ enthält. c) Wenn man eine Lö-

sung von Bleizucker mit nur so viel von entweder Ammoniakliquor oder von Kali- und Natronlauge versetzt, dass dadurch genau die Hälfte der Essigsäure des Bleizuckers gebunden werden kann.

Alle 3 Flüssigkeiten enthalten dann nur = Pb^2A und geben daher mit Salpeter vermischte krystallinische Ausscheidungen, welche das entsprechende salpetersaure Salz = $\text{Pb}^2\ddot{\text{N}}$ sind und mit Kali- oder Natronlauge eine Ausscheidung von Bleioxydhydrat = Pb^2H .

Das Pb^2A ist aber so leicht in Wasser und in Alkohol löslich, dass man es aus den Lösungen in Wasser nicht durch Alkohol ausscheiden kann (sollte durch den Alkohol nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung erfolgen, so würde diese nur einen Gehalt von Pb^3A ausweisen), und dass dieselben erst nach starkem Einengen zur Krystallisation gebracht werden können. Wie das Pb^2A dann anschießt, hat Löwe nicht angegeben, und er bemerkt nur, dass es ihm unbegreiflich erscheine, wie Thénard dasselbe in Blättchen erhalten zu haben angebe.

Aus diesen und einigen anderen gleich nachher anzuführenden Resultaten folgert nun Löwe, dass der sogenannte *Bleiessig* oder der nach Pharmacopoen officinelle

Liquor Plumbi subacetici meist nur eine Lösung von Pb^2A sey, gemengt mit etwas neutralem essigsäurem Bleioxyd, je nach den angewandten Verhältnissen von Bleizucker und Bleioxyd und je nach der Behandlungsweise derselben, und glaubt er daher die folgende Bereitungsweise eines constanten Bleiessigs auch für Apotheken als zweckmässig empfehlen zu können:

Man löst 1 Theil reines neutrales essigsäures Bleioxyd in 4 bis 5 (für den officinellen Liquor natürlich in den von Pharmacopoen geforderten) Theilen reinem und kohensäurefreiem Wasser auf, setzt 2 Theile $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$ dazu, und bewirkt dann auch dessen Lösung in einem verschlossenen Gefässe durch Umschütteln und nöthigenfalls in eiligen Fällen durch gelindes Erwärmen. — Das dazu nöthige $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$ wird erhalten, wenn man allemal 100 Volumen einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleizucker mit 30 bis 36 Volumen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht vermischt und 24 Stunden ruhig stehen lässt. Das verlangte Salz hat sich dann reichlich abgeschieden; man lässt es auf Leinwand abtropfen, wäscht es mit wenig reinem kaltem Wasser nach, presst es zwischen der Leinwand und darauf zwischen Löschpapier, trocknet dasselbe und verwahrt es luftdicht verschlossen.

Allein wie sehr sich auch ein so hergestellter constanter Bleiessig für chemische Zwecke eignen mag, so glaube ich nicht, dass wir ihn ohne Weiteres überall in Apotheken aufnehmen dürfen, indem die verschiedenen Pharmacopoen ungleiche Vorschriften haben und die Producte nach denselben offenbar eben so vielfach verschieden seyen und zum Theil selbst, wie aus dem Folgenden

hervorgehen wird, sehr ungleich auftreten müssen. Als bekannt setze ich hier voraus, dass alle neueren Pharmacopöen zu diesem Präparat eine Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte behandeln lassen, aber in nicht völlig gleicher Art und mit ungleich viel Wasser und Bleiglätte.

Löwe behandelte eine Lösung von 6 Theilen Bleizucker in 30 Theilen Wasser mit 7 Theilen fein geriebener gewöhnlicher Bleiglätte in einer gut verschlossenen Flasche bei mittlerer Temperatur und unter öfterem Durchschütteln, bis der ungelöste Schlamm ganz weiss geworden. In dem dann entstandenen Liquor fand er nur $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$, und dasselbe war auch der Fall, wenn die Behandlung der Mischung 4 Tage lang in einem Wasserbade vorgenommen worden war. Der ungelöste weisse Schlamm war dagegen eine Mischung von dem schwerlöslichen $\text{Pb}^3\bar{\text{A}} + \bar{\text{H}}$, kohlensaurem Bleioxyd und anderen fremden Substanzen aus der Bleiglätte.

Wurde der so hergestellte und also nur $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ enthaltende Liquor mit neuer Bleiglätte sowohl kalt als warm in ähnlicher Weise hinreichend lange behandelt, so fand sich das $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ darin in $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ verwandelt, und es ist also klar, dass der Liquor je nach der Menge von Bleiglätte und deren Beschaffenheit, je nach der Art und der Dauer der Behandlung und je nach der Menge von Wasser grössere oder geringere Mengen von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ enthalten kann, dass er aber den grösseren Theil davon in der Ruhe absetzt und verhältnissmässig nur wenig und um so weniger davon aufgelöst zurückhält, je weniger Wasser zu seiner Bereitung gefordert wird. Ein Gehalt an $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ darin kann, wie schon oben erwähnt, durch starken Alkohol daraus ausgefällt und dadurch darin entdeckt werden.

Nun aber können sich 6 Theile Bleizucker schon mit 3,5 Theilen reinem Bleioxyd vollkommen in $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ verwandeln, während Löwe von der Bleiglätte 7 Theile, also doppelt so viel anwandte. Aber so viel kohlensaures Bleioxyd und andere fremde Körper dürfte wohl keine Bleiglätte enthalten, und würde daraus nur folgen, dass von den 7 Theilen Bleiglätte und damit auch von dem Bleizucker eine nicht unbedeutende Menge in Gestalt von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ in den ungelösten weissen Schlamm über- und damit verloren gehe.

In den neueren Pharmacopöen finden wir ferner (der einfacheren Vergleichung wegen berechnet) auf 6 Theile Bleizucker nur 4 oder 3 und selbst 2 Theile Bleiglätte gefordert, was wird nun damit hervorgebracht?

Mit 4 Theilen Bleiglätte wird, wenn sie nicht zu schlecht war und wenn gut gearbeitet wurde, ein Liquor mit $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ hervorgebracht werden können, sonst würde er nach Löwe's Angabe ein wenig unveränderten Bleizucker behalten, bei Anwendung von 3 Theilen Bleiglätte würde der Gehalt an Bleizucker noch grösser ausfallen, bei Anwendung von nur 2 Theilen gewöhnlicher Bleiglätte würde er die Hälfte und bei Anwendung von 2 Theilen prä-

parirter Bleiglätte (welche die Preuss. Pharmacopoe fordert) würde er nicht ganz die Hälfte betragen müssen, weil die Hälfte von 3,5 (welche 6 Theile Bleizucker in $Pb^2\bar{A}$ verwandeln können) 1,75 Theile beträgt.

Offenbar aber haben die neueren Pharmacopoeen, welche auf 6 Theile Bleizucker nur 2 Theile Bleiglätte fordern, die allgemein angenommene Existenz von einem

Plumbum aceticum sesquibasicum = $Pb^3\bar{A}^2$ als eine ausgemachte Thatsache betrachtet, eine Lösung desselben für den wahren Bleiessig genommen und daher die Bildung dieser Verbindung ihren Vorschriften zu Grunde gelegt, dieselbe durch diese auch ziemlich erreicht, indem die 6 Theile Bleizucker dazu nicht 2 sondern $1\frac{3}{4}$ Theile reines Bleioxyd bedürfen, so dass bei Anwendung von 2 Theilen Bleioxyd der Liquor, wenn die Verbindung Pb^3A^2 wirklich existirte, schon eine kleine Menge von $Pb^2\bar{A}$ enthalten müsste.

Die Existenz der Verbindung $Pb^3\bar{A}^2$ ist jedoch jetzt durch Löwe in Frage gestellt; Derselbe nimmt sie nicht an, sondern erklärt, wie oben schon angeführt, dass der Liquor in demselben Grade unveränderten Bleizucker enthalte, als man ihn mit weniger Bleiglätte hergestellt habe, wie zur Verwandlung des Bleizuckers in $Pb^2\bar{A}$ erforderlich sey.

Inzwischen hat Löwe die 6 Theile Bleizucker nicht mit weniger als mit 7 Theilen Bleiglätte behandelt, und daher auch durch Versuche nicht sicher nachgewiesen, was der Liquor enthält, wenn man dazu z. B. nur 4 oder 2 Theile Bleiglätte auf 6 Theile Bleizucker verwendet.

Dagegen hat Löwe die von Wöhler angegebene Bereitung der Verbindung = Pb^3A^2 einer experimentellen Prüfung unterworfen, zufolge welcher man Bleizucker schmelzen und dann in einer Temperatur von + 280° erhalten soll, bis er sich in eine weisse, trockne und dem Alumen ustum ähnlich aufgeschwollene poröse Masse verwandelt hat. Es soll dann bekanntlich aus 3 Atomen Bleizucker, ausser dem Krystallwasser, 1 Atom Essigsäure (meist in Gestalt von Aceton und Kohlensäure) weggegangen und der Rückstand also Pb^3A^2 seyn. Löwe fand, wie vorauszusehen, das Weggehen von Aceton und Kohlensäure ganz richtig, aber die Untersuchung des Körpers, der nun $Pb^3\bar{A}^2$ seyn sollte, führte zu einem ganz anderen Resultat, indem er fand, dass er nur $Pb^2\bar{A}$ und, wenn das Erhitzen länger und stärker geschehen war, entweder nur Pb^3A oder ein Gemenge von $Pb^2\bar{A}$ und Pb^3A betraf.

Ob aber nach diesen Versuchen die so allgemein angenommene Existenz von einem Pb^3A^2 entschieden geläugnet werden kann, muss ich dem Urtheil der Leser überlassen. Mir will es scheinen, wie wenn erst noch weiter gehende Versuche angestellt werden müssten, ehe man sicher sagen dürfte, diese Verbindung = Pb^3A^2 existire gar nicht, und da sie gerade ein officinelles Präparat

betrifft, worüber man gegenwärtig schon alle Acten als geschlossen ansah, so wäre es sehr wünschenswerth, wenn diese Versuche nicht lange mehr auf sich warten liessen.

Emplastrum Lithargyri simplex. Wegen der Bereitung dieses Pflasters glaubt Graf (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 94) einige erleichternde und daher der Mittheilung werthe Handgriffe gefunden zu haben, die aber wohl jeder aufmerksame und erfahrene Laborant schon selbst einsehen und realisiren dürfte. Sie bestehen in einer Verhinderung des Klümperns der Bleiglätte und zweckmässigen Entfernung der ungelösten Bleiglätte von dem fertigen Pflaster,

Beide practischen Vortheile werden nach ihm einfach und leicht erreicht, wenn man die Bleiglätte mit Wasser als Brei in ähnlicher Art wie Malerfarbe präparirt und diesen Brei dann in das erhitzte Fett einträgt etc. Zu beachten ist dabei nur, dass beim jedesmaligen Eintragen des Breis ein Spritzen entsteht, wogegen man seine Hände zu schützen hat.

Die Bleiglätte löst sich dann völlig auf, und es ist also nun nicht mehr erforderlich, das fertige Pflaster von ungelöster Bleiglätte nach Vorschriften der Pharmacopoeen zu trennen, sei es durch Absetzenlassen und Abgiessen, sei es durch Abschneiden nach dem Erkalten etc., wodurch der Zweck bekanntlich weder genügend noch ohne Verlust erreicht werden kann.

Jodetum plumbicum. Die von Schönbein bemerkte grosse Empfindlichkeit eines mit *Jodblei* und Stärkekleister bestrichenen Papiers gegen Sonnenlicht mit Blaufärbung des letzteren ist von Schmid (Poggend. Annal. CXXVII, 493) in Betreff der Bedingungen und des chemischen Verlaufs erforscht worden und hat sich dabei Folgendes herausgestellt:

Trocknes Jodblei zersetzt sich nicht im Sonnenlichte, während sich dasselbe aber im feuchten Zustande dadurch verwandelt, wenn die Luft dabei Zutritt hat, und zwar unter Freiwerden von Jod zu kohlen-saurem Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Setzt man das Jodblei bloß befeuchtet dem Sonnenlichte aus, so erfolgt diese Verwandlung sehr langsam, aber ungleich rasch und selbst fast augenblicklich, wenn auch noch Körper vorhanden sind, die das Jod binden können, wie z. B. der Kleister, wiewohl bei deren Gegenwart die Verwandlung in diffusum Lichte auch nicht oder doch nur sehr langsam erfolgt.

Jeannel (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 485) hat durch Versuche nachgewiesen, dass 1 Theil Jodblei zu seiner Auflösung 1562,5 Theile Wasser bei $+ 20^{\circ}$ erfordert, also viel mehr, wie chemische Werke gewöhnlich angeben, nämlich 1235 Theile. Während ferner das Jodblei, wie meist angegeben wird, sich ähnlich wie Quecksilberjodid in einer Lösung von Jodkalium auflösen soll, hat Jeannel dasselbe darin ganz unlöslich gefunden, selbst wenn die Lösung des Jodkaliums auch ganz verdünnt ist.

Bismuthum. Wismuth.

Im vorigen Jahresberichte S. 131 habe ich an die von Vitali & Pedrolì empfohlene Entfernungsweise des Arsens aus Wismuth die Bemerkung geknüpft, dass ihre Entdeckung nicht ihnen sondern Rieckher zuerkannt werden müsse. Aus einer Notiz, womit Haaxmann die Mittheilung von Vitali's & Pedrolì's Angaben in seiner „Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie 4 Ser. II, 31“ begleitet, erfahren wir nun, dass auch Rieckher nicht die Priorität der Entdeckung gebührt, sondern offenbar J. de Loos, indem derselbe schon 1852 in jener Holländischen Zeitschrift S. 195—203 ungefähr ganz dasselbe Verfahren erfolgreich gefunden hat. Man soll nämlich nach J. de Loos die mit Wismuth gesättigte reine Salpetersäure längere Zeit ruhig stehen lassen, bis die Lösung ganz klar geworden ist und nichts mehr absetzt, und dann soll die von dem Bodensatze abgeklärte Lösung schon frei von Arsenik sein. Inzwischen hatte derselbe auch schon gefunden, dass die Abscheidung des arseniksauren Wismuths sehr beschleunigt werden kann, wenn man der Lösung so viel Wasser zusetzt, als sie bis zur beginnenden Trübung verträgt, was danach ganz mit Rieckher's Angaben übereinstimmt.

Bringt man ein etwa erbsengrosses Körnchen von Wismuth in schmelzende *Phosphorsäure*, so wird, wie Braun (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 282) gezeigt hat, unter Bildung von phosphorsaurem Wismuthoxyd ein entsprechender Theil der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt, in Folge dessen ringsum des Wismuthstückchens kleine Phosphorflämmchen hervorbrechen, die sich bis zum Umherschleudern von kleinen glühenden Wismuthpartikelchen steigern können, so dass darin ein recht hübsches chemisches Experiment besteht, wenn man einfach das Vorkommen von Phosphor in der Phosphorsäure demonstrieren will.

Oxychloridum bismuthicum = $\text{BiCl}_3 + 2\text{Bi} + 3\text{H}$ (?). Nach Mielck (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 275) ist das *Wismuthbioxychlorid* in Russland die beliebteste weisse Schminke, wiewohl dort im Handel auch weisse Schminkwürfel feil geboten werden, welche dasselbe oft nur spurweise enthalten. Da nun die dort übliche Bereitungsweise jenes Oxychlorids darin besteht, dass man Wismuth in Salpetersäure bis zur Sättigung auflöst, die Lösung mit vieler Chlornatriumlösung versetzt und dann daraus das verlangte Präparat durch Wasser niederschlägt, diese Darstellung aber ziemlich kostspielig wird, so hat Mielck die folgende, namentlich zur Gewinnung grösserer Mengen angeblich vortheilhaftere Methode ermittelt und empfohlen:

Man löst 5 Theile zerkleinertes Wismuth, unter den für die Lösung in blosser Salpetersäure wohlbekanntem Handgriffen durch portionsweises Eintragen, in einer Mischung von 16 Theilen roher Salzsäure von 1,13 bis 1,14 spec. Gew. und 3 Theilen roher Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. anfangs unter gelindem und zuletzt

stärkerem Erhitzen auf, giesst die klare Lösung von einem noch rückständigen Gemisch von metallischem Wismuth und glimmerartig krystallisirtem Wismuthoxychlorid klar ab, verdünnt sie mit 40 bis 50 Theilen Wasser, giesst sie nun in 1000 Theile Wasser, wäscht das gefällte Wismuthoxychlorid einige Male aus und lässt es trocken werden. Man erhält 119 bis 124 Theile davon.

Aus der sauren Flüssigkeit kann man, wenn man will, das darin aufgelöst gebliebene Metall als Oxyd durch Kalkmilch fällen, was aber kaum die Mühe belohnen soll.

Bei Operationen im kleineren Maassstabe geschieht das Lösen des Metalls in einem Glaskolben oder einer Retorte. Da aber darin bei Behandlung grösserer Massen das so nöthige häufige Durchschütteln oder Umrühren nicht möglich ist, so wählt man für dieselben entsprechend grosse Töpfe von Porcellan oder Steingut, in welchen das häufige Durchrühren ohne Sorge für ein Durchstossen geschehen kann, und wo möglich mit einem einfallenden Deckel, von dessen Rande die aufspritzen Säure wieder zurücktropfen kann. Zum Füllen grösserer Mengen kann ein hölzernes Fass angewendet werden.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Die Prüfung dieses Präparats auf Arsenik im Marsh'schen Apparate betrachtet Glénard (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. I, 217) als eben so zeitraubend und umständlich wie schwierig in der Ausführung, und er empfiehlt daher die Entdeckung des Arseniks auf dessen Verwandlung in Kakodyl $C^4H^{12}As$ dadurch zu gründen, dass man eine Prise des Präparats auf Platinblech oder einer dünnen Porcellanschale oder in einer Glasröhre der nöthigen Glühhitze aussetzt, um alle Salpetersäure auszutreiben, dann ein stecknadelknopfgrosses Stück von entwässertem essigsauerm Kali hinzufügt, nun wieder angemessen erhitzt und dabei den bekanntlich eben so charakteristischen als übeln Geruch des entstehenden und weggehenden Kakodyls beobachtet. Ist kein Arsenik vorhanden, so erkennt man nur den brenzlich sauren Geruch des sich zersetzenden essigsauern Kali's.

Durch das bis zum völligen Entfernen der Salpetersäure unterhaltene Erhitzen soll sich das arseniksaure Wismuthoxyd zugleich auch zu arsenigsaurem Wismuthoxyd reducirt haben, und soll man daher nach Glénard eine abgewogene (5 bis 10 Grammen) und dann so erhitzte Portion des Wismuthpräparats auch in der Weise zu einer quantitativen Bestimmung des Arseniks verwenden können, dass man sie in einer geeigneten kleinen Destillations-Geräthschaft mit ihrer halben Gewichtsmenge trocknen Kochsalzes vermischt, allmählig concentrirte Schwefelsäure dazu fliessen lässt und die dabei anfangs von selbst und nachher durch Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe in einer Uförmig gebogenen und mit ein wenig Wasser gefüllten Röhre auffängt. Wenn dann keine Dämpfe mehr übergehen, so enthält das Wasser in der Röhre freie Salzsäure und, wenn Arsenik vorhanden war, auch Arsenikchlorür, in Folge dessen

dasselbe nach dem Herausgiessen und Nachspülen mit reinem Wasser durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsenik abscheidet, was man sammeln, trocknen, wägen und auf Arseniksäure berechnen kann.

Freie Arseniksäure spaltet sich allerdings beim Erhitzen in Sauerstoff und in arsenige Säure, aber arsenigsaures Kali giebt beim Erhitzen bekanntlich (Jahresber. für 1854 S. 86) umgekehrt unter Angabe von metallischem Arsenik arsenigsaures Kali. Sind also Glénard's Angaben richtig, so muss sich die Arseniksäure in ihrer Verbindung mit Wismuthoxyd anders, d. h. eben so, wie im freien Zustande, verhalten. Dies verdient untersucht zu werden, um Glénard's Bestimmungswiese von den dadurch bedingten Einwürfen zu befreien.

Dieses Präparat scheint in Russland viel reichlicher gebraucht zu werden, als anderswo, indem Waeber (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 20) ein Verfahren zu ermitteln sich bestrebt und nach Auffindung mitgetheilt hat, nach welchem dasselbe zu Pfunden bequem und von constanter Zusammensetzung erhalten werden soll, weil alle früheren Arbeiten von Phillips, Duflos, Herberger, Ullgren, Dulk, Becker und Janssen noch zu keinem genügenden Resultat geführt hätten, indem die von denselben angegebenen Bereitungsweisen von einander abweichend wären und daher auch in der Zusammensetzung verschiedene Präparate liefern müssten, und nur die Vorschrift von Janssen (Jahresb. für 1854 S. 109) soll ein Präparat von constanter Zusammensetzung geben, aber dadurch für die Bereitung grösserer Mengen unausführbar seyn, dass man das dazu dargestellte Salz fein zerreiben müsse.

Die den erwähnten Chemikern hier gemachten Vorwürfe sind aber wohl nur in so fern zutreffend, dass die ersteren Chemiker sich nur bemühten, eine practische Bereitungsweise zu ermitteln, ohne sicher zu wissen und zu erforschen, welche Verbindung das eigentlich ursprüngliche, allgemein erprobte und daher allein nur officinelle Präparat betreffe. Dagegen scheinen mir aber die beiden letzteren Chemiker den Gegenstand doch dadurch wohl ausgezeichnet erschöpft zu haben, dass sie zeigten, welche Verbindungen zwischen Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser existiren, wie sie alle der Reihe nach sicher bereitet werden können, und welche davon die ursprünglich in Gebrauch gezogene, dann bis in die neueste Zeit angewandte und eben dadurch gewiss von jedem Arzt stillschweigend verstandene, also der wahre Magisterium Bismuthi ist. Man hat sich daher erst klar zu machen, welche Verbindung unter denselben man für das richtige Mittel hält, und dann wird man dazu auch in den Vorschriften dieser beiden Chemiker eine sichere Bereitungsweise finden, ob aber dieselbe nun für die Praxis noch Verbesserungen fähig ist, müssen natürlich weitere Versuche ergeben. Indem ich nun noch darin erinnere, dass nach Becker & Janssen der wahre Magisterium Bismuthi der Formel $\text{BiN}^3 + 3\text{BiH}^3$ entspricht, dass aber einige neuere Pharmacopoen, so viel

mir bekannt, ohne Vorwissen der Aerzte, die Verbindung $\text{BiN}^{\text{III}}_3 + 2\text{BiH}^3$ darzustellen fordern, wollen wir nun sehen, wie Waeber das officinelle Präparat zusammengesetzt ansieht und wie er die Bereitung desselben verbessert zu haben glaubt.

Von seinem Präparat giebt Waeber an, dass es sehr weisse, perlmutter- bis fast silberglänzende, feine und zarte Schuppen bilde, und dass es nach der Formel $2(4\text{BiO}^3 + \text{NO}^5) + (\text{BiO}^3 + \text{NO}^5 + 3\text{H})$ zusammengesetzt sey. — Nach seiner Bereitungsweise und Beschreibung kann es jedoch wohl nur $\text{BiN}^{\text{III}}_3 + 2\text{BiH}^3$ seyn, aber die von Waeber aufgestellte Formel passt dazu eben so wenig, wie zu einer anderen wahrscheinlichen Verbindung.

Die angeblich verbesserte Bereitung besteht nun darin, dass man durch Schmelzen mit Salpeter völlig von Arsenik befreites Wismuth in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht unter den wohlbekanntesten Regeln und zuletzt mit Unterstützung von Wärme auflöst, die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, als sie ohne Trübung verträgt, dann unter Umrühren in ihre 16fache Menge reinen Wassers eingiesst, den entstandenen Niederschlag, nach dem Absetzen und Abgiessen der klaren sauren Lauge, auf ein Filtrum bringt, abtropfen lässt, durchaus nicht auswäscht, sondern mit vielfach zusammengelegten Löschpapier umgeben gelinde auspresst und dann trocknet. Das Papier zu dem Filtrum und zu dem innersten Blatt für das Auspressen muss aus reinem Zellstoff bestehen oder schwedisches Filtrirpapier seyn, weil gewöhnliches Filtrirpapier immer Schwefel enthalten und dadurch der Presskuchen an der Aussenseite eine gelbliche Färbung bekommen soll.

Meiner Ansicht nach liegt in dieser Bereitungsweise nichts anderes Neues, als die Forderung eines schwefelfreien Filtrirpapiers und die Rückkehr zur früheren Bereitung, nachdem man in neuester Zeit zur vermeintlichen Entfernung des Arsens die Bereitung des krystallisirten Salzes empfohlen und in Pharmacopoeen aufgenommen hat. Aber Becker (Jahresb. für 1848 S. 105 und 113 und für 1854 S. 117) hat schon gezeigt, dass in der Herstellung des krystallisirten Salzes kein practischer Vortheil liegt, und dass bei dem Auflösen des Metalls in Salpetersäure ein Erwärmen sehr unzweckmässig ist.

Was Waeber dann noch über die Behandlung des krystallisirten Salzes oder der directen Lösung mit Wasser unter anderen Umständen, namentlich mit Hinzuziehung von Wärme sagt, kann ich als bekannt voraussetzen, aber erwähnen will ich noch, dass er die von dem Präparat abgeschiedene saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron auszufällen vorschlägt, um so nebenbei das ebenfalls als Schminke allgemein in Gebrauch gekommene

Bismuthum carbonicum zu gewinnen, was besonders schön und voluminös, so wie nach der Formel $\text{BiC} + \text{H}$ zusammengesetzt erhalten werden soll, wenn man die saure Flüssigkeit in eine Lösung von *doppelt* kohlen-saurem Natron bis zum nicht völligen Verbrauch

des letzteren eingiesst, den Niederschlag kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, während der Niederschlag durch gewöhnliches *einfach* kohlen-saures Natron viel weniger locker ausfällt und der Formel $\text{Bi}\bar{\text{C}}$ entspricht, also dasselbe Präparat ohne Wasser ist. — Diese Formeln scheinen mir noch nicht ihre Richtigkeit zu haben, obschon beide Producte in ihrer Zusammensetzung gewiss verschieden sind.

Bismuthum aceticum. Nach den früheren Versuchen von Morveau scheidet sich bekanntlich ein nach der Formel $\text{Bi}\bar{\text{A}}^3$ zusammengesetztes *essigsäures Wismuthoxyd* in talkartigen Schuppen ab, wenn man eine concentrirte und erwärmte Lösung von essigsaurem Kali mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd angemessen versetzt und die Mischung erkalten lässt. Eben so ist es bekannt, dass sich Wismuthoxyd in concentrirter Essigsäure auflöst, dass aber die Flüssigkeit sauer bleibt und nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Als nun Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) genöthigt war, essigsäures Wismuthoxyd darzustellen, scheint ihm das Verfahren von Morveau nicht bekannt gewesen zu sein, indem er angibt, dass er dasselbe auf keine andere Weise zu Stande zu bringen im Stande gewesen wäre, als auf dieselbe Weise, wie man valeriansäures Wismuthoxyd bereite. Er habe daher 3 Unzen Bismuthum subnitricum praecipitatum durch Digestion mit 10 Unzen Ammoniakliquor in Oxydhydrat verwandelt, dasselbe nach dem Auswaschen (nicht auch Trocknen?) fein zerrieben und so lange mit Essigsäurehydrat versetzt, bis kein Aufschwellen mehr sichtbar gewesen sei, wozu fast 3 Unzen Essigsäure nöthig gewesen wären. Zuletzt habe er das voluminös gewordene Pulver mit 3 Unzen Alkohol ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

So erhielt er ein sehr lockeres, zartes, blendend weisses und höchst abfärbendes Pulver, welches nach Essigsäure roch und diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam und beim Erwärmen rascher abgab, indem es im gleichen Verhältnisse basischer wurde.

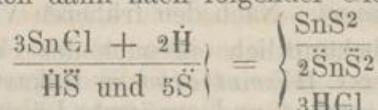
Eine Prüfung auf den Gehalt an Wismuthoxyd, Essigsäure und Wasser hat Waeber damit nicht angegeben, und wahrscheinlich ist es kein neutrales Salz gewesen. Ist aber nun einmal ein so hergestelltes essigsäures Wismuthoxyd angewandt und von Aerzten anerkannt worden, so mag es mit der erwähnten Bereitung sein Bewenden behalten, sonst möge man die Vorschrift von Morveau einmal prüfen, indem sie ein bestimmtes neutrales Salz geben soll. Inzwischen ist dem Ref. eine analoge Bereitung des valeriansauren Wismuthoxyds nicht bekannt, wie sie Waeber für das essigsäure angibt, sondern nur die von Righini (Jahresb. für 1846 S. 92) und die von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 113).

Stannum. Zinn.

Sulfidum stannicum. Das *Zinnsulfid* oder Musivgold kann nach Kletzinsky (Chemisches Centralblatt X, 368) auf nassem

Wege eben so einfach als schön in der folgenden Weise bereitet werden:

Man löst 4 Theile krystallisirtes Zinnchlorür in einer Mischung von 20 Theilen Wasser und 2 Theilen concentrirter Salzsäure oder 1 Theil Schwefelsäure, erhitzt bis zum anfangenden Sieden, sättigt die Flüssigkeit mit schwefliger Säure (wozu ungefähr die Menge erforderlich wird, welche 1 Theil Schwefel zu geben vermag). Das Zinnsulfid bildet sich dann nach folgender Gleichung:



und scheidet sich in dem Maasse seiner Bildung ab. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet ist es ein neapelgelbes Pulver, und erhitzt man dieses nun vorsichtig in einem geeigneten Glaskolben unter Ausschluss der Luft bis zu der Temperatur, in welcher es sich sublimirt, aber noch nicht in schwarzes SnS und in S spaltet, so erhält man es in grossen und so feurig goldglänzenden Schuppen, wie nach keiner anderen bekannten Methode.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Destilliren freie Salzsäure und als Rückstand schwefelsaures Zinnoxid.

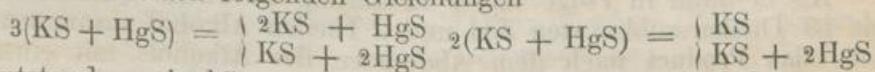
Hydrargyrum. Quecksilber.

Hydrargyrum nitricum oxydulatum. Der in einer Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bekanntlich durch Platinchlorid entstehende reichliche Niederschlag ist von Commaile (Compt. rend. LXIII, 553) untersucht worden und hat er sich nach der Formel $\text{PtCl} + \text{HgCl} + 2\text{Hg} + 5\text{H}$ zusammengesetzt herausgestellt. Derselbe ist beim ersten Erscheinen blassgelb, wird aber rasch kastanienbraun. Setzt man die Lösung zu dem Platinchlorid und filtrirt wiederholt, so sieht man diese partiellen Fällungen der Reihe nach sich immer langsamer braun färben, so dass sie zuletzt hellgelb sind und sich auch so gefärbt fast vollständig erhalten. Durch Kali und Natron werden diese Niederschläge rasch schwarz. Versetzt man das Platinchlorid heiss mit der Quecksilberoxydullösung, so scheidet sich metallisches Platin aus, und bleibt dieses auch ungelöst, wenn man jenen in der Kälte gemachten gelben Niederschlag mit Salzsäure behandelt. Kochende Salpetersäure löst sowohl den gelben als auch schon braun gewordenen Niederschlag langsam auf. Beim Erhitzen verwandelt sich der gelbe Niederschlag unter Ausgabe von Wasser in metallisches Platin und in ein weisses, stellenweise röthliches Sublimat. In den vorhin erwähnten partiellen Fällungen nimmt der Gehalt an Quecksilber allmählig ab, dagegen der von Platin entsprechend zu.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Bekanntlich erhält man bei der Bereitung des *Zinnobers* nach Kirchhoff's Methode auf nassem Wege durch Behandeln von Quecksilber und Schwefel mit

Kalilauge eine Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren von dem entstandenen Zinnober beim Verdunsten zuerst unterschwefligsaures Kali in Krystallen gibt, und darauf eine aus farblosen und seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, die nach Brunner's Analyse ein nach der Formel $\text{KS} + \text{HgS} + 5\text{H}$ zusammengesetztes Schwefelsalz betrifft.

Schneider (Poggend. Annal. CXXVII, 488) hat nun gezeigt, dass sich dasselbe Schwefelsalz auch bildet, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium behandelt und dann in gelinder Wärme verdunstet. Derselbe hat ferner bestätigt, dass dieses Schwefelsalz sehr leicht und unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber durch Wasser, ja schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzbar ist, und dass es sich unter concentrirter Kalilauge lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, dass es sich aber auch unter dieser, wiewohl sehr langsam und erst nach Jahren, wenn man das Präparat damit übergossen luftdicht verwahrt, allmählig in der Weise zersetzt, dass sich dem farblosen Schwefelsalz hell olivengrüne und perlmutterglänzende Krystallblättchen in immer grösserer Menge beigemengen, und diese Krystallblättchen hat Schneider nach der Formel $\text{KS} + 2\text{HgS}$ zusammengesetzt gefunden, so dass sie nach einer der beiden folgenden Gleichungen



entstanden sein können, worüber Schneider noch nicht zu entscheiden wagt. Auch dieses, nach dem Sammeln und Auspressen dünne und mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blättchen bildende Schwefelsalz theilt sich mit Wasser sogleich in eine Lösung von Schwefelkalium und in sich abscheidendes schwarzes Schwefelquecksilber. In Betreff anderweitiger Eigenschaften verweise ich auf die Abhandlung.

Chloretum hydrargyrum. Ueber das Quecksilberchlorür hat ein Apotheker N. (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 317) einige Ansichten vorgelegt, welche gar nicht mehr in dem Sprechsaale der pharmaceutischen Literatur aufgetischt werden sollten, und daher auch gleich von der Redaction jener Zeitschrift die nöthigen Zurechtweisungen erfahren haben. Nachdem er nämlich vorgetragen, wie das auf nassem Wege (durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salmiak, Kochsalz etc.) bereitete Quecksilberchlorür rein weiss und durch Auswaschen auch sonst leicht rein zu erhalten sey, während das nach allen gesetzlichen Vorschriften durch Sublimiren von Quecksilberchlorid mit Quecksilber hergestellte Quecksilberchlorür schmutzig gelblich wäre und häufig noch Quecksilberchlorid enthalte, räth er seinen Collegen, wie er selbst, das auf nassem Wege dargestellte Präparat in ihre Officinen einzuführen, um so nette weisse Pulver etc. damit dispensiren zu können.

N. hat selbst gefunden, dass ein auf nassem Wege bereitetes Quecksilberchlorür am Lichte nicht schwarz wird, und hätte er

sich schon daraus selbst sagen sollen, dass das auf dem gesetzlichen Wege bereitete Präparat eine andere Bedeutung habe, als das auf nassem Wege hergestellte, gegen welches, gleichwie auch gegen jedes in anderer, als in der von alten Zeiten her eingeführten Art bereitete Chlorür intelligente Aerzte, der Ansicht von N. entgegen, sicher protestiren werden (vergl. auch Jahresb. für 1854 S. 120).

Jodetum hydrargyrosum. Bei der bekannten Reinigung des *Quecksilberjodürs* von Quecksilberjodid mit Alkohol (Jahresb. für 1846 S. 94) hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 382) die Erfahrung gemacht, dass der Alkohol fortwährend Quecksilberjodid aufnimmt, das Quecksilberjodür also auch zersetzt wird: in Jodid, was sich auflöst und in metallisches Quecksilber, wodurch das Jodür nach einer gewissen Fortsetzung des Waschens mit Alkohol eine graue Farbe bekommt.

Als er darauf die Bereitung des Jodürs durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorür und Jodkalium zu gleichen Atomen unter Zusammenreiben mit Wasser versuchte, konnte er keine vollständige Zersetzung des Quecksilberchlorürs erzielen, wohl aber, wenn er für jedes Atom Quecksilberchlorür 2 Atome Jodkalium in Anwendung brachte.

Als er dann in Folge dieser Erfahrung 16 Theile Quecksilber mit 10 Theilen sublimirten Jod und 2 Theilen Alkohol zusammenrieb, das Product nach dem Abdunsten des Alkohols mit einer Lösung von 2 Theilen Jodkalium in 6 Theilen Wasser und darauf mit reinem Wasser völlig auswusch und nun bei $+ 20^{\circ}$ trocknete, bekam er 24 Theile schön gelbgrünes Quecksilberjodür, welches keine Spur von sowohl Quecksilberjodid als auch von Jodkalium enthielt. Die zum Waschen angewandte Jodkaliumlösung enthielt dagegen Quecksilberjodid aufgelöst.

Frederking hat dieses Verfahren weder besonders empfohlen noch als vorthellhaft erklärt, die Beurtheilung also jedem Practiker überlassen. Zweckmässiger, wie das Waschen mit Alkohol, ist sie, wie leicht einzusehen, jedenfalls, und vorthellhaft wird sie aber wohl nur dann seyn, wenn man jedesmal das Jodkalium wieder für neue Anwendungen fähig macht, z. B. wenn man daraus das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt, exact mit Kali sättigt und verdunstet.

Argentum. Silber.

Argentum purum. Wegen der Reduction des Chlorsilbers gibt Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 71) an, dass wenn Mohr in seinem Commentar zur Preuss. Pharmacopoe die Methode des Schmelzens mit kohlensaurem Natron wegen gewisser Uebelstände der Reduction durch Zink auch nachsetze (wie solches übrigens schon häufig genug von Anderen geschehen ist), ihm aus seiner Praxis doch Fälle erinnernlich seien, wo eine Reduction durch

Schmelzen mit kohlen saurem Natron von Werth gewesen wäre, allerdings unter Beihülfe von Borax. Durch den Borax soll nämlich das Aufspritzen und Versplittern von kleinen Metallkügelchen an den Seitenwänden des Tiegels ganz umgangen werden, wenn man der Mischung von Chlorsilber und kohlen saurem Natron etwas Borax zusetzt, das Gemenge in ein, am besten etwas bauchiges Medicinglas schüttet, dieses in einem hessischen Tiegel mit Sand umgibt und nun bis zur Reduction und zum Zusammenfließen des reducirten Silbers feuert. Wahrscheinlich tragen hier aber auch die glatten Wände des Glases das Wesentlichste für das Zusammenfließen der zerstreuten Metallkügelchen zum Regulus etwas bei.

Bewirkt man die Reduction des Chlorsilbers durch Zink, so rath Hirschberg ein vollständiges Auswaschen des schwammig reducirten Silbers an, weil man damit sonst einen schwefelgelben Höllenstein bekomme.

Endlich erinnert Hirschberg an die sehr einfache Reductionsmethode, nach welcher man das zu einem platten Kuchen zusammengeschnitzene Chlorsilber unter öfterem Befeuchten mit Wasser auf einer Eisenplatte liegen lässt, bis es völlig zu einem Silberschwamm reducirt worden ist, den man nur noch mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auszuwaschen braucht.

Um das Silber aus photographischen Rückständen eben so einfach als billig zu gewinnen, gibt Monkhofen (Polyt. Centralblatt S. 471) die folgenden Verfahrungsweisen an:

Aus *alten Büdern*: Dieselben werden filtrirt und mit Ammoniakliquor bis zur Wiederlösung des dadurch zuerst entstehenden Niederschlags versetzt. Nun leitet man schweflige Säure hinein oder setzt statt derselben unterschwefligsaures Ammoniak dazu und erwärmt eine Stunde lang, worauf man alles Silber metallisch und völlig rein abgeschieden findet, um es jetzt nur noch abzufiltriren, abzuwaschen etc.

Aus *Waschwassern*: Man fällt daraus das Silber mit einer Kupferplatte, löst es dann in Salpetersäure auf und behandelt die Lösung eben so wie vorhin, mit Ammoniakliquor etc.

Aus *Papieren*: Dieselben werden eingäschert, die Asche mit Salpetersäure ausgezogen und die Lösung mit einer Kupferplatte etc. wie vorhin behandelt.

Aus *Chlorsilber*: Dasselbe kann sofort mit Ammoniakliquor behandelt und die Lösung, wie oben, mit unterschwefligsaurem Ammoniak erwärmt werden.

Die Fällung mit dem unterschwefligsauren Ammoniak liefert, wenn es nicht alt und verdorben ist, kalt in 24 und warm in $\frac{1}{2}$ Stunde chemisch reines Silber. — Sollte man davon nicht auch bei dem Reduciren des Chlorsilbers in Apotheken eine vortheilhafte Anwendung machen können?

Argentum nitricum fusum. Ein Höllenstein, der von Landerer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 206) aus Frankreich bezogen worden war, zeigte sich im Aeusseren so glänzend schwarz,

dass er ihn genauer prüfte, wobei es sich herausstellte, dass er mit einer Schicht von Schwefelsilber überzogen war, wahrscheinlich in der Weise, dass man die fertigen Stangen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas eine gewisse Zeitlang hatte verweilen lassen. Diese Behandlung ist allerdings ungebührlich, aber wenn Landerer die Chirurgen beschuldigt, dass dieselben ohne vernünftige Gründe einen stark geschmolzenen und dabei bekanntlich durch Silberoxyd gefärbten Höllenstein verlangten, so ist dieses nicht richtig, indem wir schon lange wissen, dass ein weisser Höllenstein viel mürber und zerbrechlicher ist, als der gefärbte, und dass sie diesen letzteren deshalb vorziehen (Jahresber. für 1855 S. 106), vielleicht aber wohl ohne den chemischen Grund davon zu wissen.

Landerer hat ferner ein von einem Photographen aus Frankreich bezogenes salpetersaures Silberoxyd (krystallisirtes?) untersucht und darin, ausser etwas Kali, 18 Proc. Zinkoxyd gefunden, was er mit Fug für eine Verfälschung erklärt, indem eine solche Menge davon nicht hineinkommen könne, wenn man das Silber dazu durch Zink aus Chlorsilber in einer auch ungeschickten Weise reducirt hätte (Jahresb. für 1857 S. 118 und für 1858 S. 131).

Eine schon früher vorgekommene Verfälschung des Höllensteins, nämlich mit salpetersaurem Kali, scheint auf's Neue wieder aufzutreten, indem Andrae (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 140) angibt, dass ihm ein aus dem französischen Handel bezogener Höllenstein einen Gehalt von 9,97, also nahezu 10 Proc. Salpeter herausgestellt habe. Dieser Höllenstein zeigte sich schon durch sein äusseres Ansehen und seine schwere Zerbrechbarkeit verdächtig. Derselbe war nämlich im Ansehen glanzlos und dem Porcellanbisquit ähnlich.

Die Prüfung geschah auf die Weise, dass er den Höllenstein in seinem gleichen Gewicht Wasser löste und die Lösung mit der 4 bis 6fachen Volummenge Alkohol von 0,852 versetzte und den dadurch sich dann ausscheidenden Salpeter wog. Besser prüft man aber wohl durch Ausfällung des Silbers mit Salzsäure und Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit, und wahrscheinlich würde sich der Gehalt an Salpeter dadurch noch etwas grösser herausgestellt haben, weil der Salpeter doch nicht ganz unlöslich in Alkohol ist.

Argentum nitricum crystallisatum. Commaille (Compt. rend. LXIII. 553) hat den reichlichen Niederschlag untersucht, welchen salpetersaures Silberoxyd in einer Lösung von Platinchlorid hervorbringt und gefunden, dass er eine Verbindung von Chlorsilber und Platinchlorür = $\text{AgCl} + 2\text{PtCl}$ ist. Dieser Niederschlag ist gelb gefärbt (die darüber stehende ebenfalls gelbliche Flüssigkeit entfärbt sich nach längerem Stehen oder gleich beim Erhitzen völlig) schwärzt sich nicht im Sonnenlichte, wird aber im zerstreuten Lichte langsam grau. Ammoniak zieht daraus Chlorsilber aus und lässt Platinchlorür zurück. Salzsäure regenerirt damit wieder eine Lösung von Platinchlorid unter Abscheidung von Chlorsilber.

Aurum. Gold.

Aurum metallicum. Zum Auflösen des *Goldes* hat Nicklés (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 340 und IV, 187) verschiedene neue Lösungsmittel gefunden.

Als solche sind hier zunächst Lösungen von *Superchloriden* und *Superbromiden* in Aether zu erwähnen, namentlich von Mangansuperchlorid und Mangansuperbromid, und es ist leicht einzusehen, dass sich diese dabei zu einem in Aether unlöslichen Chlorür oder Bromür reduciren und sich als solche ausscheiden, während Goldchlorid oder Goldbromid mit den ihnen eigenthümlichen Farben gelöst bleiben. Lösungen von Eisenchlorid und Eisenbromid wirken jedoch nicht auf Gold.

Wie schon bekannt, so wirkt Jod unter gewöhnlichen Umständen, wie auch Nicklés gefunden hat, nicht auf Gold ein, wirken aber Druck oder eine höhere Temperatur oder Sonnenlicht mit, so bildet sich nach seinen Versuchen Jodgold. Ebenso bildet sich eine Lösung von Jodgold oder Bromgold, wenn man das Gold mit einer Lösung von Eisenjodid oder Eisenbromid in Aether behandelt. Jodwasserstoffsäure löst Gold auf, wenn man ein Superoxyd oder Aether hinzubringt. Bromwasserstoffsäure wirkt unter diesen Umständen nicht auf Gold.

Nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) löst Salzsäure das Gold auf, wenn man Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, und die dann entstehende Lösung enthält nur Goldchlorür.

Aurum oxydatum. In der Meinung, dass die Menge von Wasser, welche das Goldoxyd = Au zu einem Hydrat binden kann, in Gestalt dessen dasselbe bekanntlich früher auch wohl als Arzneimittel angewandt worden ist, noch nicht bestimmt worden sei, hat Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XV, 21) diese Lücke auszufüllen gesucht.

Er bereitete das Hydrat auf die Weise, dass er eine verdünnte Lösung von Gold in Königswasser mit überschüssiger *Magnesia usta* $\frac{1}{2}$ Stunde lang gelinde digerirte, den aus Goldoxydhydrat und der überschüssigen *Magnesia* gemengten Niederschlag abfiltrirte, völlig auswusch, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von *Magnesia* befreite, wieder auswusch und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen liess.

Das so erhaltene Goldoxydhydrat zeigte sich nach der Formel AuH^3 zusammengesetzt.

Ich habe hier die sonst wohl bekannte Bereitung des Goldoxydhydrats speciell angegeben, weil Figuier (Jahresbericht für 1845 S. 144 und für 1847 S. 164) das Goldoxydhydrat in anderer Weise bereitet und theils = AuH^8 und theils = AuH^{10} befunden hat, so dass es daher wohl möglich wäre, dass das Goldoxyd je nach der Bereitung ungleich viel Wasser chemisch bindet, wiewohl Figuier's Formeln gerade kein wahrscheinliches Ansehen haben.

Die Magnesia scheidet übrigens nicht alles Gold ab, so dass man, wenn das ungefällte Gold nicht verloren gehen soll, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und das Gold darauf mit Eisenvitriol metallisch ausfällen muss. Auch wäre es nach dem, was ich im vorigen Jahresberichte über das Verhalten des fein zertheilten Goldes gegen Salpetersäure angeführt habe, wohl möglich, dass die mit Salpetersäure bewirkte Lösung der Magnesia auch ein wenig Gold aufgenommen haben könnte, so dass man sie ebenfalls nicht ungeprüft und eventuell nicht unausbeutet beseitigen sollte.

D. Pharmacie organischer Körper.

I. Allgemeine Verhältnisse.

In der *Jodwasserstoffsäure* hat Mills (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. II, 153 und III, 319) ein eben so einfaches als vortreffliches Mittel entdeckt, um die sogenannten

Nitroverbindungen zu ihren ursprünglichen Materialien, z. B. *Nitroglycerin* zu Glycerin, *Knallmannit* zu Mannit etc. zu reduciren. Für die officinellen Körper der Art werde ich diese Reduction, so weit sie bei denselben bereits wirklich mit der Jodwasserstoffsäure ausgeführt worden ist, specieller vorlegen. Bemerken will ich hier nur noch im Allgemeinen, dass man die Nitroverbindungen für die Reduction mit einer Jodwasserstoffsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht mehr oder weniger und höchstens auf $+100^{\circ}$ zu erhitzen hat, dass sich dabei die Jodwasserstoffsäure spaltet in Jod, was sich ausscheidet, und in Wasserstoff, der sich mit der Säurestufe des Stickstoffs in den Nitroverbindungen umsetzt einerseits zu Wasser, was theils in einer hinreichenden Anzahl von Atomen zur Regeneration der ursprünglichen Materialien eintritt und theils ausgeschieden wird, und andererseits entweder zu Stickoxyd oder zu Ammoniak, und will es dabei so ganz den Anschein gewinnen, dass \ddot{N} in den Nitroverbindungen existirt, bei denen der Wasserstoff ausser Wasser nur Stickoxyd = \ddot{N} erzeugt, aber \ddot{N} oder \ddot{N} in denen, bei welchen der Wasserstoff ausser Wasser das Ammoniak = NH^3 hervorbringt; denn dass nicht alle Nitroverbindungen, wie man meistens annimmt, \ddot{N} oder \ddot{N} einschliessen, sondern offenbar auch \ddot{N} , dafür spricht wohl schon ganz entscheidend das von Guignet (Jahresb. für 1864 S. 197) gefundene Verhalten der Schiesswolle = $C^{12}H^{14}O^7 + 3\ddot{N}$ gegen Ammoniak, welches damit viel salpetersaures Ammoniak erzeugt, was doch nicht stattfinden könnte, wenn N oder \ddot{N} darin enthalten wäre.

Ob eine Nitroverbindung \ddot{N} oder \ddot{N} und \ddot{N} enthält, würde man also aus den Zersetzungsproducten derselben mit Jodwasserstoff vielleicht sicher erfahren können.