

bringt ihn mit her, bei der Scheidung des Platins, erhaltenen Palladiumlösung und, wenn es nöthig ist, mit mehr Salpetersäure in Berührung, wodurch Palladium und Kupfer gelöst werden. Diese scheidet man dadurch, daß man die Flüssigkeit neutralisirt und mit ameisen-saurem Kali und etwas Essigsäure so lange kocht, als noch ein Aufbrausen entsteht; hierbei scheidet sich Palladium ab und Kupfer bleibt gelöst; dieses wird durch Kali in der Wärme niedergeschlagen.

Das in Salpetersäure Unlösliche besteht aus Iridium und Rhodium, welche durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali u. s. w., wie es von Berzelius angegeben worden ist, getrennt werden. Das Iridium, welches zurückbleibt, kann noch mit verdünntem Königswasser auf einen Hinterhalt von Platin untersucht werden.

Der Eisengehalt wird entweder aus dem Verlust berechnet, oder man vermischt die zinkhaltige, aber neutrale Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt und schüttelt das Gemische fleißig in der Kälte eine Stunde lang; der barythaltige Niederschlag von Eisenoryd wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und letzteres durch Ammoniak niedergeschlagen.

Zweiter Abschnitt.

Von den Verbindungen des Sauerstoffes mit den einfachen Stoffen: Dryde.

Erste Abtheilung.

Von den Dryden der nicht metallischen Stoffe.

1) Indifferente Dryde.

A q u a.

Oxydum Hydrogenii, Hydrogenium oxydatum; Wasser, Wasserstofforyd: pharm. Benenn. Aqua destillata s. destillata simplex s. stilatitia. Destillirtes Wasser. Pharm. bavar., Hass. bo-russ., sles. hols., hass., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Geschichte. Das Wasser wurde von den alten Naturforschern als eines der vier Elemente, von dem die Entstehung aller irdischen Materie abgeleitet wurde, betrachtet und diese Ansicht nicht allein im Anfang des 17. Jahrhunderts durch das Resultat eines merkwürdigen, von van Helmont ausgeführten Versuches unterstützt, sondern auch so lange aufrecht erhalten, bis die Entdeckung der Gasarten und die mit denselben von Cavendish im Jahr 1781 angestellten und von Lavoisier und vielen

andern Naturforschern wiederholten und bestätigten Versuche darthaten, daß das Wasser aus zwei gasförmigen Stoffe, dem Wasserstoff und Sauerstoff, zusammengesetzt sei.

Vorkommen. Das Wasser findet sich auf der Erde in drei verschiedenen Formen, nämlich fest als Eis an den Polen und zuweilen in den höheren Luftregionen als Cirrusgewölke, tropfbarflüssig als Wasser und elastischflüssig als Dunst und Dampf in der Luft; auch findet es sich fest in vielen Salzen als Krystallwasser, tropfbarflüssig in allen organischen Körpern und dunstförmig in jeder mit Wasser in Berührung stehender Gasart. Da das Wasser aber das Lösungsmittel sehr vieler Substanzen ist, mit welchen es sowohl bei seinem Durchfluß in der Erde, als auch in der Luft in Berührung kommt, so ist es ohne weitere Reinigung weder für alle pharmaceutische noch chemische Zwecke tauglich. In dieser Beziehung theilt man das auf der Erde vorkommende Wasser 1) in gemeines oder süßes Wasser, wohin das Regenwasser, das Quell- und Flußwasser, das Brunnenwasser, das Wasser der Landseen und Teiche gehören; 2) in Meerwasser und 3) in Mineralwasser.

Das Regenwasser, *Aqua pluvialis*, ist das reinste in der Natur vorkommende Wasser, da es durch die Verdichtung der von der Erde entwickelten Wasserdünste entstanden ist, und enthält nur höchst geringe Mengen von denjenigen Stoffen, welche in der Luft selbst aufgelöst oder schwimmend enthalten waren, nämlich atmosphärische Luft, Kohlensäure und zuweilen Spuren von salpetersaurem Ammoniak und salzsaurem Kalk. In den Meeresküsten enthält es nach stattgefundenen Stürmen auch die durch diese aus dem Meerwasser in die Höhe gerissenen salzigen Theile. Für die pharmaceutischen und chemischen Zwecke sammelt man das Regenwasser bei ruhigem Wetter einige Zeit nach dem Anfang des Regens, da die ersten Theile des Regenwassers, besonders in der Nähe großer Städte, die meisten in der Luft enthaltenen fremdartigen Theile gelöst enthalten und auch erst die auf den Dächern und in den Wasserrinnen befindlichen Verunreinigungen abspülen. Noch reiner ist das Schneewasser, *Aqua nivosa*, welches man von auf großen reinen Schneeflächen befindlichen Schnee durch Aufthauen in reinen Gefäßen erhält.

Das Quellwasser, *Aqua fontana*, ist Regen- oder Schneewasser, welches sich nach und nach beim Durchsickern in der Erde an den niedrigen Stellen abhängender, vom Wasser undurchbringlichen Erdschichten sammelt und zu Tage kommt, und enthält außer den in jenen vorhandenen Stoffen immer etwas von den auflösllichen Substanzen, mit welchem es beim Durchsickern der Erde in Berührung kommt; das aus Sand- oder Granitgebirge hervorkommende Wasser enthält meist nur Spuren von Kieselerde und noch geringere Mengen von Chlorcalcium, während das aus secundärem oder tertiärem Gebirge hervorkommende Wasser immer mehr oder minder große Mengen von kohlensaurem Kalk, Gyps, Bittersalz u. s. w. enthält. In Beziehung auf sein Verhalten gegen Seifenlösung theilt man das Quellwasser auch in weiches und hartes Wasser; ersteres nämlich verursacht gar keine oder nur höchst geringe Gerinnung beim Eintröpfeln der Seifenlösung, während letzteres eine mehr oder minder große Gerinnung (Bildung von unlöslichem fettsauren erdigen Alkali) verursacht und auch in den Haushaltungen nicht zum Kochen der Hülsenfrüchte benutzt werden kann, indem dieselben darin nicht weich kochen.

Das Flußwasser, *Aqua fluvialis*, ist eine Sammlung von Quell- und Regenwasser, in den meisten Fällen aber nicht so sehr mit andern Stoffen beladen, wie das Quellwasser.

Das Brunnenwasser, *Aqua putealis s. communis*, ist dasjenige Wasser, welches man durch Graben tiefer Gruben erhält, aus denen es durch Pumpen oder Schöpfen zu Tage gebracht wird; es ist Quellwasser, welches jedoch während seines längeren Verweilens an demselben Orte noch mehrere fremdartige Stoffe, wie Gyps oder kohlensauren Kalk aufgenommen hat und fast immer hartes Wasser ist.

Das Wasser der Teiche und Landseen, *Aqua piscialis et lacunaria*, ist eine Sammlung von Regen-, Quell- und Flußwasser, weßhalb es dieselben Stoffe enthält, aber weniger durchsichtig als das Flußwasser ist, da es gewöhnlich durch die Ueberreste der in ihm verwesenden und verwesten organischen Körper verunreinigt wird; das Sumpfwasser, *Aqua palustris*, ist noch unreiner, da es ganz stehend und mit verwesenden und verwesten Körpern verunreinigt ist; noch unbrauchbarer und unreiner ist das Moorwasser, *Aqua uliginosa*, welches außer den gewöhnlichen Bestandtheilen des Quellwassers, auch Humusäure enthält, und mitunter nach Schwefelwasserstoff riecht, wo es dann zu den Mineralwassern gehört.

Das Meerwasser, *Aqua marina*, enthält Chlornatrium, Chlormagnium, Chlorkalium, Brommagnium und andere salzige Theile und schmeckt unangenehm bitter und salzig, weßhalb es auch salziges Wasser im Gegensatz zu den vorhergenannten Wässern heißt. Durch eigenthümliche lokale Verhältnisse bedingt, dient das Meerwasser auch als Bad, wie z. B. die Seebäder an der Küste der Nord- und Ostsee zu medicinischen Zwecken benutzt werden.

Mineralwasser, *Aqua mineralis*, wird dasjenige Quellwasser genannt, welches sich durch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack oder andere Eigenschaften, die es zu den gewöhnlichen Zwecken unbrauchbar macht, von dem gewöhnlichen Quellwasser unterscheidet; sind diese Quellen noch mit Heilkräften begabt, die sie theils innerlich, theils äußerlich zur Heilung verschiedener Krankheiten tauglich machen, so heißen sie Gesundbrunnen oder Heilquellen, *Aquae*, von denen mehrere schon seit den frühesten Zeiten gebraucht werden, wie z. B. die Bäder zu Aachen in der Rheinprovinz schon den Römern vor mehr als 1800 Jahren bekannt waren und von ihnen benutzt wurden. Ein Weiteres über Mineralwasser siehe im Anhang S. 110.

Darstellung des reinen Wassers. Wie aus dem vorher erwähnten hervorgeht, ist kein Wasser, wie es die Natur darbietet, als rein zu betrachten, weßhalb fast alles Wasser, welches zu pharmaceutischen oder chemischen Zwecken benutzt wird, gereinigt werden muß, indem man es in passenden Gefäßen durch Kochen in Dampf, und diesen durch Abkühlung wieder in flüssiges Wasser verwandelt, wobei die nicht flüchtigen Substanzen zurückbleiben. Hat man nur solches Wasser zur Hand, welches reich an Kohlensäure ist, so wird es zuvor, um diese zu binden, mit Kalkwasser vermischt; enthält aber das zu reinigende Wasser Infusions- thierchen oder ist es übelriechend, so wird es mit einer kleinen Menge

schwefelsaurem Eisenoxyd und etwas gepulverter gut ausgeglühter Holzkohle vermischt und dann durch einen Spitzbeutel filtrirt. Das so vorläufig gereinigte oder ein sonst untadelhaftes Wasser gibt man in eine gehörig gereinigte kupferne Destillirblase, welche davon nicht weiter als $\frac{3}{4}$ angefüllt sein darf, setzt dann auf die Blase den Helm von reinem Zinn, verbindet den Hals desselben mit dem Kühlapparat, dessen von dem Wasserdampf zu berührenden Theile ebenfalls von Zinn sein müssen, bringt dann das Wasser zum Kochen und erhält es hierin bei so starkem Feuer, daß das abdestillirende Wasser nur wie ein dünner Faden aus dem Ausgangsrohr des Kühlapparates in die gehörig gereinigte Vorlage von Steinzeug abfließt; die ersten Antheile des Destillates (ungefähr $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{16}$) werden beseitigt, da sie nicht allein die Kohlensäure und atmosphärische Luft des Wassers enthalten, sondern auch mit den im Helm und Kühlrohr etwa befindlichen staubigen Theilen verunreinigt sind und die Destillation wird dann unterbrochen, wenn ungefähr $\frac{3}{4}$ der ganzen Wassermenge überdestillirt sind, weil bei fortgesetzter Destillation die in dem Wasser vorhanden sein könnenden organischen Stoffe sich an die Wände des Kessels festsetzen und verkohlt werden, wodurch das Destillat verunreinigt werden würde. — Man hat auch vorgeschlagen, das Wasser aus gläsernen Retorten in gläserne Vorlagen überzudestilliren, aber das heiße Wasser und die Wasserdämpfe lösen aus dem Glase Alkali auf und führen dieses in das Destillat über; ein silberner Destillirapparat ist jedoch viel zweckmäßiger und besser als einer von Kupfer und Zinn. — Das destillirte Wasser wird in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Ort aufbewahrt. — Jetzt gewinnt man das destillirte Wasser in den Laboratorien derjenigen Apotheken, welche mit einem Dampfkochapparat (s. Bd. 1. S. 60.) versehen sind, als Nebenprodukt.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist in kleinen Mengen farblos, in großen Massen aber schwach bläulich, geruch- und geschmacklos und beinahe 800mal schwerer als die atmosphärische Luft, denn 1 rheinl. Duodecimalkubikzoll wiegt in seiner größten Dichtigkeit — bei $+4,5^{\circ}\text{C}$. — nahe 280 Gr. N. M. S. Bei 0°C ., mitunter aber auch, z. B. in glatten Gefäßen und bei ruhigem Stand, erst bei -10°C . wird das Wasser fest oder zu Eis (oder Schnee), wobei es in Tafeln, sechsseitigen Säulen oder sternförmig krystallisirt und verliert dabei so sehr an spec. Gewicht, daß sich das des Eises zu dem des Wassers wie 92:100 verhält; durch diese Abnahme des spec. Gewichtes erklärt sich auch die große Ausdehnung des Wassers bei seiner Umwandlung in Eis, welche so stark ist, daß die stärksten Gefäße z. B. Kanonenläufe u. s. w. zersprengt werden können. Zum Aufstauen des Eises ist eine große Menge Wärme erforderlich und die Temperatur des Wassers, welches durch Schmelzen des Eises entstanden ist, bleibt solange bei 0°C ., als noch Eisstücke vorhanden sind, selbst wenn auch die umgebende Luft eine höhere Temperatur hat (zum Schmelzen des Eises ist nämlich so viel Wärme nothwendig, als erforderlich ist, um 1 Pfund Wasser von 0°C . bis zu $+75^{\circ}\text{C}$. zu erwärmen oder 1 Pfund E. und $\frac{3}{4}$ Pfund Wasser von $+100^{\circ}\text{C}$. geben eine Flüssigkeit, welche im ersten Moment nach dem Schmelzen des Eises nur 0°C . zeigt). Das Wasser kocht unter einem Druck von 28" par. Barometerst. bei $+100^{\circ}\text{C}$. und verwandelt sich dabei in ein farbloses Gas, welches nicht allein nahe

ben 1700fachen Raum des Wassers einnimmt, sondern auch fünfmal mehr gebundene Wärme enthält, als nothwendig ist, eine gleiche Gewichtsmenge Wasser von 0°C. bis +100°C. zu erhitzen, weshalb man auch mit 1 Pfund in Gas verwandeltes Wasser 5 Pfund eiskaltes Wasser bis zum Sieden erhitzen kann, und diese Eigenschaft zur sog. Dampfcochung benutzt. Im luftleeren Raum kocht das Wasser bei jeder Temperatur über 0°, wenn der wasserfreie Raum kälter als das Wasser ist oder durch Entfernung des in ihm enthaltenen Wasserdunstes leer gemacht wird, denn das Wasser hat eine große Neigung sich in Dunst zu verwandeln, nicht nur im luftleeren, sondern auch in einem mit Luft erfüllten Raume, oder an der Luft selbst, so daß sich stets an seiner Oberfläche eine Atmosphäre von Wassergas bildet, die, wenn sie entfernt wird, sich fast augenblicklich wieder ersetzt; hierdurch ist nicht allein das allmähliche Verschwinden, sondern auch die niedrigere Temperatur des an der Luft stehenden Wassers erklärbar, indem die Luft fortwährend in Bewegung ist und immer neue Schichten Wassergas gebildet werden, dieses aber zu seiner Bildung dem Wasser Wärme entzieht. Man benutzt die erste Eigenschaft, nämlich das Kochen des Wassers im luftleeren Raume, und die dadurch bedingte Verdunstung in der pharmaceutischen Praxis seltner, als in der rein chemischen, wo man durch Wärme zersetzbare, aber Wasser enthaltende oder in diesem aufgelöste Substanzen unter der Glocke der Luftpumpe und sehr häufig unter Mitwirkung der Schwefelsäure u. s. w. (s. Bd. 1. S. 148.) wasserfrei macht; häufiger benutzt man die letztere Eigenschaft, nämlich durch Hinstellen von Lösungen in flachen Gefäßen (im Großen, z. B. bei Salinen, durch sehr vielfache Vertheilung der Flüssigkeit auf dem Gradirwerk) an freie, bewegte Luft das Wasser zu verdampfen. Selbst unter dem Gefrierpunkt ist das Wasser noch verdampfbar, woher es kommt, daß im Winter oft größere Stücken freiliegenden Eises nach und nach verschwinden, ohne daß die Temperatur den Thaupunkt überstiegen hat. Die Größe der Kraft oder Neigung, mit welcher das Wasser verdunstet, nennt man die Spannung, Tension oder Expansivkraft des Wasserdampfes, welche nach den von Kamg durch Berechnung corrigirter Resultaten Dalton's bei einer Temperatur von

- 10°C	gleich ist dem Druck einer Quecksilbersäule	1,059	par. Linien.
- 5°	"	1,486	"
0°	"	2,073	"
+ 5°	"	2,877	"
+ 10°	"	3,963	"
+ 15°	"	5,425	"
+ 20°	"	7,383	"
+ 25°	"	9,961	"
+ 30°	"	12,338	"
+ 35°	"	17,703	"
+ 40°	"	23,161	"
+ 45°	"	30,540	"
+ 50°	"	39,409	"
+ 60°	"	64,403	"
+ 70°	"	101,81	"
+ 80°	"	155,91	"
+ 90°	"	231,88	"
+ 100°	"	336,00	"

beträgt, woraus man nicht allein erfieht, daß mit der Zunahme der Temperatur die Tension des Wassers steigt und im Sommer die Verdunstung weit stärker ist, als im Winter, sondern auch alle Lustarten, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, in ihrem Volumen vergrößert werden. Der Wasserdampf ist, auf die Temperatur 0°C . und 28" var. Barometerstand reducirt, 9mal schwerer als das Wasserstoffgas und sein spec. Gewicht ist, die atmosphärische Luft = 1 gesetzt, = 0,62; er verdichtet sich, wenn er mit kalten Körpern oder kalter Luft in Berührung kommt, indem er seine latente Wärme an diese abtritt, zu Dampfbläschen und diese bei noch mehr Abkühlung zu Tropfen; auch sehr starker Druck, viele starre und besonders poröse Körper verdichten ihn mechanisch, verschiedene Salze und Flüssigkeiten mechanisch-chemisch und mehrere saure und basische Dryde, Chloride u. s. w. chemisch, in welchem Falle immer Wärme entwickelt wird.

Gegen die Gasarten verhält sich das Wasser wie eine poröse Materie, indem es sie alle absorbiert, aber nicht in gleicher Menge, so daß z. B. Sauerstoffgas nur wenig, Kohlensäuregas mehr und Ammoniak in sehr großer Menge vom Wasser verschluckt wird. Eigenthümlich ist das Verhalten des Wassers gegen atmosphärische Luft; es absorbiert von dieser gegen 2—3 Volumenprocente, aber Stickstoffgas und Sauerstoffgas nicht in dem Verhältnisse, wie es in der atmosphärischen Luft enthalten ist, nämlich 5:1, sondern in dem von 2:1, so daß die durch Kochen aus dem Wasser getriebene Luft weit reicher an Sauerstoffgas ist, als die atmosphärische Luft; durch diesen im Wasser enthaltenen Sauerstoff wird nicht allein das Leben der im Wasser wohnenden Thiere, sondern auch die allmähliche Zerstörung und Entfernung aller in dem Wasser befindlichen organischen Körper bedingt, indem es dieselben oxydirt. — Solche Gasarten, welche vom Wasser nur in geringer Menge aufgenommen werden, entweichen wieder, wenn das Wasser einem verminderten Luftdruck ausgesetzt, bis zum Sieden erhitzt, bis zum Gefrieren abgekühlt oder mit leichtlöslichen starren Substanzen geschwängert wird, während solche Gasarten, die vom Wasser in großen Mengen aufgenommen und gleichsam chemisch gebunden werden, sich weder durch verminderten Druck, noch durch Hitze oder Kälte gänzlich wieder abscheiden lassen.

Das Wasser ist das Lösungsmittel sehr vieler organischer und unorganischer Körper und besonders solcher, die in ihrer chemischen Constitution dem Wasser ähnlich sind oder einen seiner Bestandtheile enthalten, und bildet mit ihnen gleichartige mechanische Verbindungen, die wässrige Auflösungen genannt werden, wenn der aufgelöste Körper fest war, verdünnte oder wässrige Substanzen aber heißen, wenn die gelöste Substanz flüssig war. Bei solchen mechanischen Lösungen wird stets Wärme gebunden, d. h. Kälte erregt, die in manchen Fällen, und besonders beim gleichzeitigen Lösen mehrerer Salze, so stark hervortreten kann, daß Wasser, Wein, Confitüren u. s. w. bis zum Gefrieren abgekühlt werden; solche Mischungen heißen kalt machende Mischungen und werden nicht allein bei den genannten Körpern, sondern auch sehr häufig in medicinischen Fällen angewendet; ein Gemenge von 10 Theilen Salpeter, 32 Theilen Salmiak und 58 Theilen Chlorkalium mit dem 4fachen seines Gewichtes kaltem Wasser angerührt, eignet sich vorzüglich zur Erniedrigung der Tempera-

tur. — Das Wasser ist ein Leiter der Electricität und wird von derselben in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältniß von 2:1 zerlegt, und ist vollkommen neutral, verbindet sich jedoch mit mehreren Körpern in bestimmten chemischen Verhältnissen (s. chemischen Theil).

Prüfung. Das destillirte Wasser muß sich gegen die Pflanzenfarben, Kalkwasser, Oxalsäure, salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium ganz indifferent verhalten (s. übrigens Prüfung der Mineralwässer) und sich auf einem blanken Platinblech erhitzt, vollkommen verflüchtigen, ohne nur im geringsten eine Veränderung auf dem Blech hervorzubringen; Verunreinigung mit Kupfersalz, wie sie vorkommen kann, wenn statt des zinnernen Helmes ein unreiner kupferner bei der Destillation angewendet wurde, läßt sich durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniak erkennen, indem durch ersteres eine braune Färbung und Trübung, durch letzteres eine blaue Färbung hervorgebracht wird.

Anwendung. Den Nutzen des Wassers bei den Operationen der Natur und die Anwendung desselben in den Künsten und gemeinem Leben sehen wir als bekannt voraus; in der Pharmacie dient es als Lösungs- und Scheidungsmittel sehr vieler Substanzen und in der Medicin wird das Wasser innerlich bei Blutspeien (nach und nach immer kühler und zuletzt eiskalt), gegen Sicht und Rheumatismen, seine Dämpfe gegen anfangende Catarrhe und die üblen Folgen des Chloreinathmens, und lauwarm oder auch wie es die Natur darbietet, als Getränk für Kranke, äußerlich aber zu kalten Klystieren, zu Umschlägen in seinen drei verschiedenen Aggregatzuständen, zu Spritz-, Douche- und Dampfbädern, so wie auch als allgemeines Bad benutzt.

Reinigung des Wassers für gemeine Zwecke. In den Haushaltungen, wie in den Künsten und Gewerben kann nicht jedes Wasser, wie es von der Natur dargeboten wird, benutzt werden und besonders das sog. harte Wasser ist für viele Zwecke, wie z. B. zum Waschen mit Seife, zum Kochen der Hülsenfrüchte u. s. w. untauglich; ein solches Wasser wird, wenn seine Härte von der Gegenwart des sauren kohlensauren Kalks herrührt, dadurch für viele Zwecke tauglich, wenn man es in einem Kessel bis zum Sieden erhitzt und hierin $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde erhält; es entweicht dadurch nicht sowohl die überschüssige, sondern auch diejenige Menge von Kohlensäure, welche zur Lösung des kohlensauren Kalks nothwendig war, und letzterer scheidet sich ab. Hängt hingegen die Härte des Wassers von der Gegenwart von schwefelsaurem Kalk oder anderen Erdsalzen ab, die als solche in Wasser löslich sind, so wird durch das Kochen keine Veränderung des Wassers, vielmehr eine concentrirtere Lösung der Salze erzielt; derartige Wasser wird durch Zusatz von etwas kohlensaurem Kali oder Natron weich gemacht, indem sich die Kohlensäure des Kali- oder Natronsalzes mit den erdigen Oxyden der in dem Wasser gelösten Salze, die ab- geschiedenen Säuren aber mit dem Kali oder Natron verbinden. Man nimmt eine kleine Quantität, ohngefähr 1 Quart Wasser, und vermischt dasselbe so lange in Tropfen mit einer Lösung von bestimmten Mengen kohlensaurem Alkali und Wasser, als sich noch eine Trübung zeigt und das Wasser eben beginnt, alkalische Reaction zu zeigen; aus der verbrauchten Menge der Alkalilösung berechnet man die für größere Quantitäten Wassers erforderliche Menge von kohlensaurem Alkali. Auch das Wasser,

welches kohlenfauren Kalk gelöst enthielt, kann immer noch hart sein, wenn schwefelsaure Kalkerde, Magnesia u. s. w. vorhanden sind, und muß dann durch kohlenfaures Alkali vollkommen gereinigt werden. — Die in dem Wasser befindliche atmosphärische Luft, so wie auch die Kohlenäure kann das Wasser ebenfalls für viele Zwecke untauglich machen, wenn selbst die festen Verunreinigungen keinen wesentlichen Einfluß ausüben; werden nämlich Dryde aus ihren Verbindungen mit Säuren und ihren Lösungen in Wasser durch eine Basis niedergeschlagen, so wird sowohl die atmosphärische Luft, wie die Kohlenäure (m. vergl. oben) durch die Gegenwart des abgesetzten porösen Körpers abgeschieden, umhüllen die einzelnen Theile des Niederschlags und verhindern entweder seine rasche Fällung, wie bei der Bereitung der Farben, oder seine innige Vereinigung mit den Körpern, an welchen er haften soll, wie in der Färberei. — In Gegenden, wo man sich des gewöhnlichen Flußwassers zum häuslichen Gebrauch bedienen muß, dieses aber in der Nähe volkreicher Städte gewöhnlich durch die faulende, stinkende und andere Zuflüsse sehr verunreinigt wird, reinigt man das Wasser durch Behandlung mit Kohlen, zu welchem Zweck besondere Apparate eingerichtet worden sind. Im Kleinen kann man sich einen solchen Apparat auf folgende Weise verfertigen; man läßt von Töpferzeug zwei konische Gefäße verfertigen, von denen das kleinere 3—6—12 Quart Inhalt hat, oben offen und am Boden mit einem horizontal stehenden Ausgangsrohr versehen ist, in welches ein Hahn befestigt oder ein Kork gesteckt wird; das größere, 15—20—30 Quart Inhalt habende, ist ebenfalls an der breiten Seite offen und unten mit einem Boden versehen, in welchem sich aber eine ohngefähr 6 Zoll lange, nach innen gefehrte Röhre befindet; über diese Röhre läßt man, ebenfalls von Töpferzeug, ein blumentopffähliches Gefäß verfertigen, welches so viel Durchmesser und Höhe hat, daß, wenn es mit seiner Oeffnung nach unten über die Röhre gestürzt wird, überall noch Raum für durchlaufendes Wasser ist. Dieses größere Gefäß wird nun in das kleinere eingesetzt, daß es ohngefähr einige Zoll tief in diesem sitzt und letzteres ein Reservoir für gereinigtes Wasser darstellt und durch feuchten Thon luftdicht verbunden wird. In das obere Gefäß gibt man eine Schicht gröblichen aber wohl abgewaschenen Kies, so daß das die Röhre umfassende Gefäß davon bedeckt wird, dann eine Schicht frisch geglüheter und gröblich gepulverter Kohle, wiederum eine Schicht Kies, dann Kohlenpulver u. s. f., bis das Gefäß beinahe angefüllt ist, worauf man mit einer Riesenschicht schließt. Das zu reinigende Wasser wird vorsichtig aufgegossen, damit der Kies nicht zu sehr aufgerührt wird, dringt durch die verschiedenen Schichten von Kies und Kohle, entläßt zwischen ersterem seine aufgeschlemmten Beimengungen und an die Kohle seine farbigen und riechenden Beimengungen und kömmt mit aus der Kohle aufgenommener Kohlenäure mehr oder minder geschwängert an den Boden des oberen Gefäßes, wo es, wenn die Höhe der Abflußröhren erreicht hat, durch diese in das untere Gefäß abläuft und von diesem abgelassen werden kann. Ein solcher Apparat ist nicht kostspielig, vielleicht für Haushaltungen für 1—1½ Thaler anzuschaffen, leistet längere Zeit hindurch seine Dienste, liefert wegen des Gehaltes an Kohlenäure ein angenehm schmeckendes und sogar erfrischendes Wasser, und kann, wenn die Kohle nicht mehr wirkt, schnell und wohlfeil wieder gefüllt werden. In England und Schottland

wird selbst das gute Wasser kleiner Bäche für Bleichereien und Badeanstalten auf eine ähnliche Weise gereinigt.

Das Wasser ist im reinsten Zustand keiner freiwilligen Zersetzung fähig, weshalb sich auch zweimal destillirtes Wasser in blanken metallenen und verschlossenen Gefäßen Jahrelang unverändert erhalten kann. Wird es jedoch in hölzernen Gefäßen längere Zeit aufbewahrt, wie z. B. das für längere Seereisen bestimmte Wasser, so entzieht es dem Holze die extraktiven organischen Substanzen, welche, wie auch sonst hineingekommene Körper organischer Natur, in Fäulniß übergehen und das Wasser unbrauchbar machen. Hier schützt ein Verkohlen der inneren Wände der Fässer gegen Faulwerden, so wie auch hineingeworfene thierische Kohle, wo aber dann öfters umgeschüttelt werden muß. Auch Schwefelsäure, Kalk, salpetersaures Silberoxyd, Alaun, schwefelsaures Eisenoxyd, Braunstein u. s. w. sind gegen das Faulwerden des Wassers empfohlen worden und entsprechen mehr oder minder dem Zweck.

A n h a n g.

A q u a e m i n e r a l e s.

Wie oben bei dem Vorkommen des Wassers gesagt ist, wird jedes Quellwasser, welches sich sowohl durch einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack und andere Eigenschaften, als auch und besonders dadurch auszeichnet, daß es mit Heilkräften begabt ist, im strengeren Sinn Heilquelle, im allgemeineren Sprachgebrauch Mineralwasser genannt.

Eine strenge Eintheilung der Mineralwasser, sowohl in Beziehung auf ihre Bestandtheile, als auch ihrer medicinischen Wirkungen läßt sich nicht ausführen, da die in ihnen vorkommenden Stoffe zu verschiedenartig qualitativ und quantitativ gemischt sind und oft nicht entscheiden lassen, welcher oder wie viele von ihnen die wirkenden Agentien sind. Ueberhaupt sind in Beziehung auf wirkende Stoffe die Ansichten noch verschieden, wie es auch in der Natur der Sache liegt, da oft Heilquellen für manche Krankheiten von ausgezeichnetem Erfolg sind, während sie in Beziehung auf qualitative und quantitative Zusammensetzung nur wenig darbieten, was ihre Wirkungen erklären ließe und sie, von dem chemischen Standpunkt aus betrachtet, nur als gemeines Quellwasser betrachtet werden können. In solchen Fällen, besonders aber auch bei Mineralwassern, die noch keinen Ruf haben und deren Analyse wenig für die ausgesprochenen Heilwirkungen stimmt, stellt man, mitunter wohl nur, um das Vertrauen der Patienten zu erregen, die Hypothese auf, daß gewisse feinere Agentien, ein sog. Brunnengeist oder eins der sog. vier Imponderabilien unter mysteriösen Benennungen die Wirkungen bedinge, eine Ansicht, die gewiß aber nicht von dem Naturforscher getheilt wird.

Gewöhnlich werden die Mineralwasser nach ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung in vier Klassen eingetheilt, nämlich in he-

patische oder Schwefelwasser, Eisen- oder Stahlwasser, salinische Wasser und Sauerlinge.

1) Schwefelwasser; sie zeichnen sich durch den eigenthümlichen charakteristischen Geruch des Schwefelwasserstoffgases aus, färben das mit essigsaurem Bleiorydlösung getränkte Papier mehr oder minder dunkel, geben mit essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber farbige, gewöhnlich noch kohlen-saure Salze oder Chlorid enthaltende Niederschläge und setzen an der Luft Schwefel ab. Ihre vorwaltenden Bestandtheile sind Schwefelmetalle, schwefelwasserstoffsaure Salze und freier Schwefelwasserstoff, Nebenbestandtheile kohlen-saure, schwefelsaure und salzsaure Salze von Natron, Kalk und Magnesia, Kieselerde, Thonerde, Eisen und animalisch-organische Materie. Man unterscheidet heiße und kalte Schwefelwasser; die wichtigsten sind die Quellen von Aachen und dem benachbarten Birtscheid, Warmbrunn und Landeck in Schlesien, Baden bei Wien, Nenndorf in Hessen und Eilsen in Lippe-Schaumburg; ferner Fiestel in Westphalen, Nordheim bei Göttingen, Langensalza und Tennstädt in Thüringen, Sironabad in Niederhessen, Wieslar bei Rehburg, Weilsbach bei Mainz, Boll in Württemberg, Langenbrücken und Wingoßheim in Baden u. s. w. Als ein Beispiel der chemischen Constitution heißer Schwefelquellen kann das Aachener Schwefelwasser von der Kaiserquelle und kalter Schwefelquellen der Trinkbrunnen von Nenndorf dienen; in 10,000 Theilen fanden:

Nonheim in dem Aachner,		Böhler in dem Nenndorfer Wasser	
a. Feste Bestandtheile:			
Schwefelnatrium	0,8070	Schwefelsauren Kalk	8,868
Chlornatrium	26,9736	" Natron	6,397
Kohlen-saures Natron	8,6062	" Bittererde	3,318
Schwefel-saures Natron	2,7614	Kohlen-sauren Kalk	5,876
Phosphor-saures Natron	0,1855	Chlormagnesium	2,114
" Natron-Lithion 0,0008		Schwefel-saures Kali	0,353
Kieselerde	0,7026	Kieselerde	0,100
Fluorcalcium	0,6240		26,926
Kohlen-saure Kalkerde	0,3024	Calciumsulphhydrat	} unbestimmbare Mengen.
" Strontiaerde	0,0561	Ammoniak-salz	
" Magnesia	0,1976	Thonerde	
Animalisch-organische Materie 0,3827		Bitumen	
	41,6000		

b. Gasförmige Bestandtheile:

Nonheim fand in 10,000 Volumen des frei aus der Kaiserquelle sich entwickelnden Gases und Böhler in dem aus 10,000 Volumen Wasser durch Kochen sich entwickelnden Gase:

	Aachen,	Nenndorf.
Kohlen-säuregas	3000,0	1625,0 Volum.
Schwefelwasserstoffgas	50,0	460,0 "
Stickgas	6950,0	geringe Mengen.

Man theilt die Schwefelwasser in alkalisch-muriatische (Nachen, Burtscheid), alkalisch-salinische (Warmbrunn) und erdig-salinische (Baden, Landeck, Neudorf, Eilsen).

Die Schwefelwasser werden besonders gegen veraltete rheumatische und gichtische, so wie auch gegen skrophulöse Affektionen, gegen Nervenschmerzen, Lähmungen, chronische Hautausschläge, Geschwüre, torpide Stockungen, Trägheit des Blutumlaufes in den großen venösen Unterleibsorganen, veraltete Tripper, Schleimanhäufungen im Magen und Darmkanale und gegen chronische Metallvergiftungen angewendet.

2) Eisenwasser; sie zeichnen sich durch einen harten, zusammenziehenden Geschmack aus, setzen an der Luft einen braunrothen, aus Eisenoxyd und Kieselerde bestehenden Niederschlag ab, werden von Kaliumeisencyanür, besonders unter Zusatz von etwas Essigsäure und von Kaliumeisencyanid blau, von Schwefelcyanalkalium nur unter Zusatz von Essigsäure roth und durch Gallusauszug violett gefärbt und färben die Korke der Flaschen, in welchen sie versendet werden, blau. Ihr Hauptbestandtheil ist saures Kohlen-saures, seltner schwefelsaures Eisenoxydul, sehr häufig auch freie Kohlen-säure und verschiedene feste Körper. Die wichtigsten Mineralwässer sind die Quellen zu Pyrmont im Waldeck'schen, Driburg im Paderborn'schen, Meinberg im Detmold'schen, Liebenstein im Meiningen'schen, Spaa in Belgien, Weilbach in Nassau, Egerbrunnen in Böhmen, Ludowa und Reinerz in Schlesien, Rissingen, Brückenau und Boalet in Baiern; ferner Faschingen, Altwasser, Flinsberg Rehburg (in Hannover), Imnau, Königswert, Lieberwerda, Hofgeismar, Weyners, Seilnau, Dinkhold, Malmedy, Tönnestein, Godesberg, Alerisbad, Lauchstädt, Vibra, Freienwalde, Prenzlau, Muskau, Gleisen, Tharand, Radeberg, Lausitz u. s. w. Als Beispiel der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Eisenwasser können die von Kastner ausgeführten Untersuchungen der sieben Quellen von Schwalbach dienen, von denen a. den Weinbrunnen, b. den Stahlbrunnen, c. den Paulinenbrunnen, d. den Neubrunnen, e. den trüben Neubrunnen, f. den Ehebrunnen (mittlere Quelle) und g. den Ehebrunnen (hintere Quelle) bezeichnet.

a. Feste Bestandtheile:								
Doppelt kohlensaure Natron		a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
"	Salz	0,2823	0,4019	0,7137	0,2775	0,2537	0,3172	0,2622
"	Eisenzinn	0,0008	—	—	0,0003	0,0008	0,0002	0,0002
"	Strontia	0,00025	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
"	Kalk	3,0880	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0002	0,0004
"	Magnesia	5,7660	1,4450	3,5550	3,1730	3,3030	3,2890	2,6210
"	Eisenoxydul	1,0542	2,5600	4,1770	1,8730	1,8240	3,7599	3,4870
"	Manganoxydul	0,0005	1,0292	0,9016	0,8432	0,6810	0,8323	0,6270
"	Fluorcalcium	—	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001
"	Chlornatrium	0,2600	—	—	—	—	—	—
"	Chlorcalcium	0,0002	0,3400	0,0350	0,0280	0,0200	0,2500	0,1800
"	Sodnatrium	0,0001	0,0015	0,0012	0,0001	0,0001	0,0003	0,0002
"	Chlorcalcium	0,1000	0,0001	—	—	—	—	—
"	Chlormagnesium	0,1025	0,1100	0,2078	0,0012	0,0013	0,1002	0,0688
"	Thonerde mit Kieselerde	0,0001	0,1000	0,0156	0,0015	0,0012	0,0925	0,0500
"	Schwefelsaures Natron	0,2000	0,0001	0,0001	—	—	—	—
"	Phosphorsaures Natron	0,0001	0,2250	0,0350	0,0015	0,0016	0,1253	0,0860
"	Thonerde	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0004	0,0061	0,0001
"	Thonerde	—	0,0001	0,0001	0,0004	0,0003	0,0001	0,0001
"	Thonerde	—	—	—	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001
b. Gasförmige Bestandtheile:								
"	Kohlensaures Gas	27,850	29,150	39,580	22,450	21,800	23,010	24,420
"	Schwefelgas	0,215	0,210	0,227	2,235	0,375	0,225	0,220

Gramm.

Die Eisenwässer werden eingetheilt in erdig-salzinische (Pyrmont-ter Haupt- und Augenbrunnen, Driburg), alkalisch-salzinische (Eger, Franzensbrunn, Marienbad [siehe jedoch Analyse bei salinischen Wässern], Aushowiger Ferdinandsbrunnen) und alkalisch-erdige (Spaa, Schwalbach).

Die Eisenwässer werden bei Mangel an bildenden Stoffen (Kruor und Faserstoff) und Ueberwiegen der serösen Bestandtheile und den hieraus entspringenden dickblütigen, siedenden und bleichsüchtigen Leiden, bei Schlaflosigkeit des Muskularsystems, Schwäche der Verdauungswerkzeuge und gegen Disharmonien im Nervensystem, innerlich und äußerlich angewendet.

3) Salinische Wasser; diese zerfallen in mehrere Abtheilungen:

a. Kochsalzhaltige Wasser; sie zeichnen sich durch ihren rein salzigen, bei Meerwasser zugleich bitteren Geschmack aus, enthalten vorzugsweise Chlornatrium (und das Meerwasser Chlormagnesium) und geben mit salpetersaurem Silberoxyd weiße, nicht in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak lösliche Niederschläge. Hierher gehören 1) alle Seebäder, von denen die berühmtesten bei Doberan in Mecklenburg, Travemünde bei Lübeck, Puttbus auf Rügen, Kurhaven, Kiel, auf Rorderney, Wangerogg und Föhr, bei Waremünde, Apenerode an der Ostsee, Zoppot bei Danzig, Kranz bei Königsberg u. s. w. 2) die Soolbäder zu Elmen, Schönebeck, Halle, Kösen, Rennsdorf, Frankenhäusen, Salzhausen, Ischl, Pyrmont, Salzburg u. s. w., und 3) zum Theil die kochsalzhaltigen Mineralwässer von Baden bei Wien, Baden-Baden, Wiesbaden, Wiesenbad bei Annaberg, Birtscheid bei Aachen. Das Wasser aus dem mittelländischen Meer (A) ist von Laurent, das aus dem atlantischen Meer (B) von Vogel, das aus der Ostsee bei Kiel (C) von Pfaff und das aus dem todtten Meer (D) von G. G. Smelin untersucht und in 1000 Theilen derselben gefunden worden:

	A.	B.	C.	D.
Chlornatrium	27,22	25,10	11,9791	70,777
Chlorkalium	0,01	—	—	16,738
Chlorcalcium	—	—	—	32,141
Chlormagnesium	6,14	3,50	3,9063	117,734
Schwefelsaure Magnesia	7,02	5,78	0,7813	—
„ Kalkerde	0,15	0,15	0,4557	0,527
Kohlensaure Magnesia	0,19	0,20	0,0521	—
„ Kalkerde	0,01			—
Brom	Spuren	Spuren	Spuren	—
Brommagnesium	—	—	—	4,393
Jod	Spuren	Spuren	Spuren	—
Harzstoff	Spuren	—	0,0651	—
Chlormangan	—	—	—	2,117
Chloraluminium	—	—	—	0,896
Chlorammonium	—	—	—	0,075
	40,74	34,73	17,2396	245,398

Von den wichtigsten Soolen sind nachstehende Analysen anzuführen: A. die Salzunger Hauptquelle nach Wackenroder, B. die Salzquelle zu Kösen nach Hermann, C. die Salzquelle zu Artern nach Hermann, D. der deutsche Brunn zu Halle nach demselben und E. die Theodorshaller Quelle zu Kreuznach nach Liebig und Mettenheimer in 1000 Gewichtstheilen:

a. Feste Bestandtheile:

	Kochbrunnen.	Adlerquelle.	Schützenbosquelle.	
Chlornatrium	45,2850	45,2750	38,0520	Gran.
Chlorkalium	0,3050	0,3000	0,1950	"
Bromnatrium	0,0010	0,0010	0,0005	"
Jodnatrium	0,00003	0,00003	unsichere	Spuren.
Chlorcalcium	5,7850	5,7750	3,7510	Gran.
Chlormagnium	1,3000	1,2750	1,0250	"
Brommagnium	0,0625	0,0625	0,0605	"
Kohlens. Kalk	1,9850	1,1760	1,1450	"
" Magnesia	0,1220	0,1200	0,1205	"
" Eisenoxydul	0,0775	0,0550	0,0050	"
" Manganoxydul	0,0004	Spuren	—	"
Kieselerde	0,3750	0,3500	0,1150	"
Thonerde	0,0720	0,0550	—	"
Organische Substanz	1,8500	1,8000	0,3500	"
Schwefelsaures Natron	1,1120	1,1000	0,3750	"
	58,33243	57,34453	44,9045	"

b. Gasförmige Bestandtheile:

Kohlensäuregas	7,091	6,720	5,515	Kubikzolle.
Stickstoffgas	0,075	0,076	0,850	"

Man gebraucht die Sool- und Meerbäder, so wie auch die künstlichen Salzäder gegen veraltete Leiden des Hautsystems, bei Störung oder Unterdrückung des Transpirationsgeschäftes, gewohnter Hautriesen und partieller Schwiße, vorzüglich aber bei eingewurzelten gichtisch-rheumatischen Nebeln und dadurch gebildeten krankhaften Metamorphosen, gegen abnorme Ansammlungen, Verhaltungen und Störungen im Lymph-Drüsen-systeme und dadurch bedingten Darniederliegen des gesammten Nutritionprocesses und besonders gegen Skrophelkrankheiten, bei Nervenkrankheiten und der darauf beruhenden Melancholie, Hypochondrie und Hysterien. Bei den Meerbädern ist jedoch der Wellenschlag und das Einathmen der Seeluft von wesentlichem Einfluß. — Die den Soolbädern sich anreihenden Mineralquellen werden vorzugsweise gegen chronische Haut- und Drüsenkrankheiten angewendet.

b. Glaubersalzhaltige Wässer; sie zeichnen sich durch den eigenthümlichen, widerlichen Geschmack des Glaubersalzes aus und geben mit Barytsalzen starke, weiße, in Säuren unlösliche Niederschläge und mit oralsäurem Ammoniak gefällt und nach Entfernung des Niederschlages, mit Ammoniak vermischt, keine oder nur schwache Niederschläge. Hierher gehören der Sprudel zu Karlsbad, die Ferdinandsquelle und der Kreuzbrunnen zu Marienbad, der Franzensbrunnen und die Salzquelle zu Eger, welche nach den von Berzelius und Steinmann ausgeführten Analysen in 10,000 Theilen enthalten:

	Farstb. Spurenl.	Martenhab.		Gger.	
		Serb. Quelle.	Streuungen.	Frangensbr.	Salzquelle.
Eiswefelsaures Natron	25,8713	29,344	49,630	31,717	28,022
Chlornatrium	10,3852	11,714	17,661	12,019	11,419
Kohlens. Natron	12,6237	7,982	9,288	5,756	6,781
" Lithion	—	0,088	0,149	0,049	0,035
" Galf	3,0860	5,223	5,123	2,344	—
" Cronia	0,0096	0,007	0,005	0,004	—
" Magnesia	1,7834	3,970	3,540	0,875	1,039
" Eisenoxydul	0,0362	0,520	0,229	0,306	0,092
" Manganoxydul	0,0084	0,120	0,050	0,056	0,016
Fluorcalcium	0,0320	Spuren	Spuren	—	—
Phosphorsauren Galf	0,0022	Spuren	Spuren	0,030	0,032
Baifsch phosphor. Thonerde	0,0032	0,007	0,004	0,016	—
Eiselerde	0,7515	0,872	0,505	0,716	0,639
Salpeterf. Galf mit Spuren von Cronia	—	—	—	—	1,848
	54,5927	59,847	86,184	54,945	49,923

Der Kohlensäuregehalt ist in keinem dieser Wässer bestimmt worden und alle kohlensauren Salze sind als gewöhnliche angenommen worden, obgleich sie in den Wässern als doppelt kohlensaure Verbindungen enthalten sind.

e. Bittersalzhaltige Wasser; sie zeichnen sich durch den eigenthümlichen, bitteren Geschmack des Bittersalzes aus und geben, wie die vorigen, mit Barytsalz starke weiße Niederschläge, werden aber auch noch

nach Entfernung des Kalkes mittels oralsaurem Ammoniak nach dem Filtriren stark durch Ammoniak gefällt. Hierher gehören die Quellen von Seidlich, Seidlich und Püllna, die Johannisberger Mineralquelle bei Fulda. Als vergleichendes Beispiel der Zusammensetzung diene:

Püllna nach Kleinus in 1 Pfund.		Johannisberger Quelle nach Bunsen, in 10,000 Theilen.	
Schwefels. Magnesia.	96,975 Gr.	Schwefels. Magnesia	6,08
" Kali	82,720 " (?)	" Natron	1,71
" Natron	10,125 "	" Kalk	8,77
Chlormagnium	19,120 "	Chlornatrium	22,80
Brommagnium	0,588 "	Bromnatrium	Spuren
Kohlens. Magnesia . .	2,280 "	Doppelt kohlens. Kalk	16,11
Salpeters. Magnesia . .	4,602 "	" " Magnesia	0,11
Quells. Magnesia . . .	4,640 "	" " Eisenorydul	0,34
Phosphors. Magnesia . .	0,290 "	" " Manganorydul	Spur.
Kohlens. Kalk	0,760 "	Kieselerde	0,14
Schwefels. Kalk	0,800 "	Freie Kohlensäure	8,08
Lithion u. Eisenorydul	Spuren.		
	222,900		63,14

d. Alkalische Wasser; sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie doppelt kohlensaure Salze, besonders doppelt kohlensaures Natron enthalten, beim längeren Kochen ein Theil ihrer gebundenen Kohlensäure entlassen und dann alkalisch reagiren. Hierher gehören Töplitz, Ems, Schlangenbad und Bilin, ferner Burttscheid, Wolfenstein u. s. w., jedoch läßt sich zwischen dieser Abtheilung und der folgenden Klasse keine strenge Grenze ziehen, da diese Wasser gewöhnlich auch ziemliche Mengen ungebundener Kohlensäure enthalten. Als Beispiel der Zusammensetzung dienen die von Kastner ausgeführten Analysen der Emser Quellen: A. Kesselbrunnen, B. Krähnchen, C. Bubenquelle, D. Armenbadquelle, E. Pferdebadquelle, und die von Steinmann ausgeführten Untersuchungen der Josephsquelle (F.) und Carolinenquelle (G.) zu Bilin.

	In 16 Unzen = 7680 Gramen.					In 10,000 Gramen.	
	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Doppelt kohlenf. Natron	20,01000	17,05000	20,00000	19,90000	22,00000	31,128	23,411
" " Natron	0,00038	1,02090	0,00063	0,00063	0,0009	0,114	0,105
" " Kalk	1,97500	2,04440	1,84600	1,89300	2,0330	3,058	3,801
" " Magnesia	1,19810	1,21300	1,19810	1,19810	1,1504	2,573	2,010
" " Strontia	0,01061	0,01081	0,01061	0,01061	0,0109	0,018	0,018
" " Eisenoxydul	0,03565	0,02150	0,01734	0,02843	0,0257	0,064	"
" " Manganoxydul	0,00553	0,00040	0,00622	0,00553	0,0040	0,015	"
" " Fluorcalcium	0,00240	0,00210	0,00002	0,00002	0,0027	"	"
Fluorcalcium	0,00240	0,00210	0,00240	0,00240	0,0027	"	"
Chlornatrum	7,02000	7,78000	7,02100	7,02000	7,0180	3,811	3,303
Chlorcalcium	0,03750	0,00080	0,03750	0,03760	0,3150	"	"
Chlorlithium	0,00075	0,00080	0,00078	0,00079	0,0007	"	"
Chlorcalcium	0,00075	0,00080	0,00078	0,00079	0,0007	"	"
Schwefelmagnitum	0,40000	0,22000	0,45000	0,40000	0,6500	0,505	0,549
Kieselerde	0,54500	0,65000	0,54400	0,54500	0,5400	2,462	2,127
Schwefelkalk	0,00215	0,00110	0,00220	0,00210	0,0025	0,019	"
Phosphorsäure Thonerde	0,07000	0,15000	0,07500	0,07500	0,1050	0,007	"
Organische Substanz	—	—	—	—	—	0,007	"
Phosphorsäuren Kalk	—	—	—	—	—	7,242	6,943
Schwefelsäures Natron	—	—	—	—	—	0,071	0,071
b. Gasförmige Bestandtheile:							
Kohlenwasser gas	13,54	18,500	13,450	?	18,5000	23,620	22,317
Schwefel gas	?	0,545	0,0025	?	0,0025	"	"
Stimmphärische Luft	—	—	—	—	—	0,100	0,108

Di Glauber Salz, wie die bittersalzhaltigen Mineralquellen werden im Allgemeinen als antiphlogistische, kühlende, schwächende und derivirende,

so wie auch als digestive, lösende, die stöckenden oder träg von Statten gehenden Ab- und Ausscheidungen, wie überhaupt den Verflüssigungsproceß durchweg bethätigende Mittel, worin sich insbesondere die Karlsbader Quellen auszeichnen, angewendet. Die alkalischen Wasser, und unter diesen vorzugsweise Töplitz und Ems, werden gegen gichtisch-rheumatische Leiden, Lähmungen der Gliedmaßen, Strophelkrankheiten, bei Säure- und krankhafter Schleimbildung in den ersten Wegen und den daraus entstehenden Krankheiten, torpiden Unterleibsstöckungen, gegen Schleimflüsse der Athmungs-, Harn- und Geschlechtsorgane, beginnende oder bereits gebildete Steinleiden, besonders bei harnsaurer Steinbildung und bei veralteten gichtisch-rheumatischen Geschwürsformen und chronischen, besonders strophulösen Hautauschlägen verordnet.

4. Säuerlinge; sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine große Menge Kohlensäure aufgelöst enthalten, daher einen säuerlichen Geschmack und stechenden Geruch haben und stark schäumen, wenn sie in ein Glas gegossen werden oder mit Zucker und anderen rauhen Körpern in Berührung kommen. In Beziehung auf ihre festen Bestandtheile reihen sie sich den alkalischen Wassern an. Hierher gehören die Mineralwasser von Selters, Fachingen, Seilnau, Roisdorf, Schwalheim u. s. w. Als Beispiele dieser Mineralwasser können die Analysen Kastner's über nachstehende Quellen dienen; in 16 Unzen fand er:

a. Feste Bestandtheile:

	Niedersefterwasser.	Fachingen.	
		Hauptquelle.	Nebenquelle.
Doppelt kohlenf. Natron . . .	9,7741	28,0803	22,3235 Gran.
" " Lithion . . .	0,0004	0,0006	0,0006 "
" " Strontia . . .	0,0079	0,0082	0,0066 "
" " Kalk	2,6678	2,8960	2,8734 "
" " Magnesia . . .	2,5586	2,2913	1,5037 "
" " Eisenorydul . .	0,1088	0,1103	0,0039 "
" " Manganorydul .	0,0032	0,0001	0,0002 "
Schwefels. Natron	0,2615	0,1373	0,2100 "
Phosphors. Natron	0,2775	0,0506	0,1212 "
" Lithion	0,0001	0,0002	0,0002 "
" Kalk	0,0004	0,0004	0,0002 "
" Thonerde	0,0002	0,0004	0,0003 "
Kieselerde	0,2500	0,2610	0,2040 "
Fluorcalcium	0,0016	0,0027	0,0018 "
Chlornatrium	17,2285	4,5574	4,4574 "
Chorkalium	0,2890	0,0034	0,0050 "
Bromnatrium	0,0001	—	— "
	33,4250	38,3000	31,8130

b. Gasförmige Bestandtheile:

Kohlensäuregas	30,0100	32,9750	25,2520 Kubikzoll.
Stickgas	0,0285	0,0256	0,0288 "
Sauerstoffgas	0,0046	—	0,0025 "

Nach Bischoff enthält in 10,000 Theilen:

	Geilnauer =,	Fachinger =,	Selterswasser.
Kohlensäur. Natron	7,9406	21,4036	7,6244 Th.
" Kalk	2,5872	3,2506	2,4313 "
" Magnesia	2,9073	2,2543	2,0772 "
" Eisenorydul	0,2094	0,1161	0,2008 "
Schwefelsaures Natron	0,1173	0,2198	0,3239 "
Chlornatrium	0,3875	5,6145	21,2051 "
Phosphorsaures Natron	0,3660	0,0092	0,3579 "
Kieselrde	0,1434	0,1137	0,3765 "
	14,6587	32,9818	34,5971 "
Freie und halbgebundene Kohlen- säure in 100 Kubitzollen	157,0	130,0	126,4 Kubitzoll.

Die Säuerlinge werden sehr häufig als diätetische Mittel verwendet, doch benutzt man sie sehr häufig auch medicinisch; so ist das Wasser von Obersalzbrunnen und Selters, mit $\frac{1}{4}$ lauer Milch getrunken, von großer Wirksamkeit in der Lungenucht, Schwalheimer und Fachinger Wasser wird gegen Nierenschleimfluß und Nierenschwindsucht, Selters =, Geilnauerwasser gegen Atonie, der ersten Wege mit Störungen im Digestionsgeschäfte, freier Säureentwicklung im Magen, Sodbrennen, Magendruck und schmerzhafter Aufblähung, Rissinger Wasser vorzüglich gegen Unterleibsstockungen, Anschoppungen im Pfortader = und Leber-system und Selterswasser gegen Blasen = und Nierenstein angewendet.

Stellt man die oben angeführten Analysen zusammen, so findet man, daß die Zahl der in Mineralwassern vorkommenden Stoffe nicht gering ist; außer den sich dabei findenden Stoffen sind aber in einzelnen Mineralwässern, die nicht aufgeführt worden sind, noch einige andere aufgefunden worden, die in nachstehendem Verzeichniß mit * bezeichnet worden sind.

- 1) Kohlen säure gas.
- 2) Stickstoff gas.
- 3) Sauerstoff gas.
- 4) Kohlenwasserstoff gas *.
- 5) Kohlen saure Salze von Kali, Natron, Lithion, Kalk, Strontia, Baryt*, Talkerde, Eisenorydul und Manganorydul.
- 6) Schwefel saure Salze von Kali, Natron, Lithion, Kalk, Talkerde, Thonerde* und Eisenorydul*.
- 7) Phosphor saure Salze, immer in geringer Menge.
- 8) Salpeter saure Salze von Kali*, Ammoniak*, Kalk* und Talkerde.
- 9) Chloride, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium*, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlormagnium und Chloraluminium*.
- 10) Bromide, d. h. Brom mit Kalium, Natrium, Magnium u. s. w. verbunden.
- 11) Jodide oder Jod mit Kalium, Natrium u. s. w. verbunden.
- 12) Schwefel metalle, z. B. Schwefelnatrium, Schwefelcalcium.
- 13) Fluoride, gewöhnlich Fluorcalcium und dann mit phosphorsaurem Kalk verbunden.
- 14) Strontiaerde, stets mit einer Säure verbunden.

- 15) Kieselnerde.
- 16) Thonerde, gewöhnliche mit Phosphorsäure verbunden.
- 17) Humussäure oder sog. Extraktivstoff.
- 18) Quellsäure und Quellsalzsäure mit basischen Dryden verbunden.
- 19) Stickstoffhaltige Substanzen.

Es ist für den Pharmaceuten von großer Wichtigkeit, nicht allein die Bestandtheile eines Mineralwassers in der Qualität, sondern auch in der Quantität ermitteln zu können. In Nachfolgendem soll demnach nicht nur eine Anleitung gegeben werden, wie die Mineralwasser auf ihre Bestandtheile untersucht, sondern wie diese auch zerlegt werden. Es soll ein allgemeiner Ueberblick, besonders des Theiles der Untersuchung, welcher die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln sucht, sein, der in seiner Ausführung wesentliche Modificationen erleiden kann, je nach der Qualität der Stoffe und der Intelligenz des Analytikers. Es ist hier vorzugsweise auf die Angaben Berzelius', als des Meisters in der chemischen Analyse, Rücksicht genommen worden. Wie die gefundenen Stoffe gruppiert werden, findet man in der allgemeinen Chemie entwickelt.

Prüfung und Untersuchung der Mineralwasser, die zum Theil auch für die gewöhnlichen Wasser gültig ist. — Die chemische Untersuchung eines Mineralwassers ist, wie die eines jeden andern zusammengefügten Körpers, qualitativ und quantitativ. Erstere wird mit Reactionsproben gemacht, durch welche man leicht einigermassen entdeckt, welche Stoffe ein Wasser enthält.

Man erforscht zuerst die physischen Eigenschaften des zu untersuchenden Wassers, d. h. 1) die Farbe, 2) die Klarheit, 3) den Geruch, 4) den Geschmack, 5) das specifische Gewicht und 6) die Temperatur (an der Quelle) des Wassers und unterwirft es dann den eigentlichen Reactionsproben, wobei man am besten nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift auf folgende Art verfährt:

Man nimmt 13 Probegläser, von welchen 10 mit frischem zur Prüfung bestimmten Wasser und 3 mit Probewasser, welches wenigstens eine halbe Stunde lang gekocht hat und nach dem Abkühlen filtrirt worden ist, gefüllt werden, worauf man folgende Reagentien, jedes in ein Glas, eintropfen läßt:

- 1) Lackmüstinktur (mittels warmem Branntwein bereitet); wenn das Wasser von wenigen Tropfen derselben einen Stich ins Rothe bekommt, so zeigt sie freie Säure an; wird diese Färbung bei mehr Zusatz von Lackmüstinktur wieder blauer, so ist die Quantität der Säure gering; wird das geröthete Wasser nach 18—24 Stunden wieder blau, und in einem der Gläser, welche gekochtes Wasser enthalten, durch Lackmüstinktur keine rothe Färbung bewirkt, so war die Säure Kohlensäure; wird hingegen eine dunkelrothe, nicht vergehende Färbung des Wassers durch Lackmüstinktur bewirkt, so ist ein Metallsalz vorhanden.
- 2) Kalkwasser; dieses sättigt die Kohlensäure und wird als neutrale kohlensaure Kalkerde niedergeschlagen, wobei die in der Kohlensäure aufgelösten Erden und Metalloxyde ebenfalls gefällt werden. Enthält das Wasser freie Kohlensäure, so wird die Trübung oder der Niederschlag wieder aufgelöst, wenn man eine

hinreichende Menge von Probewasser zugießt, was man am leichtesten auf die Art sieht, daß man anfängt, fürerst nur ein Paar Tropfen Kalkwasser zuzusetzen, welche dann eine sogleich wieder verschwindende Trübung verursachen. Enthält aber das Wasser nur saure kohlensaure Erden (Bicarbonate) und keine freie Kohlensäure, so bleibt die vom Kalkwasser erzeugte Trübung, man mag noch so viel Probewasser zusetzen.

- 3) Fernambuktinktur; wird gelbbraun bis schön hochroth, wenn das Wasser Alkali oder eine kohlensaure Erde enthält.
- 4) Chlorbaryum und jedes leichtlösliche Barytsalz; zeigt durch einen entstehenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze an. Ein alkalisches Wasser muß vor dem Zusatz der Barytsalzlösung mit Salzsäure oder Salpetersäure angeäuert werden, um die Reaction des kohlensauren Alkali's auf das Barytsalz zu verhindern.
- 5) Salpetersaures Silberoxyd; zeigt Chloride, d. h. Salzsäure und salzsaure Salze an, von welchen es als eine dünne weiße Wolke niedergeschlagen wird; bei Gegenwart alkalischer Salze muß aber das Probewasser zuvor mit Salpetersäure angeäuert werden. Ist der Niederschlag im ersten Augenblick braun oder schwarz, so ist im Wasser Hydrothionsäure oder ein Schwefelsalz enthalten.
- 6) Dralsaures Ammoniak oder saures oralsaures Kali; sie schlagen die Kalkerde als oralsaure Kalkerde nieder, welche sich nur langsam zu Boden setzt.
- 7) Basisches phosphorsaures Ammoniak; schlägt in der mit oralsaurem Ammoniak behandelten und nachher filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde als phosphorsaure Ammoniak-Kalkerde nieder.
- 8) Mezkali; schlägt Erd- und Metallsalze nieder; ein weißer Niederschlag, der nach einiger Zeit gelb oder bräunlich wird, zeigt Eisen- oder Manganorydul an.
- 9) Neutrales, d. h. doppelt kohlensaures Kali oder Natron; sie schlagen diejenigen Erd- und Metallsalze nieder, in denen die Säure nicht Kohlensäure ist.
- 10) Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz); verursacht in eisenhaltigen alkalischen Wässern eine grüne Farbe und es setzt sich nach einiger Zeit ein blaugrüner Niederschlag ab; enthält das Wasser kein Alkali, oder wird dieses zuerst mit einer Säure gesättigt, so nimmt der Niederschlag sogleich eine blaue Farbe an. In gekochtem Wasser reagirt Kaliumeisencyanür nicht, wenn kohlensaures Eisenorydul vorhanden war. — Das Kaliumeisencyanid (rothes Cyaneisenkalium) ist noch empfindlicher als das Blutlaugensalz, weil das Eisen in den Quellwässern nur als Eisenorydul enthalten ist und daher mit jenem sogleich Blau erzeugt.
- 11) Chlorgold; wird nach Ficinus von eisenhaltigen Wässern getrübt und entläßt reducirtes Gold; diese Reaction stellt sich selbst bei so geringem Eisengehalt ein, daß das Wasser nicht mehr auf Cyaneisenkalium oder Gallusäure reagirt; die freie Säure muß jedoch vor dem Versuch durch kohlensaures Natron gesättigt werden.

12) Gallussäure, oder in Ermangelung derselben geistiger Galläpfelauszug; bringt in eisenhaltigem, frisch geschöpftem Wasser im ersten Augenblick keine Veränderung hervor, aber es färbt sich das Wasser allmählig immer mehr und mehr; helle Purpurfarbe, die sich nach mehreren Stunden nicht mehr vermehrt, d. h. nicht intensiver wird, zeigt einen sehr geringen Eisengehalt an. Diejenigen Wässer, welche viel Alkali enthalten, geben eine schmutzige, zwischen grün und dunkelbraun stehende Farbe. Wässer, welche wenig Eisen enthalten, das letzteres von der Gallussäure allein nicht mehr entdeckt werden kann, reagiren nach Philips dann merkbar, wenn ein wenig Kalkwasser oder eine Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser zugefügt wird. — Wenn die Gallussäure in gekochtem Wasser keine Purpurfarbe hervorbringt, so war kohlensaures Eisenorydul vorhanden, und nimmt das gekochte Wasser mit Gallussäure nach einiger Zeit eine meergrüne Färbung an, so enthält es Alkali. Diese Reaction ist so empfindlich, daß die kleinsten Quantitäten Alkali dadurch entdeckt werden, es ist jedoch hierzu nöthig, daß das Wasser lange genug gekocht habe, weil sonst ein Rückhalt von kohlensaurer Talkerde die Ursache dieser Reaction sein kann.

Man hat außer diesen noch viele andere Reagentien vorgeschrieben, aber Berzelius und andere geübte Chemiker haben von ihrem Gebrauch keinen Aufschluß gewonnen und selten mehr als die hier angeführten nöthig gehabt. Vermuthet man aber die Gegenwart von Brom, Jod, Kali und Lithion in den Mineralwässern, Stoffe, die jedoch nur selten und stets in geringer Menge vorkommen, so muß man eine größere Menge des zu untersuchenden Wassers concentriren und dann das Evaporat mit Chlor auf Brom, mit Quecksilberchlorid auf Jod, mit Platinchlorid auf Kalisalze und mit phosphorsaurem Natron auf Lithionsalze prüfen. Brom und Jod lassen sich, selbst wenn sie neben einander vorkommen, leicht dadurch erkennen, daß man das Evaporat mit Chlorwasser schüttelt und die Mischung mit dünnem Stärkekleister übergießt, wodurch sich bei Gegenwart beider sùrerst die braune Färbung des Brom und bald darauf unter dieser die blaue Färbung des Jods, bei Gegenwart eines Einzelnen aber nur die ihm charakteristische Färbung zeigt. — Ammoniak oder vielmehr Ammoniaksalze sind mitunter auch Bestandtheile von Mineral- oder Brunnenwasser und werden dadurch erkannt, daß man ein ziemlich concentrirtes Evaporat des Wassers mit etwas Negkali vermischt, das Gemische in eine kleine Retorte mit langem Hals gibt, eine Vorlage ansetzt, in welcher eine Auflösung von Chlorplatinatrium in Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure befindlich ist, und dann gelinde erwärmt; ist Ammoniaksalz vorhanden, so wird dieses durch das Kali zerlegt und Ammoniak frei, welches sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und in der Platinlösung einen gelben Niederschlag von Chlorplatinammonium erzeugt. Salpetersäure erkennt man nach den bei der Beschreibung der quantitativen Analyse unter A. und B. angegebenen Methoden.

Wenn man die durch Reaction gefundenen Stoffe zusammenstellt und nach den bekannten Verwandtschaften paart, so findet man leicht, welche Stoffe und Salz das in Untersuchung genommene Wasser enthält.

Nach der qualitativen Untersuchung schreitet man zu der quantitativen Zerlegung des Wassers, welche einen geübten Analytiker erfordert, wenn genaue Resultate gewonnen werden sollen.

Zunächst bestimmt man die Quantität der gasförmigen Bestandtheile und zwar zunächst die der Kohlensäure nach Berzelius' Vorschlag auf folgende Art: Man füllt eine Glasugel mit Hals, die 50—100 Kubitzolle fassen kann, mit einer bestimmten Menge Probewasser so weit an, daß 3—4 Kubitzolle ihres Raumes leer bleiben. In die Mündung der Glasugel wird mittels eines gutschließenden Korkes eine zweischenkliche, d. h. Γ förmig gebogene Gasleitungsröhre eingesetzt und der äußere längere Schenkel dieser Röhre in eine zu $\frac{1}{3}$ mit Kalkwasser und Ammoniak gefüllte Flasche von etwa 100 Kubitzollen (circa 68 Unzen) Capacität bis nahe auf ihrem Boden geführt. Die Glasglocke wird auf einer Sandkapelle ein Paar Zoll tief in Sand gesteckt oder auf einem Drahtkorb über freies Kohlenfeuer gestellt und langsam erhitzt, so daß das Wasser ins Kochen kommt, worin es eine ganze Stunde lang erhalten wird. Wenn das Wasser dem Sieden nahe ist, beginnt die Entwicklung des in denselben enthaltenen Gases (die dadurch beschleunigt werden kann, daß man in die Kugel mit dem Wasser zugleich einen rauhen oder mit spitzen Theilen versehenen, unauslösllichen Körper, wie Sand, Platindraht oder noch besser Zridosmium) und das Kalkwasser absorbiert dann unter Fällung von kohlen-saurem Kalk das Kohlen-säuregas, dessen Entweichen mit den Wasserdämpfen durch das vorhandene Ammoniak verhindert wird. (Jedenfalls ist es aber zweckmäßig, die Kalkwasser und Ammoniakflüssigkeit enthaltende Flasche in ein weiteres, kaltes Wasser enthaltendes Gefäß zu stellen, damit die in jener enthaltene Flüssigkeit durch die übergehenden Dämpfe nicht zu sehr erwärmt wird.) Wenn kein Gas den Wasserdämpfen mehr zu folgen scheint, so wird die Flasche weggenommen, zugespöpft und, nachdem sich der kohlen-saure Kalk vollkommen niedergeschlagen hat, die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber weggenommen, der niedergeschlagene kohlen-saure Kalk auf ein Filter gebracht; hat sich ein Theil des Niederschlages an den inneren Wänden der Flasche gleichsam krystallisirt niedergeschlagen, was öfters der Fall ist, so muß derselbe mit Salzsäure abgelöst, aus der salzsauren Lösung durch kohlen-saures Kali oder Natron niedergeschlagen und dieser Niederschlag von kohlen-saurem Kalk auf das nämliche Filter gegeben werden. Der Niederschlag wird auf dem, in einem mit einem aufgeschliffenen Glasdeckel versehenen Trichter befindlichen Filter gehörig mit ausgekochtem, destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet, gelinde erhitzt und gewogen; aus dem Gewichte des kohlen-sauren Kalks wird die Menge der Kohlensäure dem Gewicht und Volumen nach berechnet. 100 Gewichtstheile kohlen-saurer Kalk enthalten 43,708 Gewichtstheile und diese, in Granen ausgedrückt, entsprechen 75,36 Kubitzollen Kohlen-säuregas.

Anmerkung. Wenn nicht Kalkwasser genug vorhanden war, um alle Kohlensäure niederzuschlagen, so wird dieselbe von dem Ammoniak aufgenommen und muß dann von diesem durch Zusatz von Kalkwasser getrennt, d. h. zu kohlen-saurem Kalk niedergeschlagen und dem ersten Niederschlag beigerechnet werden. Jedenfalls ist es immer nothwendig, nach beendigter Gasentwicklung und dem Absetzen des kohlen-sauren Kalkes die über diesem stehende Flüssigkeit mit Kalkwasser auf Kohlensäure zu prüfen, damit kein Verlust an Kohlensäure erhalten wird.

Andere Chemiker setzen ein bestimmtes Volumen des Wassers, dessen Kohlensäuregehalt ermittelt werden soll, in einem dazu eingerichteten Apparat eine Zeit lang derjenigen Temperatur aus, bei welcher es siedet, und fangen das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf, messen dann das Volumen desselben und setzen es hierauf mit Kalihydrat in Verbindung. Das durch dieses nach und nach absorbiert werdende Gas wird als freie Kohlensäure des Wassers betrachtet und als solche entweder dem Volumen oder dem Gewicht nach berechnet, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß das Gas sowohl durch Wärme, als auch durch mehr oder minder starken Luftdruck und den aus dem mit übergegangenen Wasser austretenden Wasserdampf eine Veränderung des Volumens erlitten hat und das beobachtete Volumen auf die Normaltemperatur ($=0^{\circ}\text{C}$) und den Normaldruck ($=28''$ par. Barometerstand) und die Tension des Wasserdampfes berechnet werden muß, worüber in dem Artikel „atmosphärische Luft“ Aufklärung gegeben wird.

Beim Kochen der Sauerlinge wird nicht allein die in denselben mechanisch aufgelöste Kohlensäure, sondern auch ein an basische Dryde gebundener Theil derselben entwickelt und die angegebenen Methoden ihrer quantitativen Bestimmung sind daher ungenau. Es ist in jeder Hinsicht besser, die ganze Quantität der in einem Mineralwasser mechanisch und chemisch gebundenen Kohlensäure genau zu bestimmen und durch besondere Versuche die Dualität und Quantität der mit ihr verbunden gewesenen Basen zu ermitteln. Man erreicht jenen Zweck, wenn man das in dem pneumatischen Apparate zu erhitzende Wasser mit einigen Weinsteinkrystallen in Berührung setzt und dann so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Die freie Säure dieses Salzes zersetzt die im Wasser enthaltenen kohlensauren Salze, indem sie sich mit den Basen derselben verbindet und alle Kohlensäure austreibt. — Oder man vermischt eine bestimmte Volumen- oder Gewichtsmenge des noch mit seinem Gehalte an Kohlensäure beladenen Wassers mit Ammoniak, um alle freie Kohlensäure zu binden und zersetzt dann die Mischung mit einer Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, wodurch alle gebundene Kohlensäure als kohlensaurer Kalk oder Baryt niedergeschlagen wird. Man sammelt den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit Wasser gehörig aus, worauf man ihn entweder trocknet, gelinde erhitzt und wiegt (100 Gran kohlensaurer Baryt enthalten 22,414 Grane Kohlensäure, welche 38,646 corrigirten Kubikzollen Kohlensäuregas entsprechen) oder noch feucht in dem zusammengeschlagenen Filter in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasröhre oder Glocke aufsteigen läßt und ihn hier mit verdünnter Salzsäure, in welcher zuvor einige Grane Kreide gelöst worden sind, um sie mit Kohlensäure zu schwängern, in Berührung bringt; das in dem Filter befindliche kohlensaure Salz wird durch die hinzukommende Salzsäure zersetzt und eine Menge Kohlensäure entwickelt, welche im corrigirten Zustand genau gleich ist dem Volumen der gesammten Kohlensäure in dem Wasser.

Soll die Bestimmung der Kohlensäure durch Präcipitation recht genau sein, so muß diese Operation an der Quelle selbst ausgeführt werden, wobei man nach Liebig auf folgende Art verfährt. Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bestimmtes Volumen oder Gewicht einer Mischung aus 1 Theil Chlorcalciumlösung und 3 Theilen Ammoniaklösung und verschließt die Flasche mit einem Kork, in welchem 2 an beiden

Enden offene Glasröhren von gleicher Weite so eingesetzt sind, daß die eine derselben ohngefähr $\frac{1}{2}$ Zoll oberhalb des Korkes und unterhalb desselben beinahe bis an den Boden der Flasche, die andere aber ohngefähr 5—6 Zoll oberhalb des Korkes und unterhalb desselben gar nicht oder nur wenig hervorragt. Diese so vorgerichtete Flasche taucht man unter den Wasserspiegel der Quelle so weit ein, daß die Oeffnung der oberhalb längeren Glasröhre noch über denselben befindlich ist, wobei durch die weniger hervorstreckende Röhre Wasser in die Flasche ruhig einfließt, indem die darin befindliche Luft durch die andere Röhre entweichen kann. Ist die Flasche bis ohngefähr $\frac{3}{4}$ ihres Inhaltes angefüllt, so wird sie aus dem Wasser genommen, gut umgeschüttelt, das Volumen oder das Gewicht des eingetretenen Wassers genau bestimmt und der gebildete Niederschlag wie oben bestimmt.

Die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffgas und Sauerstoffgas oder an atmosphärischer Luft ist einfacher; man füllt eine Glasugel mit Mündung vollkommen mit dem Wasser an und setzt dann die in einem passenden Kork befestigte Gasleitungsröhre so auf die Mündung der Kugel, daß das überschüssige Wasser durch die Gasleitungsröhre gedrängt wird und hier die atmosphärische Luft austreibt. Das beim Kochen sich entwickelnde Gas läßt man in eine graduirte Röhre, die mit Kalilauge angefüllt ist, steigen; hier wird das zugleich auftretende Kohlensäuregas und etwa vorkommende Schwefelwasserstoffgas von der Kalilauge absorbiert, während sich das Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas ansammelt und nach der bei der atmosphärischen Luft anzugebenden Methode auf die qualitativen Volumenverhältnisse untersucht wird.

Um die Gegenwart und Menge des Schwefelwasserstoffes oder eines löslichen Schwefelmetalles nachzuweisen und zu bestimmen, versetzt man das Wasser mit schwefelsaurem Silberoxyd, welches zuvor mit Ammoniak gesättigt worden ist. Ein dunkelfarbiger oder schwarzer Niederschlag gibt das Dasein des mit Wasserstoff oder einem Metalle verbundenen Schwefels zu erkennen. Dieser Niederschlag, welcher Schwefelsilber ist, wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, auf diesem zuerst mit Ammoniakflüssigkeit, dann mit verdünnter Essigsäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Grane desselben entsprechen 12,955 Granen Schwefel, oder 13,758 Granen = 30,63 corrigirten Kubikzollen Schwefelwasserstoffgas. — Man hat hierauf zu erforschen, ob das Mineralwasser bloß Schwefelwasserstoffgas oder auch ein lösliches Schwefelmetall enthalte. Man erhitzt zu dem Ende eine Portion des Wassers unter dem Ausschluß der Luft zum Sieden und erhält es hierin einige Minuten lang. Enthält es nur Schwefelwasserstoff, so verliert es durch das Kochen allen Geruch und jede Reaction auf Schwefelwasserstoff; bei Gegenwart eines Schwefelmetalles aber behält es seine eigenthümliche Reaction und riecht sogleich wieder nach Schwefelwasserstoff, wenn es mit irgend einer Säure vermischt wird. In letzterem Falle bestimmt man zuerst die Schwefelmenge des rohen (ungekochten) und nachher auf dieselbe Art die des gekochten Wassers; wird dann das Gewicht des Schwefelsilbers abgezogen von dem Gewicht des in der ersten Bestimmung erhaltenen, so findet man die Menge des vorhandenen freien Schwefelwasserstoffes. Enthält das Schwefelwasser auch Kohlensäure mechanisch aufgelöst oder chemisch gebunden, so bestimmt

man die Quantität derselben nach der oben angegebenen Methode durch Präcipitation mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung.

Die quantitative Bestimmung der durch die Reagentien aufgefundenen festen Bestandtheile eines Mineral- oder Brunnenwassers geschieht entweder nach der direkten oder indirekten Methode. Direkt nennt man diejenige Methode, welche durch Verdunsten und nachher durch Anwendung verschiedener Auflösungs- und Fällungsmittel die aufgefundenen Bestandtheile in Zusammensetzung als Salze oder salzartige Verbindungen darzustellen sucht. Indirekt heißt diejenige Methode der Wasseranalyse, welche erst durch Verdunsten und dann durch geeignete Reagentien oder Fällungsmittel das qualitative Verhältniß der elektronegativen und positiven Bestandtheile der in dem Wasser enthaltenen Salze bestimmt, hieraus auf die Natur der letzteren schließt und das Verhältniß derselben berechnet. Will man nach dieser Methode z. B. das Geisnauer, Fachinger oder Selterswasser bestimmen, so verdunstet man das Wasser bis zur Trockne, zerlegt das Evaporat mit destillirtem Wasser in seine auflösblichen und unauflösblichen Bestandtheile (A.), sammelt letztere, welche aus Kieselerde, Eisenoryd, kohlensaurem Kalk und kohlenaurer Magnesia bestehen, auf einem Filter, fällt dann aus der Flüssigkeit, welche die auflösblichen Bestandtheile des Evaporats enthält, erst die an Natron gebundene Kohlenäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure durch neutralen salpetersauren Baryt und dann, wenn die Flüssigkeit von dem gebildeten Niederschlag (B.), der aus kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt besteht, durch Filtriren getrennt worden ist, das an Natrium gebundene Chlor durch salpetersaures Silberoryd als Chlorfiltrat (C.). Man zerlegt dann den Inhalt des Filters A. auf die in der Folge anzugebende Weise, trocknet die Niederschläge B. und C., bestimmt genau ihr Gewicht, behandelt dann den Niederschlag B. mit verdünnter Salzsäure bei einer bis zum Sieden derselben gesteigerten Temperatur, wodurch das kohlenäure und phosphorsäure Baryt gelöst werden, trennt die Auflösung von dem schwefelsauren Baryt (D.) durch ein Filter und trocknet ihn nach dem gehörigen Auswaschen mit Wasser, fällt aus dem Filtrat und eingedampften Waschwasser den phosphorsauren Baryt (E.) durch Ammoniak und berechnet hierauf aus dem Gewicht aller Niederschläge die Menge der Natronsalze.

Die direkte Methode der Wasseranalyse, verbunden mit der indirekten, wird nach Westrumb, Berzelius und Anderen auf folgende Art ausgeführt.

In einer Schale von ächtem Porcellan oder Glas, die man mit Papier bedeckt hat, dampft man bei gelinder Wärme genau abgemessene oder gewogene Quantitäten des Probewassers bis zum Trocknen ab. Enthält das Wasser Erdsalze, so scheidet man aus der trocknen Masse zuerst die Chloride, dann die schwefelsauren Salze und trennt endlich die kohlenäuren Salze von den mit ihnen vermengten Dryden. Berzelius schreibt dazu folgende analytische Methode vor.

A. Die trockne Masse des eingedampften Wassers wird mit Alkohol von etwa 0,84 spec. Gewicht übergossen, damit einige Stunden lang digerirt, durch ein gewogenes Filter filtrirt und mittels Alkohol und einer kurz abgeschnittenen Federsahne so viel, wie man aus der Schale bringen kann, herausgebracht, worauf sie auf dem Filter mit siedend heißem Alkohol, so lange dieser etwas auflöst, behandelt wird.

Die alkoholige Lösung kann enthalten Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorealcium und Chlormagnium und sogenannten Extraktivstoff, wovon sie meistens eine rothe oder braungelbe Farbe hat und aus einigen Wassern ein Harz, welches nach verschiedenen Quellen zu variiren scheint. Man dampft den Alkohol auf einer gewogenen gläsernen Schale ab und wiegt den Rückstand; er wird in Wasser gelöst, wobei das Harz zurückbleibt. Enthält das Wasser Chloride der Erdmetalle, was immer der Fall ist, wenn es kein kohlensaures Alkali enthält, so werden diese durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersezt und niedergeschlagen; ehe jedoch dieses geschieht, thut man gut, ein paar Tropfen Ammoniak zuzusetzen und, im Fall ein Niederschlag entsteht, welcher phosphorsaurer Kalk oder irgend eine eigentliche Erde sein kann, diesen zu untersuchen. — Sind jene Erden Kalk- oder Talkerde, so trennt man sie am einfachsten auf folgende Weise: Man sättigt den Niederschlag mit reiner Schwefelsäure und erhitzt die zur Trockne verdunstete Masse bis zum anfangenden Glühen, wiegt den Rückstand und zieht die schwefelsaure Talkerde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kalk in Wasser aus; der zurückbleibende schwefelsaure Kalk wird getrocknet und gewogen; der Verlust ist schwefelsaure Magnesia. 100 Gran wasserfreie schwefelsaure Magnesia entsprechen 34,015 Gran Magnesia oder Talkerde und 100 Gran von dieser 61,293 Gran Magnium und 100 Gran schwefelsaurer Kalk, 41,532 Gran Kalkerde und 100 Gran von dieser 79,911 Gran Calcium.

Die durch kohlensaures Natron gefällte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd das Chlor niedergeschlagen; das gebildete Chlorsilber wird auf ein gewogenes Filter genommen, gewaschen, streng getrocknet und gewogen; 100 Gran Chlorsilber entsprechen 24,67 Gran Chlor.

Die mit salpetersaurem Silberoxyd behandelte Flüssigkeit und das eingedampfte Waschwasser des Chlorsilbers wird sürerst durch etwas Salzsäure oder Chlornatrium von dem überschüssig zugesetzten Silberfals befreit, die filtrirte Flüssigkeit und das Waschwasser des wieder gebildeten Chlorsilbers bis zur angehenden Krystallisation eingedampft und mit einer concentrirten Auflösung von Chlorplatinatrium vermischt; entsteht ein gelber Niederschlag und hat man sich von der Abwesenheit von Salmiak (Chlorammonium) überzeugt, so ist Kali vorhanden; in diesem Falle sezt man so lange von der Platinklösung zu, als ein Niederschlag entsteht, dampft das Gemenge bei sehr gelinder Wärme bis zur Trockne ab, behandelt das trockne Salz mit Alkohol, wäscht das zurückbleibende Chlorplatinalkium mit Alkohol aus, trocknet und wiegt dasselbe; 100 Gran entsprechen 30,565 Gran Chlorkalium und 100 Gran Chlorkalium 52,534 Gran Kalium.

Durch die angeführte Methode hat man die Quantitäten von Calcium, Magnium, Chlor und Kalium gefunden; man berechnet dann die für die Sättigung eines jeden einzelnen Metalles nöthige Menge Chlor und bleibt von diesem dann ein Ueberschuß, so war er, wenn die Analyse sonst richtig ausgeführt worden ist, mit Natrium verbunden, dessen Quantität ebenfalls berechnet wird.

Enthält die in Alkohol auflöslliche Salzmasse zugleich salpetersaure Salze, so wird die Analyse verwickelt. Ihre Gegenwart und Menge ergibt sich nach der Bestimmung der Quantität der mit Chlor verbundenen Metalle aus dem Ueberschuß der Quantität der Salzmasse vor der Zerlegung, ist aber unsicher, da zugleich der Extraktivstoff in diesem Ueberschuß befindlich ist. Die beste Methode zur Auffindung und quantitativen Bestimmung der

Salpetersäure besteht darin, eine bestimmte Quantität der Salzmasse mit Kupfer- oder Eisenspähen zu vermengen, das Gemenge in einer an dem einen Ende zugeschmolzen und mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasröhre zu erhitzen, das dabei sich entwickelnde Stickstoffgas in einer mit Wasser oder Quecksilber gefüllten graduirten Glasröhre aufzusammeln und aus dem corrigirten Volumen desselben die Menge der zeretzten Salpetersäure zu berechnen: 100 Kubikzoll Stickstoffgas wiegen 36,75 Gran N. M. S., welche 141,75 Gran Salpetersäure entsprechen. — Findet man in der durch Alkohol extrahirten und eingedampften Salzmasse Salpetersalze, so ist auch stets salpetersaures Kali in dem in Alkohol unlöslichen Theil des Vaporats des Mineralwassers.

B. Das in der Abrauchschale Zurückgebliebene wird mit lauwarmem Wasser ausgepült, auf den in dem Filter von A. durch Alkohol nicht aufgelösten Rückstand gegossen und dieser so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas löst. Die sich hier lösenden Theile sind gewöhnlich schwefelsaure Salze von Talkerde, Kalkerde und Natron, seltener von Kali. Diese werden auf die Art getrennt, daß erst ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wird, um zu sehen, ob sich ein Niederschlag bildet, welcher dann für sich untersucht wird; hierauf werden die Kalkerde und Talkerde durch Kochen mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, wie bei A. getrennt, die Flüssigkeit und das eingedampfte Waschwasser mit Salzsäure gesättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. 100 Gran gebildeten schwefelsauren Baryts entsprechen nach dem Auswaschen, Trocknen und gelinden Erhitzen 34,372 Gran wasserfreier Schwefelsäure. Man berechnet die zur Sättigung der Kalk- und Talkerde erforderlichen Mengen von Schwefelsäure; der Ueberschuß von dieser ist an Natron gebunden gewesen.

Ist hingegen auch schwefelsaures Kali vorhanden, so muß man einen abgewogenen Theil der mit dem Waschwasser vereinigten, von den Erden durch kohlensaures Natron getrennten und mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit bis zur anfangenden Krystallisation eindampfen, mit Chlorplatinatriumlösung prüfen und, wenn hierdurch ein Niederschlag entsteht, so lange von dieser zusetzen, bis alles Kali ausgeschieden ist; die Mischung wird dann zur Trockne verdunstet, mit wenig Wasser gelöst, später mit schwachem Weingeist ausgewaschen und getrocknet. 100 Theile des trocknen Chlorplatinkaliums entsprechen 19,334 Gran Kali. — Für die Bestimmung des Kalis aus der wässerigen, wie die des Chlorkaliums aus der weingeistigen Lösung des Vaporats, so wie auch für die Bestimmung der in beiden vorkommenden Salpetersalze ist es zweckmäßiger, eine besondere Quantität Mineralwasser einzudampfen, das Vaporat in Alkohol zu lösen, diese Lösung einzudampfen und die trockne Salzmasse in drei gleiche Theile zu theilen, von welchem der eine auf Chlorkalium, der andere auf Salpetersäure und der dritte auf die bei der qualitativen Analyse angegebenen Weise auf Ammoniak untersucht wird (100 Gewichtstheile Chlorplatinammonium entsprechen 7,692 Gewichtstheilen Ammoniak oder 12,037 Gew.=Theilen Ammoniumoxyd oder 24,927 Gew.=Theilen Chlorammonium); die in Alkohol unlösliche Salzmasse aber in lauwarmem Wasser zu lösen, von dem Ungelösten zu trennen, durch kohlensaures Natron zu zersetzen, die von den Erden getrennte Flüssigkeit anzusäuern, einzudampfen und gleichfalls in drei gleiche Theile zu theilen, wovon der eine durch Chlorplatinatrium

auf Kali, der andere auf Salpetersäure und der dritte auf Ammoniaksalze untersucht wird. Finden sich Kali- und Ammoniaksalze neben einander, so muß das in Chlorplatinammonium enthaltene Chlorammonium gegen das Chlorplatinalkalium berechnet oder das letztere nach dem Wiegen gegläht werden; der Rückstand wird wiederum gewogen und dann mit Wasser das Chlorkalium ausgezogen; bleibt eine größere Menge Platin zurück, als zur Sättigung des Chlorplatins mit Chlorkalium nöthig ist, so wird dieser Ueberschuß auf Chlorplatinammonium berechnet. — Die Bestimmung der Salpetersäure kann dann wie unter A. oder auch auf die Weise ausgeführt werden, daß man den hierfür bestimmten Theil der Salzmasse in eine graduirte Röhre über Quecksilber bringt und hier mit concentrirter Schwefelsäure und einem Streifen Kupferblech in Berührung setzt, wo durch die Einwirkung der Schwefelsäure Salpetersäure in Freiheit gesetzt und diese durch die oxydirende Wirkung auf das Kupfer in Stickstoffoxydgas verwandelt wird. 100 Kubitzolle dieses Gases wiegen 39,412 Gran, welche 70,84 Gran Salpetersäure entsprechen.

C. Enthält das in Untersuchung genommene Wasser schwefelsauren Kalk, so muß der in warmem Wasser unlösliche Theil von B. einige Zeit mit dem 300fachen seines Gewichtes Wasser gekocht werden, um jenen aufzulösen. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand in einem offenen Platintiegel gegläht; der Rückstand zeigt sogleich das Gewicht des vorhanden gewesenenen Gypses; war er vor dem Glühen farbig, so hatte er einen Gehalt von Extraktivstoff.

D. Dasjenige, was weder durch Alkohol, noch durch Wasser von der Schale abgspült werden konnte, wird durch ein wenig Salzsäure abgelöst und mit derselben Säure der auf dem Filter befindliche, in Alkohol und Wasser unlösliche Theil aufgelöst; bleibt hierbei ein Rückstand, so wird er vollkommen ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen; er ist Kieselerde, die als solche in dem Wasser gelöst war.

E. Die salzsaure Auflösung von D. kann enthalten Eisenchlorid, Manganchlorid, Chlorcalcium und Chlormagnium, deren Radikale in dem in Alkohol und Wasser unlöslichen Theil mit Sauerstoff und mit Kohlensäure verbunden waren. Sie werden auf folgende Art getrennt: die Flüssigkeit wird in ein hohes Cylinderglas gegossen und hier in kleinen Antheilen mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, wobei ein starkes Aufbrausen entsteht, Eisenoryd und Manganoryd abgeschieden, die Kalk- und Talkerde aber als doppelt kohlensaure Salze gelöst werden. Nach Absetzung des Niederschlages wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, hier mit kaltem Wasser gehörig ausgewaschen und dann wieder in Salzsäure gelöst; diese salzsaure Flüssigkeit wird durch Ammoniak vollkommen neutralisirt und mit bernsteinsaurem Natron vermischt, wodurch das Eisenoryd als bernsteinsaures Eisenoryd abgeschieden wird; aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit und dem eingedampften Waschwasser wird das Manganoryd durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt; die gehörig ausgewaschenen und getrockneten Niederschläge werden in einem unbedeckten Platintiegel gegläht und die erhaltenen Dryde auf Drydul reducirt. 100 Gewichtstheile Eisenoryd entsprechen 89,78 Gewichtstheilen Eisenorydul und 100 Gewichtstheile Manganorydul (in welches sich der kohlensaure Manganorydul in der Rothglühhitze verwandelt) 93,044 Gewichtstheile Manganorydul.

Die von Eisen und Manganoryd getrennte Flüssigkeit und das Auswaschwasser wird, mit kohlenäuerlichem Kali oder Natron vermischt, zur Trockne verdunstet, dann der Rückstand mit Wasser übergossen und das Unlösliche, aus kohlen-saurer Kalkerde und Magnesia bestehend, gehörig mit Wasser gewaschen, worauf diese Erde auf die in A angegebenen Weise mittels Schwefelsäure u. s. w. getrennt werden.

In einigen Mineralwassern findet man auch kohlen-saure Strontia, Fluorkalium, phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Thonerde. Man bekommt die Strontia im Verlauf der Analyse mit dem Kalk, von welchem man sie auf die Weise trennt, daß man beide in Salpetersäure löst, die Lösung zur völligen Trockne verdunstet und den gewogenen Rückstand mit absolutem Alkohol übergießt; dieser löst nur den salpetersauren Kalk. — Die Gegenwart des Fluors wird entdeckt, wenn die in überschüssiger Salpetersäure gelösten Erden in einem mit einem Uhrglase bedeckten Platintigel abgedampft werden, worauf nach dem Eintrocknen der Masse bei Gegenwart des Fluors das Glas angegriffen wird. — Die phosphorsauren Erden werden mit dem Eisenoryd durch Ammoniak niedergeschlagen; die Thonerde wird aus dem Niederschlag durch Kali, welche zugleich auch ihre Phosphorsäure aufnimmt, ausgezogen und der phosphorsaure Kalk wird erhalten, wenn man ihn mit dem Eisenoryd in Salzsäure löst und letzteres aus der Lösung erst durch Cyaneisenkalium und dann den phosphorsauren Kalk durch Ammoniak fällt.

Die Analyse alkalischer Wasser, von der oben ein Ueberblick angegeben worden, ist einfacher. Nach Berzelius dampft man das Mineralwasser zur Trockne ab, glüht den Rückstand, wiegt ihn, sättigt ihn mit Essigsäure und behandelt die Flüssigkeit mit salpetersaurem oder eissigsaurem Baryt und nach Entfernung des dadurch entstehenden Niederschlags mit salpetersaurem Silberoryd (hierbei ist zu bemerken, daß man vor dem Niederschlagen mit salpetersaurem Silberoryd Salpetersäure zusetzen muß, damit kein eissigsaures Silber niedersalle, aber nicht die Salpetersäure am Anfang der Analyse zusetzen darf, da der salpetersaure Baryt schwer löslich in Wasser ist und sich nur schwierig aus dem schwefelsauren Baryt durch Waschen mit Wasser entfernen läßt). Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt und dem Chlorsilber berechnet man den Gehalt an schwefelsaurem Salz und Chlorid. Ist in einem solchen Wasser zugleich Phosphorsäure enthalten, wie es bisweilen der Fall ist, so muß die von dem Niederschlagen erhaltene Flüssigkeit durch Salzsäure von dem überschüssig zugesetzten Silbersalz befreit, filtrirt und in einer zugestopften Flasche mit äzendem Ammoniak übersättigt werden, wodurch basisch-phosphorsaure Baryt gefällt wird. Will man nachher auf Kali prüfen, so wird die von dem phosphorsauren Baryt enthaltende Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, das Salz in einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak aufgenommen, wobei der Baryt zurückbleibt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand gegläht, bis alles Ammoniak entfernt ist, und die Lösung mit Platinchlorid gefällt.

Zuweilen enthalten die alkalischen Wasser auch Lithion, welches auf zweierlei Weise entdeckt und abgeschieden werden kann. Man sättigt das kohlen-saure Alkali entweder mit Phosphorsäure nicht vollständig oder mit

überschüssiger Schwefelsäure, und dampft bis zur Trockne ab; bei Anwendung von Phosphorsäure wird der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, wo bei Gegenwart von Lithion ein weißes Pulver zurückbleibt, welches phosphorsaures Natron = Lithion ist und 12,38% Lithion enthält; ist mit Schwefelsäure übersättigt worden, so wird die überschüssige Schwefelsäure verjagt und das schwefelsaure Lithion, welches 26,568% Lithion enthält, mit Alkohol ausgezogen.

Berzelius bemerkt noch im Allgemeinen für die Analyse der Mineralwasser Folgendes: Die nun angeführten Proben sind jedoch mehr als Erkennungsproben zu betrachten. Sie so anzustellen, daß die relativen Quantitäten aller Bestandtheile, einer nach dem andern, mit völliger Richtigkeit bestimmt werden können, ist wohl selten bei einer und derselben Masse ausführbar. Aber nachdem man auf diese Weise das Salz untersucht, und seine Bestandtheile aufgefunden hat, sucht man die Quantität eines jeden Bestandtheils in einer besonderen Portion von dem Wasser zu bestimmen, z. B. in einer oder in mehreren zusammengegoßenen Maasflaschen davon.

Ist der Gehalt des Wassers so gering, daß dieses nicht thunlich ist, so läßt man eine größere und genau abgewogene Quantität Wasser in einer Schale verdunsten und gießt fortwährend hinzu, so daß die Masse nicht trocken wird. Enthält das Wasser Chlormagnesium, so wird dieses während der Verdunstung leicht zersezt: man vermischt daher das Wasser mit einer genau abgewogenen Menge von kohlensaurem Natron. Dieser Zusatz ist auch dann sehr zweckmäßig, wenn ein sehr geringhaltiges Wasser salpetersaure oder schwefelsaure Erdsalze enthält, weil man dann die Säure in der Natronverbindung angesammelt erhält.

Wenn man glaubt, eine hinreichende Menge Wasserrückstand erhalten zu haben, um ihn in mehrere Theile vertheilen zu können, so läßt man die Masse eintrocknen, aber nicht anders, als in der Wasserbadwärme, dann wird er mit destillirtem Wasser behandelt, bis sich alles darin lösliche aufgelöst hat, der Rückstand mit kochendem Wasser gewaschen und dieses Waschwasser der Lösung zugesügt. Diese Lösung wird nun in eine Flasche gewogen. Dann nimmt man davon gewogene Theile: einen Theil zur Ausfällung der Schwefelsäure, einen andern zur Bestimmung des Chlors, einen dritten zur Abscheidung der Quellsäure u. s. w. Alle diese Theile werden vorher nach ungleichen Umständen mit Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure gesättigt.

Enthält das Wasser kohlensaures Alkali, so wird ein Theil desselben mit neutraler salpetersaurer Kalkerde vermischt und verdunstet. Der dabei abgeschiedene kohlensaure Kalk wird gut ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, in Gyps verwandelt und nach dem Glühen als schwefelsaurer Kalk gewogen, wonach dann die Quantität des kohlensauren Alkali's berechnet werden kann. Andere Portionen werden zur Auffuchung des Lithions bestimmt, so wie auch zur Bestimmung der Quantität von Kali und Natron. Mit einem Wort, jeder Bestandtheil wird in einer besondern Portion gesucht, die entweder von dem Wasser selbst oder von dessen eingedampftem Rückstand gewonnen wird.

Der Theil des Rückstandes von dem eingedampften Wasser, welcher von Wasser nicht wieder gelöst wurde, wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung eingedampft, um darin die Kieselsäure unauflöslich

zu machen, worauf man den Rückstand mit ein wenig Salzsäure anfeuchtet und aufs Neue in Wasser löst. Diese Lösung wird mit ägendem Ammoniak gesättigt. Der Niederschlag, welcher entsteht, kann phosphorsaure Thonerde, phosphorsaure Kalkerde und Eisenoryd sein. Wie diese getrennt werden, ist bereits im Vorhergehenden angeführt worden. Was Ammoniak nicht fällt, ist Kalk- und Talkerde. Die erstere wird mit oralsäurem Ammoniak ausgefällt, die Flüssigkeit darauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand zur Zerstörung der Drallsäure und Verflüchtigung des Salmiaks gegläht. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die Talkerde auflöst. Die Lösung enthält oft, außer ein wenig Chlormagnesium, eine Spur von Chlorkalium oder Chlornatrium, welche in einer unlöslichen Gestalt als Doppelsilikate von Kalk und Alkali zurückgehalten waren. Diese Lösung wird mit ein wenig reinem Quecksilberoryd eingetrocknet und das Quecksilber wieder verflüchtigt, worauf das Wasser das alkalihaltige Salz auflöst und die Talkerde zurückläßt.

Ohne eine ganz besondere Einkochungsprobe für die Bestimmung der Kieselerde erhält man den Gehalt von dieser in dem alkalischen Wasser schwerlich richtig. Man setzt dann gegen das Ende der Verdunstung Salzsäure im Ueberschuß zu, verdampft damit zur Trockne und zieht den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aus, wobei die Kieselerde ungetheilt zurückbleibt. Ihr Gehalt ist nicht groß, aber gerade aus diesem Grunde kann ein sonst sehr geringer Fehler einen bedeutenden Bruch von diesem Gehalte ausmachen.

Hat man keine Gelegenheit, seine Versuche in der Nähe der Quelle, deren Wasser untersucht werden soll, anzustellen, sondern muß sie in dem versandten Wasser anstellen, so muß man das Wasser auf größere Flaschen von weißem Glas klar füllen, die mit gutschließenden Glasstöpseln versehen sind, und die der weiteren Sicherheit wegen mit feuchter Ochsenblase fest überbunden werden. Während des Transportes setzt das Wasser nicht selten Stoffe ab, die mit in Berechnung genommen werden müssen, und die man nicht in Flaschen von dunklem Glas sieht. Auch in Flaschen von weißem Glas sieht man diesen Absatz oft nicht eher, als bis die Flasche nach dem Ausleeren im Inneren zu trocknen anfängt. Dieser Absatz wird auf die Weise aufgelöst, daß man ein wenig concentrirte Salzsäure in die Flasche gießt, und über alle Punkte der Innenseite der Flasche fließen läßt, dann ein wenig Wasser hinzufügt, die saure Lösung herausfließen läßt und das, was ungelöst sitzen geblieben ist, mit Wasser und einer Federfahne losmacht. Gewöhnlich ist es eine Verbindung von Kieselsäure mit Eisenoryd und kohlensaure Erden, welche diesen Absatz im Inneren der Flaschen bilden.

Um solche Stoffe zu bestimmen, die in dem Wasser in sehr geringer Menge vorhanden sind, z. B. Jod, Brom, Fluor, Strontiaerde, Thonerde, Phosphorsäure u. s. w., läßt man an der Quelle 2 bis 3000 Kannen und noch mehr Wasser eindampfen. Dieses kann in einem rein geschuerten kupfernen Kessel, welcher 50 bis 100 Kannen faßt, geschehen. Während der Verdunstung wird dieser Kessel mit Leinwand überbunden, und, wenn $\frac{2}{3}$ des eingegossenen Wassers verdunstet sind, neues wieder zugegossen. Die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge wird in einem Gefäß von Porcellan, Silber oder Platin im Wasserbad bis zur Trockne eingekocht. Was denn in dem kupfernen Kessel ungelöst bleibt, wird mit verdünnter und vorher

durch Kochen von atmosphärischer Luft befreiter Salzsäure, welche das Metall dann nicht angreift, herausspült. Wäre jedoch dieses geschehen, so wird das Kupfer aus der filtrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die saure Lösung enthält oft phosphorsaure Thonerde, phosphorsaure Kalkerde, Fluorkalium, kohlensaure Strontiaerde u. s. w. (der Rückstand auf dem Filter Kieselerde), welche sich während der Verdunstung abgesetzt haben.

Basse und Westrumb entdeckten im Jahre 1805 in den schwefelhaltigen Quellen von Hameln einen eigenthümlichen Bestandtheil, welches sie Stinkharz nannten und in dem Gang der Analyse nicht erwähnt worden ist. Man kocht das Wasser in einer mit Vorlage versehenen Retorte ein und übergießt die bis nahe zur Trodne gebrachte Masse mit Alkohol, welcher dieses Stinkharz, nebst den in Alkohol löslichen Substanzen, löst. Die Alkoholauflösung wird abgeschieden, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt. Nach dem Versagen des Alkohols bleibt dieses Harz als ein gelbliches Del auf dem Wasser schwimmend zurück. Dieses Del zersetzt sich an der freien Luft, wird in eine harzartige kohlenhaltige Substanz verwandelt und setzt Schwefel ab. Sie hat einen höchst unangenehmen stinkenden Geruch, wird aus ihrer Auflösung in Alkohol durch Wasser niedergeschlagen, aber ist in reinem Wasser höchst schwer auflöslich. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer.

Dieses Stinkharz besteht aus einer harzartigen, mit Schwefel und Schwefelwasserstoff verbundenen Masse, ihrer Natur nach derjenigen ähnlich, welche man erhält, wenn Oele oder Harze mit Schwefel zusammengeschmolzen werden.

In vielen Fällen besteht nach Berzelius die beim Analysiren der Mineral- und Brunnenwasser sich vorfindende organische Substanz aus zwei eigenthümlichen Säuren, welche er Quellsäure und Quellsäure genannt hat. Man erhält dieselben aus einer besonderen Probe des Mineralwassers, indem man dessen Evaporat mit Essigsäure übersättigt, so daß eine deutliche saure Reaction eintritt, und dann so lange eine Lösung von essigsaurem Kupferoryd zusetzt, als diese noch eine braune Fällung hervorbringt, wobei quellsaures Kupferoryd niedergeschlagen wird, während quellsaures Kupferoryd in der Essigsäure gelöst bleibt. Nach dem Auswaschen des ersteren mit wenig Wasser wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt oder wenig übersättigt, wodurch quellsaures und essigsaures Kupferoryd gefällt wird; erwärmt man dabei bis zu $+50^{\circ}\text{C}$ und ist ein Ueberschuß von essigsaurem Kupferoryd vorhanden, so fällt sich das quellsaure Kupferoryd besser aus. So lange die abfiltrirte Flüssigkeit grünlich und nicht rein blau ist, so enthält sie noch quellsaures Kupferoryd, dessen Fällung durch einen vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und gelinde Erwärmung begünstigt werden kann. Die ausgewaschenen Niederschläge des quellsauren, wie des quellsauren Kupferorydes, werden, jeder für sich, mit ein wenig Wasser zerrührt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; da sich aber hierbei gewöhnlich das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun abscheidet und beim gleich darauf erfolgenden Filtriren die Flüssigkeit leberbraun abläuft, so muß man das Ganze zuvor 24 Stunden in einer wohlverschlossenen Flasche stehen lassen; um so mehr die Niederschläge mit Wasser behandelt wurden, um so schwieriger ist die Abscheidung des Schwefelkupfers, welches noch eine

kleine Menge Quellsäure enthält, die durch kohlensaures Alkali ausgezogen werden kann. Die von dem Schwefelkupfer ablaufende Flüssigkeit wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet, wo die Quellsäuren zurückbleiben, die dann gewogen werden.

Auch in dem eisenorydhaltigen Absatz einiger Mineralwasser sind die beiden Säuren enthalten; sie werden aus diesem, jedoch nicht ganz vollständig, durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge, bis der Absatz seinen Zusammenhang verloren und das Ansehen von gefällttem Eisenoryd erhalten hat, ausgezogen, die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und wie zuvor behandelt.

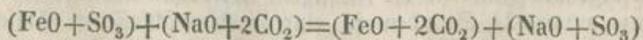
Nach den Versuchen von Turgin und Nees v. Esenbock d. J. sind die von Bauquelin in dem alkalischen Wasser bei Vichy und von Anglada in den Schwefelwassern der Pyrenäen gefundenen animalischen vegetabilischen Substanzen jedenfalls nichts anderes, als die Produkte von Oscillatorien, Tremellen oder Infusionstierchen, sind jedoch immer Gegenstände der chemischen Zerlegung.

Darstellung einiger künstlichen Mineralwasser. In der neueren Zeit hat man angefangen, die natürlichen Mineralwasser auf dem Wege der Kunst nachzubilden; besonders aber hat Struve sich mit großem Erfolg damit beschäftigt, und außer seinem ursprünglichen Etablissement in Dresden noch deren mehrere in den größten Städten von Europa errichtet. Ihm folgten mehrere Andere, so daß jetzt in manchen Gegenden der Gebrauch künstlicher Mineralwasser stärker ist, als der natürlicher Heilquellen. Struve, so wie auch die andern Unternehmer solcher Etablissements haben nichts Specielles über die Darstellung ihrer Mineralwässer bekannt gemacht und benutzen zur Verfertigung derselben eigenthümliche Apparate, die man nicht in Apotheken vorfindet. Wir können uns daher nur auf die Darstellung solcher Mineralwasser beschränken, deren Bereitungsweise bekannt ist und keine weiteren Apparate bedarf.

1) Künstliches Eisenwasser.

a) Zum innerlichen Gebrauch.

Nach J. W. Döbereiner setzt man stark mit Kohlensäure geschwängertes Wasser mit spiralförmig aufgewundenem, dünnem Eisendraht 24 bis 48 Stunden in einem wohlverschlossenen Gefäße in Berührung, wo sich das Eisen auf Kosten des Wassers in Drydul verwandelt und dieses als saures kohlensaures Eisenorydul auflöst. — Oder man löst in 16 Unzen luftleerem oder mit Kohlensäure geschwängertem Wasser 2, 3, 6, 12 oder 24 Gran frisch krystallisirtes schwefelsaures Eisenorydul und 2, 4, 8 oder 16 Gran doppelt kohlensaures Natron und bewahrt die Lösung in einer wohlverschlossenen Flasche auf. — Das nach der ersten Vorschrift erhaltene Eisenwasser enthält nur saures kohlensaures Eisenorydul, und, wenn die Einwirkung auf Eisen nicht zu lange erhalten worden ist, freie Kohlensäure; das nach der zweiten Vorschrift bereitete enthält, wenn die Lösung in ausgekochtem destillirtem Wasser vorgenommen worden ist, saures kohlensaures Eisenorydul und schwefelsaures Natron, was durch die Formel



versinnlicht wird; nimmt man hingegen mit Kohlensäure gesättigtes Wasser,

so bleibt die ganze in demselben enthaltene Kohlensäure ungebunden und das erhaltene Wasser ist ein Eisensäuerling. Das vorherige Auskochen des Wassers geschieht zur Entfernung des in ihm enthaltenen Sauerstoffgases, da dieses das Eisenorydul höher oxydiren und dann unlöslich machen würde. Nimmt man statt des reinen Wassers ein Brunnenwasser, welches aus Kalk und Talkerde haltigen Gebirgen hervorquillt, so erhält man ein den natürlichen Eisenwässern in qualitativer Beziehung näher stehendes Wasser.

b) Zum Baden.

Nach J. W. Döbereiner werden zu 200 bis 250 Maaf, in der Badewanne sich befindlichen Flußwasser 520 Gran frisch krystallisirter Eisenvitriol und 380 Gran concentrirte Schwefelsäure und hierauf unter fleißigem Umrühren eine Auflösung von 840 Gran gereinigter Pottasche in heißem Wasser gegossen; die angegebenen Gewichtsverhältnisse sind beinahe entsprechend 1 Misch. Gew. $\text{FeO} + \text{SO}_3$, 2 Misch. Gew. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ und 3 Misch. Gew. $\text{KO} + \text{CO}_2$; bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe wird $\text{FeO} + \text{SO}_3$ durch ein Misch. Gew. $\text{KO} + \text{CO}_2$ in $\text{FeO} + \text{CO}_2$ und $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 2 Misch. Gew. $\text{KO} + \text{CO}_2$ durch 2 Misch. Gew. SO_3 in 2 ($\text{KO} + \text{SO}_3$) und 2 CO_2 verwandelt, welche letztere zur Hälfte mit $\text{FeO} + \text{CO}_2$ zu $\text{FeO} + 2\text{CO}_2$ zusammentritt und sich zur anderen Hälfte im Wasser löst. — Oder man nimmt ein hartes, d. h. viel Kohlensäure und kohlenfauren Kalk enthaltendes Wasser und setzt zu jedem Pfund desselben 1—2 Gran frisch krystallisirten Eisenvitriol, wobei sich schwefelsaurer Kalk und saures kohlenfaures Eisenorydul bildet. Ein an Kohlensäure und Eisen sehr reiches Badwasser erhält man auch noch nach J. W. Döbereiner, wenn man Bierwürze mit dem 4 bis 8fachen Volumen lauwarmem Wasser vermischt, zu der Flüssigkeit etwas Bierhefen setzt, spiralförmig und vielseitig gebogenen Eisendraht hineinbringt und an einem warmen Ort der Gährung überläßt, wobei die auftretende Kohlensäure das durch das Wasser oxydulirte Eisen löst.

2) Künstliches Schwefelwasser.

a) Zum Trinken.

Nach J. W. Döbereiner werden 6—8 Gran Schwefelcalcium in 36 Unzen Selterswasser oder künstlichem kohlenfauren Wasser gelöst; es bildet sich hierbei Schwefelwasserstoff, welcher sich in dem Wasser und kohlenfaurer Kalk, welcher sich in der freien Kohlensäure löst.

Nach Ph. Gall soll man künstliches Nachner Wasser auf die Weise bereiten, daß man 9 Gran Kochsalz und 20 Gran kohlenfaures Natron in $21\frac{1}{2}$ Unzen Brunnenwasser löst und dann $5\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt.

b) Zum Baden.

Nach J. W. Döbereiner werden 2 bis 4 Unzen Schwefelcalcium und eben so viel Kreide zu 200—250 Maaf Flußwasser gegeben und dann 3—6 Unzen englische Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser vermischt worden ist, zugefetzt. Hierbei wird durch die Schwefelsäure auf Kosten des Wassers das Schwefelcalcium in Calciumoryd und Schwefelwasserstoffgas verwandelt und der kohlenfaure Kalk zerlegt, indem sich die Schwefelsäure sowohl mit dem Kalk der Kreide als auch mit dem aus dem Schwefelcalcium gebildeten Calciumoryd zu schwefelsaurem Kalk verbindet, welcher sich, wie das Schwefelwasserstoffgas und die Kohlensäure, in dem Wasser löst.

Nach der Pharm. austriac. soll man drei Unzen Schwefelkalkum und drei Drachmen Weinstensäure mit 12 Pfund Brunnenwasser in einer wohlverschlossenen Flasche $\frac{1}{4}$ Stunde lang schütteln, an einem kühlen Ort ungefähr 12 Stunden stehen lassen, und die klar abgegoßene Flüssigkeit, welcher als Liquor hydrosulfurelicus pro Balneo aufgeführt ist, in das schon vorbereitete laue Bad gießen.

3) Künstliches Salzwater.

Dieses wird bloß zum Baden benutzt, wozu man auf ein allgemeines Bad 2 bis 6 Pfund, zu einem Fußbad 3 bis 6 Unzen Kochsalz und gewöhnliches Brunnenwasser nimmt.

4) Künstliches Glaubersalzwater.

Dieses wird bloß zum Trinken benutzt, und soll nach Sundelin auf die Weise bereitet werden, daß man zwei Drachmen saures kohlensaures Natron und 2 Unzen gereinigtes krystallisirtes Glaubersalz in einer steinernen Flasche in 36 Unzen Brunnenwasser löst, hierauf 2 Drachmen verdünnte Schwefelsäure zusetzt und sogleich gut verkorst.

Nach Bischoff erhält man ein dem Marienbader Kreuzbrunnen ähnliches Wasser, wenn man 2,7 Gran wasserfreies kohlensaures Natron, 81 Gran wasserfreies Glaubersalz und 4,5 Gran kohlensauren Kalk in 18,000 Gran Roisdorfer Wasser auflöst.

Nach Klapproth wird der Karlsbader Sprudel auf die Weise nachgeahmt, daß man 191 Gran Glaubersalz, 127 Gran kohlensaures Natron und 39 Gran Kochsalz in einem Quart (Berl.) kochendem Wasser lösen und hierzu ebensoviel Selterswasser gießen soll. Ein dem Sprudel nach ähnlicheres Wasser wird nach Bischoff erhalten, wenn man in 5000 Gran Roisdorfer Wasser 1,5 Gran kohlensauren Kalk löst (vermöge der in jenem enthaltenen freien Kohlensäure) und eine kochende Lösung von 8,5 Gran wasserfreiem kohlensauren Natron, 22,5 Gran wasserfreiem Glaubersalz und 1 Gran Kochsalz in 5000 Gran Wasser zusetzt.

Künstlichen Marienbader Kreuzbrunnen soll man nach Schlesier auf die Weise darstellen, daß man in eine Flasche 12 Unzen Wasser wiegt, dann 6 Tropfen Tinctura Ferriacetica aetherea, hierauf 80 Gran verdünnte Schwefelsäure und 12 Tropfen Salzsäure und zuletzt 40 Gran doppelt kohlensaures Natron in ganzen Krystallen zusetzt, worauf man die Flasche augenblicklich fest verschließt.

5) Künstliches Bitterwater.

Nach J. W. Döbereiner erhält man ein dem Saidschäger Mineralwasser ähnliches Wasser, wenn man 275 Gran Bittersalz, 8—10 Gran kohlensaure Magnesia und 16 Unzen natürliches Selterswasser in einer Glasflasche an einem kühlen Ort und öfterem Umschütteln stehen läßt, dann die Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch schnell colirt und in einer gut verschlossenen steinernen Flasche aufbewahrt. — Nach einer anderen Vorschrift soll man 275 Gran Bittersalz, 7 Gran Chlormagnesium und 5 Gran weiße Magnesia in 16 Unzen kohlensaurem Wasser lösen. — Nach einer Vorschrift von Frank werden zu 42 Unzen Wasser 10 Drachmen verdünnte Schwefelsäure und 3 Drachmen weiße Magnesia gegeben und das Gefäß unmittelbar darauf gut verschlossen.

6) Künstliches alkalisches Wasser.

Nach Benghaus erhält man ein dem Emser Kesselbrunnen fast ganz gleiches Wasser, wenn man in 5000 Gran Geilnauer Wasser 5,093 Gran kohlensauren Kalk löset und hierzu eine Lösung von 32,040 Gran kohlensaurem Natron, 2,546 Gran Glaubersalz und 9,781 Gran Kochsalz in 15,000 Gran Wasser setzt. — Der Krähbchen zum Ems wird nach demselben auf die Weise nachgebildet, daß man 8,8122 Gran wasserfreies kohlensaures Natron und 0,771 Gran schwefelsaures Kalk in 5000 Gran Wasser löset und eben so viel Selterswasser zusetzt.

7) Künstlicher Sauerling.

Künstliches Selterswasser oder das sogenannte Sodawasser der Engländer wird auf die Weise erhalten, daß man auf 48 Unzen Brunnenwasser 90 Gran doppelt kohlensaures Natron und so viel geruchlose Salzsäure gibt, daß davon 82 Gran des aufgelöseten Salzes gesättigt werden können, worauf man augenblicklich die Flasche verschließt. — Ein noch stärkerer Sauerling wird nach Sundein's Vorschrift erhalten, nach welcher man auf 36 Unzen Brunnenwasser $3\frac{1}{2}$ Drachme doppelt kohlensaures Natron und so viel geruchlose Salzsäure gibt, daß davon $2\frac{1}{2}$ Drachme des aufgelöseten Salzes zersetzt werden. Bei Darstellung dieser im Sommer als kühlende Getränke sehr gut zu benutzenden Wasser muß man zuvor die Mächtigkeit der Salzsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Natron erforschen.

Oxydum nitrosum.

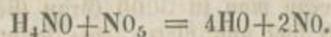
Gas Oxydum nitrosum; Stickstoffoxydulgas, dephlogistirtes Salpetergas, Luftgas. Pharm. univ.

Geschichte. Dieses Gas wurde im Jahr 1776 von Priestley entdeckt, später von Berthollet und den holländischen Chemikern Deiman, van Trooswyk, Laawrenburg und Woodt und besonders vielseitig von Davy untersucht. — Es bildet sich beim Lösen des Zinnes oder Eisens in sehr verdünnter Salpetersäure, bei der Einwirkung des schwefeligen Kalis auf Stickstoffoxydgas und bei der Erhitzung des salpetersauren Ammoniak.

Darstellung. Man gibt in eine gläserne Retorte so viel neutrales salpetersaures Ammoniak, daß jene ungefähr $\frac{1}{3}$ angefüllt ist und erhitzt es hierin mittels der Flamme einer Spirituslampe, so daß die schmelzende Masse immer im gelinden Sieden erhalten wird, wobei sich fortwährend und so lange Gas entwickelt, als noch schmelzendes Salz vorhanden ist. Das austretende Gas wird, wenn es aufbewahrt werden soll, in gläsernen Flaschen über lauwarmem Wasser oder, wenn es eingeathmet werden soll, in leeren, gut gereinigten und dichten thierischen Blasen gesammelt.

Erklärung. Das salpetersaure Ammoniak besteht aus gleichen Misch. Gewichten Ammoniumoxyd und Salpetersäure; da der Sauerstoff der letzteren nicht sehr fest gebunden ist, so wird er bei der Erhitzung so viel davon abgeschieden, als zur Drydation des im Ammoniumoxyd enthaltenen Wasserstoffes nothwendig ist; der dadurch frei werdende Stickstoff tritt mit dem in der Salpetersäure vorhandenen Stickstoff und dem nicht

abgegebenen Sauerstoff zu Stickstoffoxydul zusammen. In Formel läßt sich dieser Proceß ausdrücken durch:



Eigenschaften. Das Stickstoffoxydulgas ist farblos, von 1,527 spec. Gewicht oder 22mal schwerer als Wasserstoffgas, wird bei starker Pression und Abkühlung tropfbarflüssig, hat einen eigenthümlichen angenehmen Geruch und süßlichen angenehmen Geschmack, ist athmenbar (vergl. unten), nicht brennbar, unterhält aber das Verbrennen, reagirt weder sauer noch basisch und wird von Wasser zu $\frac{3}{4}$ und von Alkohol zu $1\frac{1}{2}$ seines Volumens absorhirt; durch Luft wird es nicht verändert.

Anwendung. Da dieses Gas bei 2 bis 5 Minuten anhaltendem Einathmen einen angenehmen, oft bis zur größten Fröhlichkeit übergehenden, kurzen Rausch bewirkt, so hat man es in England zu diesem Zweck benutzt und in Amerika soll es bereits mit glücklichem Erfolg bei melancholischen Personen angeordnet worden sein. Es verdient eine größere Aufmerksamkeit der Aerzte, die vielleicht dadurch von ihm abgewendet worden ist, daß es mitunter, außer der nach dem Rausch eintretenden Abspannung, sehr unangenehme Zufälle erregt hat, die jedenfalls aber durch Verunreinigung des Gases mit Chlor, salpetriger Säure u. s. w. herbeigeführt worden sind.

A n h a n g.

Aër atmosphaericus.

Gas atmosphaericum s. ventosum; Atmosphärische oder gemeine Luft, atmosphärisches Gas.

Geschichte. Die unseren Planeten umgebende Luft wurde von den Naturphilosophen bald für eine eigenthümliche elementare Materie, bald für luftförmig gewordenes Wasser gehalten, bis endlich durch die Entdeckung der Gasarten in dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts auch dargethan wurde, daß sie aus zwei verschiedenen Gasarten, dem Stickstoffgas und Sauerstoffgas bestehe; schon Cavendish ermittelte die quantitativen Verhältnisse, aber ganz genau wurde sie erst zu Anfange dieses Jahrhunderts durch A. v. Humboldt und Gay-Lussac ermittelt und nachher von vielen andern chemischen Naturforschern bestätigt. Diese Naturforscher fanden, daß die atmosphärische Luft überall, auf Höhen wie in Tiefen, in nicht luftdicht verschlossenen Räumen wie im Freien, in allen Zonen und zu allen Jahreszeiten in ihren Verhältnissen zwischen Stickstoffgas und Sauerstoffgas immer constant zusammengesetzt sei aus 79 Volumen des ersteren und 21 Volumen des letzteren. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft gab Veranlassung, daß dieselbe von mehreren Chemikern als eine chemische Verbindung, die der Formel N_2O entspreche, betrachtet wurde, wogegen aber so viele Erscheinungen sprechen, daß sie jetzt allgemein als ein Gemenge betrachtet wird. Außer diesen beiden Gasarten enthält die atmosphärische Luft noch Wasserdampf, dessen Menge aber je nach der Temperatur sehr verschieden ist, Kohlen säuregas, dessen

Menge in Mittel auf 2000 Volumen nur ein Volumen beträgt, und äußerst geringe Mengen von Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas, wie Boussingault gefunden haben will; alle die flüchtigen Stoffe, die stets von der Erde aufsteigen, sind unmeßbar, weil sie theils von der Luft selbst nach und nach zersezt, theils von dem Meere und der Erde wieder angezogen und so verändert werden, daß sie nach kurzer Zeit völlig verschwinden.

Nach Prevost's Berechnungen ist die ganze Masse der Luft gleich dem Gewichte von 3986 französischen oder 2391,6 geographischen Kubikmeilen und der Menge des in ihm enthaltenen Sauerstoffgases gleich dem Gewicht von 900 französischen Kubikmeilen Quecksilber. Berechnet man nun, daß die geographische Kubikmeile gleich ist $23,600 + 23,600 + 23,600$ Kubikfuß, ein Kubikfuß $= 1728$ Kubikzoll ist, 1 Kubikfuß Quecksilber 16,16 Loth wiegt und 900 französische Kubikmeilen gleich sind 540 geographischen Kubikmeilen, so kann man aus der herauskommenden Zahl wohl erschen, wie viel Sauerstoffgas entfernt werden muß, um mit unseren gewöhnlichen Mitteln eine Abnahme desselben in der atmosphärischen Luft nachweisen zu können.

Allgemeine Eigenschaften der Luft und Gasarten. Die atmosphärische Luft ist farblos und durchsichtig, geruch- und geschmacklos, wie alle Gasarten sperrbar, der Ausdehnung und Zusammenpressung fähig, wobei sie ihr Volumen, wie das der meisten andern Gasarten, genau im umgekehrten Verhältniß des Druckes ändert, d. h. eine gegebene Menge Luft wird bei verdoppeltem Druck um die Hälfte verkleinert, oder verdoppelt, wenn der Druck um die Hälfte vermindert wird. Die Luft wird, wie jeder andere fester, flüssiger oder gasförmiger Körper unseres Planeten, von diesem angezogen und dadurch nicht nur gegen unendliche Ausdehnung oder Zerstreung im Raum geschützt, sondern selbst mit der Eigenschaft der Schwere begabt, so daß sie gegen die Oberfläche der Erde im Mittel einen so starken Druck ausübt, als eine 28 Zoll hohe Schicht Quecksilber bewirken würde. Unter diesem Druck, welcher der Normaldruck genannt wird, und bei 0°C . wiegen 100 rhein. Duodecimalkubikzolle Luft nahe 38 Gran N. M. Gew. Da nun die Luft in verschiedenen Höhen einem verschiedenen durch sich selbst bewirkten Druck ausgesetzt ist, dieser aber mit der Höhe immer mehr abnimmt, so müssen die höheren Luftschichten minder dicht sein, als die an der Erde befindlichen; in einer Höhe von 13,407 Fuß hat die Atmosphäre der Rechnung nach nur die halbe Dichtigkeit der an der Meeresfläche befindlichen Luft, d. h. 1 Volumen dehnt sich dort zu 2 aus und das Barometer zeigt dann nur 14 Zoll Druck; in einer Höhe von $2 + 13,407$ Fuß würde sich das schon verdoppelte Volumen nochmals verdoppeln u. s. w. Hieraus und besonders aus den Berechnungen der Strahlenbrechung nimmt man an, daß unser atmosphärischer Dunstkreis im Mittel eine Höhe von $9\frac{3}{4}$ deutschen Meilen hat; würde hingegen die Luft überall von gleicher Dichtigkeit sein, so betrüge ihre Höhe nicht mehr als 24,383 Fuß oder etwas mehr als eine Meile. — Durch die Wärme wird die atmosphärische Luft und jeder andere gasförmige Körper wenigstens zwischen -10 und $+100^{\circ}\text{C}$., gleichförmig ausgedehnt und zwar für jeden Grad des 100theiligen Thermometers um 0,00375 oder $\frac{1}{267}$ (richtiger $\frac{1}{266\frac{2}{3}}$) ihres Volumens, wonach 100 Volumen irgend einer Luftart bei der Temperatur 0° beim Erhitzen bis $+100^{\circ}\text{C}$. zu 137,5 Volumen ausgedehnt

werden. Der Dampf des Wassers (so wie jeder andern verdampfbaaren Flüssigkeit) vergrößern das Volumen jeder Luftart, da sich jener und diese gegenseitig wie leere Räume verhalten; diese Ausdehnung nimmt mit der Temperatur zu (s. d. Art. „Wasser“). Es ist für den Pharmaceuten von großer Wichtigkeit, dieses Verhalten der Luft gegen Wärme und Wasserdämpfe zu kennen, wie z. B. bei Destillationen der durch Wärme und Dämpfe in ihrer Raummenge vergrößerten Luft Ausgang gestattet werden muß, wenn nicht ein Zersprengen des Apparates herbeigeführt oder doch wenigstens die Destillation gehemmt werden soll. Noch wichtiger ist aber der Druck der Luft auf eingesperrte Gasarten und die durch Wärme und Wasserdunst bewirkte Volumenveränderung derselben bei wissenschaftlichen Untersuchungen. Diese Ursachen einer Volumenänderung müssen alle berücksichtigt werden, wenn es sich auf Bestimmung des Gewichtes einer gegebenen Raummenge irgend einer Gasart handelt, denn diese sind alle für die Temperatur 0° , für einen Luftdruck von 28" var. Barometerstand und im wasserfreien Zustand berechnet. Da durch die Wärme die Gasarten, sie mögen irgend einem Druck ausgesetzt sein, gleichartig ausgedehnt werden, so muß die dadurch bewirkte Ausdehnung zuerst corrigirt und dann erst die für den Druck und die Tension der Wasserdünste nöthige Correction vorgenommen. Hätte man z. B. 8 Kubikzolle Sauerstoffgas bei irgend einer Untersuchung erhalten und man berücksichtigte bei seiner Reduction auf das Gewicht weder Temperatur, noch Druck und Gegenwart von Wasserdünsten, so würde man jenes = 3,366 Gran finden; während der Beobachtung sei aber die Temperatur $+20^{\circ}\text{C.}$, das Barometer zeige 27,5 Zoll (330") Luftdruck und das Gas sei mit Wasser in Berührung, so würde man nach der Correction nur 7,06 Kubikzoll Sauerstoffgas haben, welche 2,97 Gran wiegen, denn

$$(267+20)=287:267=8:7,44 \text{ (Wärmecorrection),}$$

$$336:330=7,44:7,30 \text{ (Luftdruckcorrection),}$$

$$336:(336-9,96)325,04=7,3:7,06 \text{ (Tensionscorrection),}$$

$$100:42,075-7,06:2,97 \text{ (Gewichtsberechnung).}$$

Hat man über Quecksilber die Luftart aufgesammelt und ist man nicht mit einem Apparat versehen, daß äußerer und innerer Quecksilberspiegel in gleiche Höhe gebracht werden können, so muß die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre oder Glocke genau gemessen und als verminderter Luftdruck berechnet werden, da durch das Bestreben des Quecksilbers (und jeder andern Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht man aber kennen muß, wenn die Berechnung genau sein soll) sich ins Gleichgewicht zu stellen, die eingeschlossene Luft eben so sehr ausgedehnt wird, als eine gleiche Verminderung des äußern Luftdruckes vermindern würde.

In chemischer Beziehung hat die atmosphärische Luft die Eigenschaften des mit Stickstoffgas verdünnten Sauerstoffgases; sie reagirt nämlich weder sauer noch alkalisch, färbt das in Ammoniak gelöste Kupferorydul und den in Kalkwasser gelösten Indigkoff augenblicklich blau und wirkt nur deshalb auf Kalkwasser, weil sie immer eine geringe Menge Kohlenensäure enthält.

Bei dem Respirations- und Verbrennungsproceß wird das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft mit anderer Materie verbunden, entweder in jener aufgelöst oder von dieser in den festen Zustand übergeführt; bei dem Respirationsproceß im eingeschlossenen Raum wird das Volumen der atmosphärischen Luft nicht merklich verändert, indem zwar ein Theil des Sauerstoffs verschwindet, dafür aber ein gleiches Volumen Kohlenäuregas eintritt; läßt man daher längere Zeit Thiere darin einathmen oder brennbare Körper in verschlossener Luft verbrennen, so wird mehr oder minder rasch der größte Theil des Sauerstoffgases verzehrt und die Luft hört auf, die Respiration und Verbrennung zu unterhalten, wofür das endliche Verlöschen des Feuers und brennender Körper, das Ersticken der Menschen und Thiere und das Absterben der Pflanzen in gegen frischen Luftzutritt geschützten Räumen rührt.

Reinigung und Verbesserung der Luft. Die Luft eingeschlossener, aber auch freier Räume, kann durch verschiedene Verunreinigungen für den menschlichen Aufenthalt entweder ganz untauglich sein, d. h. sie kann den Respirations- (und Verbrennungs-) Proceß nicht mehr unterhalten und hat dann Erstickn zu Folge, oder sie ist mit Gasarten und Dämpfen, so wie auch mit Miasmen und stinkenden Effluvien geschwängert, indem sie zwar das Athmen (und Verbrennen) unterhalten kann, aber entweder auf den menschlichen Organismus nachtheilig wirkt, oder die Fortpflanzung, d. h. die Ansteckung gewisser Krankheiten verursacht, oder sie ist mit brennbaren Gasarten geschwängert und entzündet diese, wenn ein brennender oder glühender Körper hineingebracht wird, wodurch in größeren Räumen die furchbarsten Explosionen und denen zu Folge habenden Zerstörungen verursacht werden können.

Diejenige Luft, welche den Respirations- und Verbrennungsproceß nicht mehr unterhalten kann, ist durch solche Proceße ihres freien Sauerstoffgases beraubt und gewöhnlich mit Kohlenäure, mitunter aber auch mit Kohlenoxydgas geschwängert worden. Sie findet sich in solchen Räumen, in welchem sich bei dichtem Verschlus viele Menschen befinden, Kohlenfeuer brennt, oder wenn die Defen vor dem vollkommenen Verbrennen der in ihnen befindlichen brennenden Körper in ihrer Mündung nach dem Rauchfang verschlossen werden. In solchen Fällen ist die Reinigung einfach durch Deffnen des Raumes, um frischer Luft den Zutritt zu gestatten, zu bewerkstelligen. Ist hingegen dem Raum durch Deffnen keine gehörige, schnell reinigende Zugluft zu geben, wie z. B. Kellern, so unterstützt man den schnellen Wechsel der Luft durch ein- oder mehrmaliges Hineinschießen eines blind geladenen Gewehres.

Luft, welche mit schädlichen Gasarten oder Dämpfen von saurer oder basischer Natur verunreinigt ist, wird entweder auf gleiche Weise durch Zugluft gereinigt oder, wenn dieses nicht ausführbar ist, mit Substanzen in Berührung gebracht, welche jene Stoffe binden. So werden saure Gasarten durch Ammoniak oder gelächsten Kalk, alkalische Dämpfe aber durch flüchtige Säuren, z. B. Essigsäure entfernt. In Kellern, die keinen gehörigen Zug haben, und in welchem sich gährende Flüssigkeiten oder andere Quellen für Kohlenäure befinden, und überhaupt an Orten ohne Zug, wo sich diese Gasart entwickeln kann, häuft sich diese mitunter so an, daß das Hineintreten von Menschen oder Thieren Erstickn zur Folge haben würde. Die Gegenwart der Kohlenäure in solchen Räumen läßt sich jedoch leicht dadurch ermitteln,

daß sie sich immer nur bis zu einer gewissen Höhe in einer solchen Masse anhäuft, welche den Lebens- und Verbrennungsproceß in ihr unmöglich macht. Geht oder steigt man nämlich vorsichtig in einen solchen Raum mit einem brennenden Körper in der Hand und hält das Feuer tief, so gewahrt man durch das Verlöschewollen die Kohlensäure, welche wegen ihres größeren specifischen Gewichtes sich in dem untersten Theile des Raumes anhäuft; man darf dann nicht weiter hineintreten und muß durch etwa vorhandene Zuglöcher und Hineinschießen einen Luftwechsel zu bewerkstelligen suchen; ist dieser nicht möglich, so gießt man eine dicke Kalkmilch in den Raum, wodurch die Kohlensäure in kurzer Zeit entfernt wird. Ueberhaupt ist es sehr zweckmäßig, in Bierkeller und an andere Orte, wo sich Kohlensäure in für die Menschen gefährlicher Menge ansammeln kann, frisch gebrannten Kalk in passenden Gefäßen aufzustellen und diesen von Zeit zu Zeit zu erneuern; hierdurch wird nicht allein immer die Kohlensäure, sondern auch die Feuchtigkeithaltigkeit angezogen.

In eingeschlossener oder freier Luft enthaltene Miasmen und stinkende Emissionen von faulenden Thier- und Pflanzenkörpern werden vorzüglich durch Chlorräucherungen (s. d. Artikel „Chlor“) zerstört. Für Krankenzimmer eignet sich zur Reinigung der Luft und wahrscheinlich auch zur Anziehung von Miasmen die frisch ausgeglühte Holzkohle am besten, da sie nichts ausgibt, sondern nur die Beimengungen der Luft anzieht und demnach den Kranken nicht belästigt, wie es die Räucherungen mit Chlor oder Salpetersäure thun. Man bringt die frisch geglühte und in verschlossenen Gefäßen abgekühlte Kohle entweder auf Siebe und hängt diese an einem Orte auf, wo eine fortwährende Strömung der Luft statt findet, wie über dem Ofen oder in dem kältesten Theile des Zimmers in eine Ecke oder legt die Kohle auf Schüsseln, befeuchtet sie etwas und stellt diese an verschiedenen Stellen des Zimmers auf.

Ist die Luft mit brennbaren Dämpfen geschwängert, wie es in Folge des Zerbrechens mit Alkohol oder Aether gefüllter Flaschen geschieht, so müssen und können diese nur durch Luftwechsel entfernt werden; bevor dieses geschehen ist, müssen alle brennenden oder glühenden Körper entfernt werden und muß man einen solchen Raum unbedingt durch künstliches Licht beleuchten, so muß man sich der Davy'schen Sicherheitslampe bedienen, wenn nicht Explosionen und Zerstörungen veranlaßt werden sollen.

Anwendung. Ueber die Luft in dieser Beziehung etwas zu sagen, ist unnöthig, da gewiß ein jeder Gebildete weiß, daß Leben, Zerstörung und Veränderung des thierischen und Pflanzenorganismus nur durch die Luft bedingt wird. In medicinischer Beziehung läßt sich jedoch Vieles über die Luft sagen, was hier zu weit führen würde; wir wollen nur hervorheben, welchen heilsamen Einfluß frische Luft auf Wiedergenesende und Ortswechsel, welcher demnach auch ein Luftwechsel ist, auf Kranke ausübt; in vielen Fällen, wo man dem Gebrauch der Bäder wieder Gesundheit zu verdanken hat, ist gewiß die reinere Luft der meist in Gebirgen und in der Nähe von Wäldungen liegenden Bäder gleichfalls von großem Einfluß auf die Wiedergenesung gewesen.

Untersuchung der Luft. Die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Bestandtheile der Luft ist ein höchst wichtiger Theil der angewandten Chemie und demnach auch der Pharmacie. Sie zerfällt in drei

Theile, nämlich in die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft, welche fälschlich Eudiometrie, Luftgütemesskunst, richtiger aber Drymetrie, Sauerstoffmesskunst genannt wird; in die Bestimmung des Wassergehaltes der Luft, welche Hygrometrie heißt, und in die Bestimmung des Kohlen säuregehaltes, welche Anthrakometrie genannt werden kann.

Die Drymetrie wird auf verschiedenen Wegen und in verschiedenen Apparaten, welche Drymeter, fälschlich aber Eudiometer genannt werden, ausgeführt und hat zum Zwecke, das Sauerstoffgas aus seiner Vermischung mit dem Stickstoffgas in die flüssige oder feste Form überzuführen und letzteres allein zurückzulassen. Man hat folgende Eudiometer:

1) Das Fontana'sche Eudiometer; man gibt in eine gleichmäßig eingetheilte Glasröhre oder Glocke ein bestimmtes Volumen atmosphärische Luft und läßt so lange Salpetergas Zutreten, als sich noch rothe Dämpfe bilden, welche salpetrige Säure und durch Verbindung des Salpetergases mit Sauerstoffgas entstanden sind; die gebildete salpetrige Säure löst sich in dem Sperrwasser und Stickstoffgas bleibt zurück; auf diese Weise kann $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{3}$ der eingeschlossenen Luft verzehrt werden, weshalb dieses Eudiometer unzuverlässig ist.

1) Das Berthollet'sche oder Achar'd'sche Eudiometer; man bringt ein an einer Nadel und dergleichen befestigtes Stück Phosphor in eine bestimmte Menge atmosphärische Luft und läßt den Phosphor so lange darin, als noch eine Raumverminderung derselben statt findet; schon bei gewöhnlicher Temperatur zieht nämlich der Phosphor aus der Luft das Sauerstoffgas an und verwandelt sich in phosphorige Säure, welche von dem Sperrwasser aufgelöst wird. Man erhält bei dieser Operationsweise ungefähr 18—19 Volumenprocente Verlust, welche den Sauerstoffgehalt der Luft ausdrücken; es wird demnach auch kein genaues Resultat erhalten und man muß, da der Versuch mehrere Tage dauern kann, die Temperatur und den Luftdruck bei Anfang und bei Ende des Versuches bemerken, um bei einer Verschiedenheit die Correction vorzunehmen.

3) Das Raboul'sche Eudiometer, in welchem der Sauerstoffgehalt der Luft durch rasch verbrennenden Phosphor bestimmt wird. In eine graduirte, an dem zugeschmolzenen Ende etwas umgebogene oder zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre bringt man über Quecksilber eine bestimmte Menge Luft und dann ein Stückchen trocknen Phosphor, welcher mittels eines Drahtes in der schief geneigten Röhre bis zu dem umgebogenen oder ausgeblasenen Theil geschoben wird; hier erhitzt man denselben, während die Oeffnung der Röhre unter Quecksilber mit dem Finger verschlossen wird, durch die Flamme einer Spirituslampe bis zum Schmelzen, wobei er sich entzündet und zum Theil durch den Sauerstoff der Luft in Phosphorsäure verwandelt; brennt er nicht mehr, so erwärmt man ihn von Neuem bis zum Schmelzen und läßt ihn in dem mit Luft erfüllten Raum der Röhre an den Wänden derselben herumfließen, wobei die letzten Antheile des Sauerstoffgases angezogen werden. Nach dem Abkühlen nimmt man den Finger unter dem Quecksilber weg, worauf das Quecksilber um so viel höher in die Röhre steigt, als die Menge des verzehrten Sauerstoffgases beträgt. Man kann auch den Versuch in der Weise abändern, daß man eine Glasugel mit

Hals genau mit Wasser ausmüßt, dann sie entleert, trocknet, ein Stückchen trocknen Phosphor hineingibt und augenblicklich mit thierischer Blase luftdicht verschließt; man erhitzt hierauf den Phosphor bis zur Entzündung, läßt ihn durch weitere Erwärmung an den Wänden der Kugel herumfließen, diese dann erkalten und stößt dann, mit der Oeffnung in Wasser getaucht, mittels eines scharfen oder spizen Gegenstandes ein Loch in die Blase, wo dann das verzehrte Sauerstoffgas durch Wasser ersetzt wird, welches dann wieder genau gemessen wird. Auf diese Weise findet man in der Luft zwischen 20 — 21 Volumenprocente Sauerstoffgas.

- 4) Das Scheele'sche Eudiometer; man füllt in eine graduirte Röhre so viel Schwefelleberlösung, daß der leerbleibende Raum eine bestimmbare Menge Luft enthält, stürzt dann, indem man die Oeffnung mit dem Finger verschließt, die Röhre in Schwefelleberlösung um, schüttelt die eingeschlossene Luft mehrere Male mit der Schwefelleberlösung und läßt beide so lange auf einander wirken, bis keine Raumverminderung der eingeschlossenen Luft mehr statt findet; der Sauerstoff derselben verbindet sich nämlich mit dem Schwefel und Kalium der Schwefelleber, und Stickstoffgas bleibt zurück. Auch auf diese Weise wird kein ganz genaues Resultat erhalten.
- 5) Das Davy'sche Eudiometer; man behandelt eine bestimmte Menge atmosphärische Luft auf dieselbe Weise, wie bei der Schwefelleberlösung, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenorydul, welche mit Salpetergas gesättigt worden ist, wobei letzteres höher oxydirt wird und dann in diesem Zustand wieder auf das Eisenorydul höher oxydierend wirkt; es wird jedoch ebenfalls kein genaues Resultat erhalten.
- 6) Das Volta'sche Eudiometer; man bringt in eine mit Metalldrähten zur Ueberleitung des elektrischen Funkens versehene graduirte Glasröhre eine bestimmte Menge Luft und dann eine ebenfalls bestimmte Menge Wasserstoffgas und läßt den elektrischen Funken durchschlagen, wobei sich das Wasserstoffgas auf Kosten des Sauerstoffgases unter Lusterscheinung verbrennt; bei gehörigem Zusatz von Wasserstoff wird aller Sauerstoff der Luft angezogen und in Wasser verwandelt. Wenn man mit den gehörigen Vorsichtsmaßregeln den Versuch unternimmt, so erhält man hierdurch ein ganz genaues Resultat. Man hat nämlich dabei zu berücksichtigen, daß bei der Entzündung der mit Wasserstoffgas vermengten Luft eine augenblickliche Volumenausdehnung des gebildeten Wasserdampfes und des mit ihm vermengten Stickstoffgases statt findet und deshalb die sogenannten Verpuffungsröhren entweder hinreichend lang sein müssen oder nicht zu viel des Gasgemisches enthalten dürfen. Bemerkt man bei dem Verpuffen ein Aufsteigen von Luftblasen in dem Wasser außerhalb der Röhre, so ist ein Theil der eingeschlossenen Luft herausgestoßen worden und das Resultat ist ungenau und deshalb unbrauchbar. Nach einiger Uebung lernt man leicht, welche Quantität von Luftmenge in einer Röhre durch den elektrischen Funken entzündet werden kann, ohne daß ein Verlust von Luft statt findet. Zur Verhütung dieses Uebelstandes ist auch das ursprüngliche Volta'sche Eudiometer an der entgegengesetzten Seite mit einem Hahn ver-

sehen, welcher vor der Verpuffung verschlossen wird und Gay-Lussac hat das offene Ende mit einem sich nach innen öffnenden Ventil versehen, wobei kein Herausschlagen der Luft, aber dafür, wenn größere Mengen des Luftgemenges entzündet werden, ein Zerschmettern des Apparates stattfinden kann. — Ein anderer Uebelstand, der ein ungenaues Resultat herbeiführen kann, besteht in der Unreinheit des auf gewöhnlichem Wege dargestellten Wasserstoffgases, weshalb man für derartige Untersuchungen nur das auf elektrischem Wege (s. S. 9. ff.) dargestellte Wasserstoffgas verwenden darf. Noch ein anderweiter Fehler kann dadurch herbeigeführt werden, daß sowohl das Wasserstoffgas über nicht ausgekochtem Wasser aufbewahrt oder aufgesammelt wurde, als auch die Verpuffung über nicht ausgekochtem Wasser vorgenommen wird; besonders aber letzteres muß sehr berücksichtigt werden, da nach statt gefundener Verpuffung und Abkühlung ein augenblicklich luftverdünnter Raum entsteht, welcher die in dem Wasser enthaltene Luft anzieht. — Läßt man das Wasserstoffgas nach der atmosphärischen Luft in die Röhre steigen (in dem Verhältniß von 2 atmosphärische Luft zu 1 Wasserstoffgas), so wird dadurch ein genaueres Vermischen der Luftarten bedingt, indem jenes als der leichteste Körper in die Höhe steigt und sich dabei mit dieser innigst vermischt; hat man dann noch mit den angegebenen Vorsichtsmaßregeln die Verpuffung vorbereitet und sind die zur Ueberleitung des elektrischen Funkens trocken, so wird das Gasgemische durch den elektrischen Funken einer Leidner Flasche, die an einer kleinen Elektrifirmaschine oder an einem Elektrophor geladen worden ist, gewiß jedesmal entzündet und ein genaues Resultat erhalten. Man läßt nämlich nach statt gefundener Verpuffung abkühlen und liest dann die Menge des noch mit Luft erfüllten Raumes ab (man muß vor wie nach dem Verpuffen die Röhre so weit in das Sperrwasser einsenken, daß innerer und äußerer Wasserspiegel gleich sind, die Menge der eingeschlossenen Luft, so wie des hinzugelassenen Wasserstoffgases genau bestimmen und bemerken und darf während dieser Bestimmung, so wie bei der nach statt gefundener Verpuffung, den mit Luft erfüllten Theil der Röhre nicht mit der Hand berühren, da dadurch eine Ausdehnung der eingeschlossenen Luft bewirkt wird); die Raumverminderung, welche nach der Verpuffung eingetreten, ist entstanden durch die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas; da sich aber 2 Volumen von jenem mit 1 Volumen von diesem zu Wasser verbinden, so braucht die Verminderung bloß durch die Zahl 3 dividirt zu werden, um die Menge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases zu bestimmen. Man hätte z. B. 15 Volumen Luft auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, so gibt man 7,5 Volumen Wasserstoffgas zu und hat nun ein Gasgemenge von 22,5 Volumen; nach der Verpuffung würden 15,1 Volumen Luft übrig bleiben, also eine Raumverminderung von 9,4 Volumen eingetreten sein; diese zeigen 3,133 Volumen Sauerstoffgas an, wonach in 100 Volumen Luft 20,88 Volumen Sauerstoffgas enthalten wären, was auch das gewöhnliche Resultat ist. Ist nach der Verpuffung eine so große Raumverminderung eingetreten, daß dadurch das ganze Wasserstoffgas in Rechnung genommen werden muß, so ist entweder die Luft sauerstoffreicher (wie z. B. die aus dem Wasser durch Kochen erhaltene) oder es hat ein nicht wahrgenommenes Herausstoßen von

Luft wahrgenommen; im ersten Falle muß man die Verpuffung mit einer größern Menge von Wasserstoffgas, ungefähr gleiche Volumentheile von diesem und der zu untersuchenden Luft, vornehmen, im letzten Fall aber überhaupt wiederholen.

7) Das Döbereiner'sche Eudiometer ist dem Volta'schen Eudiometer nachgebildet, nur daß die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Wasserstoffgas durch Platin eingeleitet und ausgeführt wird. In diesem Apparat kann selbst dann noch der Gehalt an Sauerstoff (oder Wasserstoffgas) durch Wasserstoffgas (oder Sauerstoffgas) bestimmt werden, wenn die Menge desselben so gering, daß wegen der Verdünnung mit andern Gasarten der elektrische Funken nicht mehr zündet, d. h. keine Verbindung zwischen den beiden Gasarten einleitet; die Raumverminderung, welche nach einiger Zeit eingetreten ist und constant bleibt, wird ebenfalls mit 3 dividirt, um die Menge des Sauerstoffgases zu finden. (Hat man hingegen Wasserstoffgas aus einem Gasgemenge durch Sauerstoffgas zu bestimmen, so muß man die gefundene Raumverminderung mit 1,5 dividiren, sowohl in dem Döbereiner'schen als auch in dem Volta'schen Eudiometer.) — J. W. Döbereiner hat mehrere Arten des Platineudiometers eingeführt: können die Untersuchungen über Quecksilber ausgeführt werden, so nimmt man eine gewöhnliche graduirte Röhre oder Glocke, füllt diese mit Quecksilber an, stürzt diese in Quecksilber um und läßt dann die in Untersuchung zu nehmende Luft und hierauf das Wasserstoffgas Zutreten, worauf man in das Gasgemische eine an einem dünnen, leicht biegsamen Platin- oder Eisendraht befindliche Platinkugel einsteigen läßt. Sind die Gasarten nicht zu sehr verdünnt und enthält die Platinkugel nicht zu viel Thon (s. weiter unten), so ist die Einwirkung des Platins so energisch auf das Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, daß die Kugel wenigstens stellenweise zum Glühen kommt; bei verdünnten Gasarten oder sehr thonreichen Platinkugeln findet die Verbindung zwischen beiden Gasarten statt, ohne daß man ein Glühen des Platins bemerken kann. Ist die Verbindung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas vollständig ausgeführt, d. h. findet keine weitere Raumverminderung statt, wo sich dann jene Gasarten in dem Verhältnis von 2:1 verbunden haben, so zieht man die Platinkugel wieder heraus und bestimmt die Raumverminderung. — Die Platinkugeln werden auf die Weise verfertigt, daß man 4 Theile Platinsalmiak und 1 Theil noch nicht geglühten Pfeisenthon mit der gehörigen Menge Wasser zu einem steifen Teig vermischt und aus diesem erbsengroße Kugeln formt, welche mit einer Nadel durchstochen, dann getrocknet und geglüht werden. Vor dem Gebrauch müssen sie jedesmal von Neuem geglüht werden. — Für die Untersuchungen der über Wasser befindlichen Gasarten mittels Platin hat Döbereiner einen eigenthümlichen Eudiometer eingeführt; er besteht aus einer graduirten Röhre, die ursprünglich an beiden Enden offen ist, aber an der einen Oeffnung mit einer Metallhülse verschlossen wird; in dieser Metallhülse befindet sich ein großes Rußgewinde, welches zur Hälfte eine gehörig weite Oeffnung, zur andern Hälfte aber eine Röhre hat, in welcher ein hinreichend langer Metallstift luftdicht einsetzt; an das innere Ende des Metallstiftes ist mittels

Platindracht ein Platinschwamm befestigt. Vor der Füllung wird das Nußgewinde so gestellt, daß man den Platinschwamm in die weitere Oeffnung des Gewindes ziehen und dieses dann so drehen kann, daß beim Füllen der Röhre mit Wasser der Platinschwamm nicht befeuchtet werden kann; man stürzt dann das Eudiometer in Wasser um, läßt die zu untersuchende Luft und dann das Wasserstoffgas einsteigen, bestimmt die Menge beider genau, jedes für sich und beide zusammen, und dreht dann das Nußgewinde, so daß der an dem Stißt befindliche Platinschwamm in das Gasgemenge eingeschoben werden kann, worauf alsbald die Verbindung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas eingeleitet wird; nach Beendigung derselben bestimmt man die Raumverminderung, zieht den Platinschwamm in die Höhe und dreht das Gewinde wieder seithalb, damit jener gegen das Wasser geschützt wird. — Ein einfacherer Platineudiometer für die gasometrischen Untersuchungen über Wasser ist ebenfalls von Döber-
einer angegeben worden und wird auf die Weise dargestellt, daß man eine gewöhnliche graduirte Glasröhre mit einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Platinoryd in Weingeist anfüllt und hiermit so lange dem Einflusse des Sonnen- oder starken Tageslichtes aussetzt, bis die innere Oberfläche der Röhre grau oder stark getrübt erscheint, worauf die Flüssigkeit zu gleichem Zweck in eine andere Röhre gegossen werden kann. In eine so vorgerichtete Röhre läßt man die atmosphärische Luft einsteigen und bringt dann das Wasserstoffgas zu, welches aber zuvor schon in einer anderen Röhre abgemessen sein muß, weil das höchst feinertheilte Platin so rasch auf das Gemenge wirkt, daß schon eine Verbindung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas eingeleitet ist, ehe man die Menge des gesammten Gases bestimmen kann. Findet keine Raumverminderung weiter statt, so wird diese bestimmt und auf Sauerstoffgas berechnet.

- 8) Nach Brunner bestimmt man die Menge des in der Luft enthaltenen Sauerstoffgases dem Gewicht nach aus einem bestimmten Volumen, indem man sie durch eine lange Röhre streichen läßt, in welcher sich Phosphor und phosphorige Säure befindet; man bedient sich hierzu des Apparates, wie er von Brunner zur Bestimmung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft construirt worden ist.
- 9) Nach Saussure wird die Menge des Sauerstoffgases dem Volumen nach auf die Weise bestimmt, daß man in eine genau ausgemessene Flasche Drehspäne von Blei und etwas Wasser bringt, die Flasche gut verschließt und sie 3 Stunden lang in schüttelnder Bewegung erhält. Die Raumverminderung nach dieser Zeit ist Sauerstoffgas, welches sich mit Blei und Wasser zu Bleiorydhydrat verbunden hat.
- 10) Nach Gay-Lussac werden in eine atmosphärische Luft enthaltene Röhre mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtete Streifen von Kupferblech gebracht, welche das Sauerstoffgas rasch absorbiren. — Hiernach, wie nach Saussure und Brunner werden genaue Resultate erhalten.
- 11) Nach Dumas und Boussingault wird in eine luftleer gemachte, mit Hähnen versehene, gewogene Kugel eine mit feinertheiltem, metallischem Kupfer gefüllte, mit zwei Hähnen versehene, ebenfalls gewogene Röhre und an diese zwei andere mit Kalihydrat und Schwefel-

säure gefüllte Röhren gesetzt, die Röhre mit dem Kupfer stark erhitzt und hierauf die Hähne geöffnet, wobei die atmosphärische Luft einströmt, an das Kalihydrat die Kohlensäure, an die Schwefelsäure das Wasser und an das erhitzte Kupfer den Sauerstoff abgibt und reines Stickgas in die Kugel dringt. Man schließt hierauf alle Hähne, wiegt Röhre und Kugel und macht beide durch die Luftpumpe wieder leer; die Gewichts-differenz gibt die Menge des Stickgases und die Gewichtszunahme der Röhre mit Kupfer für sich allein die Menge des Sauerstoffes an.

Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft wird nach Saussure auf die Weise ausgeführt, daß man einen mit Wasser gefüllten Ballon, dessen Inhalt man ausgemessen haben muß, an der Stelle, von welcher die Luft untersucht werden soll, ausleert, dann eine Portion Barytwasser hineingießt, ihn verschließt und gut umschüttelt, worauf man ihn längere Zeit stehen läßt, jedoch nicht über ein paar Tage, da sich sonst außer kohlen-saurem Baryt auch Krystalle von Baryum-superoxyd bilden. Der gebildete kohlen-saure Baryt wird durch zwei Operationen weggenommen, nämlich erst die den kohlen-sauren Baryt schwimmend enthaltende Flüssigkeit, welche man in einem verschlossenen Gefäße sich setzen läßt, den Niederschlag gut auswäscht und dann in Salzsäure auflöst, und dann den an den inneren Wänden sitzenden kohlen-sauren Baryt durch Salzsäure; beide salzsaure Flüssigkeiten werden vermischt und durch Schwefelsäure gefällt, der entstandene schwefelsaure Baryt getrocknet, erhitzt, gewogen und aus seiner Menge die der Kohlensäure berechnet. 100 Gran schwefelsaurer Baryt entsprechen 18,9 Gran und diese 32,6 corrigirten Kubikzollen Kohlensäure. — Ueber die Bestimmung der Kohlensäure nach Brunner und J. W. Döbereiner s. weiter unten.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft wird die Hygrometrie und die hierzu erforderlichen Apparate werden Hygrometer oder Psychrometer genannt. Man wählt hierzu für gewöhnliche, auf große Genauigkeit nicht berechnete Beobachtungen poröse, elastische, organische Substanzen, z. B. Haare, Seide, Fischbein, Federkiele u. s. w., welche vermöge ihrer Capillarität Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, dadurch, je nach dem Grad der statt findenden Feuchtigkeit, mehr oder minder anschwellen und hierdurch damit in Verbindung stehende Zeiger in Bewegung setzen. Nur das von Saussure construirte Haarhygrometer zeigt ziemlich genau die Spannung des Wasserdampfes an. Besser sind jedenfalls die Hygrometer, welche mit einem Thermometer in Verbindung stehen, wozu die von Daniell und Leslie construirten Hygrometer und das August'sche Psychrometer gehören, die auf die Weise eingerichtet sind, daß man metallene Thermometerkugeln bis auf den Grad abkühlt, wo sie anfangen in freier Luft mit Feuchtigkeit zu beschlagen; aus dem Unterschied der Lufttemperatur und der Temperatur des abgekühlten Thermometers berechnet man den Gehalt der atmosphärischen Luft an Feuchtigkeit. Da diese Rechnungen jedoch sehr weiltäufig sind und die Ausführung des Experimentes eine sehr genaue Beobachtungsgabe erfordert, so sind in der neuern Zeit zur Bestimmung des Wassergehaltes solche Substanzen angewendet worden, die sich dadurch auszeichnen, daß sie die Wasserdünste sehr begierig anziehen; hierher gehören der geschmolzene salzsaure Kalk (Chlorcalcium), Schwefelsäure u. s. w., deren

Gewichtszunahme bei der längeren Berührung mit einem gewissen Volumen die Menge des in derselben enthaltenen Wasserdampfes ausdrückt.

Der einfachste Versuch, die Gegenwart des Wasserdampfes in der Luft nachzuweisen, ist der, daß man auf einer Wage eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure abtarirt und sie längere Zeit darauf stehen läßt. Sie zieht in Verlauf mehrerer Tage, besonders bei feuchter Witterung, oft so viel Wasser an, daß sie das 2—3fache ihres ursprünglichen Gewichtes zugenommen hat. — Nimmt man diesen Versuch unter einer großen Glocke vor, die durch Quecksilber gegen den Zutritt der äußern Luft geschützt wird, so kann man schon ziemlich annähernd die Menge des Wasserdampfes der unter der Glocke befindlichen Luft bestimmen; genau fällt dieser Versuch deshalb nicht aus, weil man beim Wegnehmen der Glocke, um die Gewichtszunahme bestimmen zu können, den Zutritt neuer feuchter Luft, welche ihren Wasserdampf während der Zeit des Wiegens an die Schwefelsäure abgibt, nicht vermeiden kann und deshalb immer eine größere Gewichtszunahme beobachten muß.

Brunner hat einen einfachen Apparat eingeführt, durch welchen die Menge des in einer bestimmten Volumenmenge atmosphärischer Luft enthaltene Wasserdampf genau dem Gewicht nach bestimmt werden kann. Ein Gefäß von beliebigem Material, das oben und unten mit röhrenförmigen Oeffnungen versehen und dessen Volumeninhalt genau bekannt ist, wird mit Wasser angefüllt, nachdem die untere Oeffnung mit einem Hahn verschlossen worden ist. An die obere Oeffnung befestigt man luftdicht eine rechtwinklich gebogene, in dem äußern Schenkel weitere, aber an beiden Schenkeln offene Röhre, bringt in dem Winkel lose etwas Baumwolle und in die weitere Röhre einige Stücke geschmolzenes Chlorcalcium. In eine andere, ungefähr 2—3 Fuß lange und nicht zu enge Röhre bringt man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten feinen langhaarigen Asbest so, daß der Durchgang der Luft gestattet ist, ihr aber doch ein gewisser Widerstand geleistet werden kann; diese Röhre wird genau gewogen und dann mittels eines durchbohrten Korkes oder Caouchouc an die rechtwinklich gebogene Röhre luftdicht befestigt. Nun bringt man den Apparat in den Raum, wo die Menge des Wasserdampfes bestimmt werden soll und öffnet den Hahn des Gefäßes, wodurch das in diesem enthaltene Wasser ausläuft und durch atmosphärische Luft ersetzt wird, die durch das offene Ende der mit Asbest und Schwefelsäure gefüllten Röhre einströmt; hier gibt sie ihren Wasserdunst an die Schwefelsäure ab, deren Gewichtszunahme genau die Menge desselben angibt. Das in der rechtwinklich gebogenen Röhre enthaltene Chlorcalcium dient dazu, die Wasserdämpfe, welche sich aus dem Gefäß entwickeln können, anzuziehen, damit sie nicht in die mit Schwefelsäure und Asbest gefüllte Röhre gelangen und hier eine Gewichtszunahme bewirken können. Ist alles Wasser aus dem Gefäß abgelassen oder hat man eine Quantität desselben in ein anderes genau graduirtes Gefäß laufen lassen, so bestimmt man die Raummenge des abgelassenen Wassers und demnach auch die der eingetretenen Luft, bringt die mit Asbest und Schwefelsäure gefüllte Röhre auf die Wage und bestimmt ihre Gewichtszunahme.

Brunner hat in dem angeführten Apparat mit einigen Abänderungen die Bestimmung des Wasserdampfes mit der der Kohlensäure verbunden. Es wird nämlich an die rechtwinklich gebogene, Chlorcalcium enthaltende Röhre zuerst eine 3 bis $3\frac{1}{2}$ Fuß lange und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Linien weite,

einen Fuß von dem einen Ende mit einer Krümmung versehenen Röhre mit diesem kürzere Theil luftdicht angelegt, nachdem der kürzere Theil mit Asbest, der mit Schwefelsäure befeuchtet ist, angefüllt, dieser Theil an der Krümmung mit etwas Baumwolle abgeschlossen und der von hier aus übrige Theil der Röhre mit befeuchtem Kalkhydrat gefüllt und die ganze Röhre gewogen worden ist; man wäscht hierzu einen gut gebrannten Kalk, löscht diesen und befeuchtet ihn hierauf so weit mit Wasser, daß er beim Umrühren Klümpchen bildet, welche als solche in die Röhre gegeben werden. An diese Röhre wird nun noch eine wie zuvor beschriebene, mit Asbest und Schwefelsäure gefüllte, genau gewogene Röhre befestigt, um den Wassergehalt bestimmen zu können. Dann wird der Hahn des Gefäßes geöffnet; die durch Abfließen des Wassers eintretende Luft entläßt in der ersten Röhre ihren Wassergehalt und kommt lufttrocken in die zweite Röhre, in deren vorderen Theil sie ihre Kohlensäure an den Kalk entläßt, dagegen aber wieder Wasserdunst aufnimmt, welche jedoch in dem hinteren Ende der Röhre diesen wieder an die Schwefelsäure abtrifft, so daß kein Verlust entstehen kann. Nach beendigtem Abfließen des Wassers werden beide Röhren wiederum, jede für sich gewogen; die Gewichtszunahme der ersten gibt die Menge des Wasserdunstes, die der zweiten die Menge der Kohlensäure an.

J. W. Döbereiner hat diesen Apparat zur Bestimmung des Wasserdampfes und der Kohlensäure dahin abgeändert, daß statt des befeuchteten Kalkhydrates zwischen dem Gefäß, welches das Wasser enthält, und der Röhre, welche zur Bestimmung des Wasserdunstes dient, eine zweihalsige Flasche gebracht wird, in welcher sich zur Hälfte ein Gemische von gleichen Theilen Kalkwasser und Ammoniak befindet. Die von der mit Asbest und Schwefelsäure gefüllten Röhre (Döbereiner nimmt bloß zerstückeltes Chlorcalcium) kommende Verbindungsröhre taucht bis an den Boden der Flasche, während die Verbindungsröhre zwischen dem Wassergefäß und der Flasche nur bis unterhalb des zur Verschließung dienenden Korkes langt. Hat man das Wasser ablaufen lassen, so ist die Kohlensäure von dem Kalkwasser und dem Ammoniak absorbiert worden; man bestimmt fernerst die Gewichtszunahme der zur Condensation des Wasserdunstes vorgerichteten Röhre und verfährt dann mit der den kohlen-sauren Kalk enthaltenden Flüssigkeit wie oben bei der Analyse der Mineralwasser angegeben worden ist; man prüft nämlich die helle Flüssigkeit auf einen Gehalt an Kohlensäure durch Kalkwasser, bringt den Niederschlag auf ein Filter, löst den in der Flasche feststehenden Niederschlag in Salzsäure, fällt die salzsaure Auflösung durch kohlen-saures Natron, bringt diesen Niederschlag mit zu den ersten, wäscht Alles gehörig aus, trocknet, erhitzt gelinde und wiegt. 100 Gran kohlen-saurer Kalk entsprechen 43,708 Gran oder 75,36 corrigirten Kubikzollen Kohlensäure.

Brunner bestimmt in dem angeführten Apparat auch die in einem gewissen Volumen atmosphärischer Luft enthaltene Menge Sauerstoff dem Gewicht nach, indem er an die rechtwinklich gebogene, Chlorcalcium enthaltende Röhre eine andere genau gewogene, mit höchst fein zertheiltem, durch Reduction des Eisenoxydes mittels Wasserstoffgas erhaltenem Eisen zum Theil gefüllte Röhre und an diese die zur Anziehung des Wasserdunstes dienende Röhre luftdicht setzt und die beim Öffnen des Wassergefäßes durch die Röhren strömende atmosphärische Luft durch vorsichtiges Erhitzen der das Eisen enthaltenden Röhre desoxydirt. Nach dem Abfließen und

dem Erkalten werden die Röhren aus einander genommen und jede genau gewogen. Statt des Eisens wendet derselbe Chemiker auch ein Gemenge von Phosphor und phosphoriger Säure in dem beschriebenen Apparat zur Desoxydation der Luft an.

Man sieht leicht ein, daß der Brunner'sche Apparat so vorgerichtet werden kann, die Bestandtheile der Luft in einer Vorrichtung zu ermitteln, wenn man nämlich die einströmende äußere Luft erst über Schwefelsäure, dann über Kalkhydrat (und Schwefelsäure) und zuletzt über erhitztes Eisen gehen läßt und die Gewichtszunahme jeder einzelnen, vor dem Versuche schon gewogenen Röhre bestimmt.

Die Untersuchungen der atmosphärischen Luft gehören zu denjenigen chemischen Operationen, die, abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, zu den belehrendsten gehören und angehenden Pharmacenten und Chemikern schon deshalb empfohlen werden müssen, weil sie ihm die Uebung in der Manipulation der Gasarten geben, und sie in der kürzesten Zeit mit dem geringsten Aufwand von Kosten und in sehr einfachen Apparaten auszuführen werden können. Das nothwendigste Instrument bei der Untersuchung der Luft ist eine Meßröhre, die in gleich große Zwischenräume eingetheilt ist, wozu gewöhnlich das rheinländische oder französische Kubikmaß benutzt wird. Da es jedoch bei der Bestimmung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft bloß auf das Volumen ankommt, so ist es gar nicht erforderlich, eins der angeführten Maße zu haben, wenn die Eintheilung sonst nur gleichförmig ist. Man kann sich daher auch für andere Zwecke brauchbare Meßröhren fertigen auf die Weise, daß man eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre (hat man eine solche nicht zur Hand, so kann man das eine offene und erwärmte Ende durch einen mit Siegellack überzogenen erwärmten Kork verschließen und die äußere Seite desselben noch mit Siegellack überziehen) der Länge nach mit einem Streifen Papier, welcher mit Kleister befestigt wird, versieht; da die Glasröhren aber niemals gleich weit sind, so kann man die Eintheilung desselben nicht durch ein Längenmaß vornehmen; man nimmt irgend ein kleines Gefäß, was an seinem offenen Ende auf einer Sandplatte glatt geschliffen wird, z. B. eine ungefähre $\frac{1}{2}$ Zoll lange und 2 Linien weite Glasröhre, füllt diese mit Quecksilber und drückt das Quecksilberköpfchen durch eine Glasplatte ab. Dieses Normalmaß Quecksilber wird in die größere Glasröhre gegossen und der Stand desselben auf dem Papier bezeichnet; dann wird wiederum das Normalmaß mit Quecksilber gefüllt, zu dem in der größeren Röhre befindlichen gegossen, sein Stand bemerkt u. s. f., bis die Röhre ganz angefüllt ist; langt hierzu das Quecksilber nicht aus, so wird es aus der Röhre gegossen und diese so weit mit Wasser angefüllt, als der letzte Stand des Quecksilbers war; das abgegossene Quecksilber dient wieder zur Füllung des Normalmaßes und dessen Nachgießen in die Röhre, wo dann der Wasserspiegel die Höhe des Maßes anzeigt. Die dadurch erhaltenen Hauptabtheilungen werden, wenn sie weit genug von einander abstehen, mittels eines Zirkels in 5 oder 10 Unterabtheilungen eingetheilt. Auf gleiche Weise können auch Glocken eingetheilt werden. Da das aufgelebte Papier beim Sintauchen der Meßröhre in Wasser wieder abweicht, so muß es entweder mit einem durchsichtigen Firniß überzogen oder die auf dem Papier befindliche Eintheilung wird mittels eines stumpfen, d. h. nicht schneidenden, sondern tragenden Glaserdiamantes auf die Röhre selbst übertragen, indem

man einen gerade abgeschnittenen Blechstreifen so biegt, daß er die Röhre halb umschließt und ihn jedesmal unter das auf dem Papier befindliche Zeichen so legt, daß er auch das freie Glas berührt, wo dann die Eintheilung eingeschrieben wird. Auch eine Feile kann die Stelle des Diamantes vertreten, nur muß man sich hüten, nicht zu stark einzufellen, weil die Röhre dabei leicht so tief eingeschnitten wird, daß sie bei einem geringen Druck abspringt. Eine vorgerichtete Röhre kann man dann auf die bei den Eudiometern unter 7. angegebenen Weise innerlich mit einem Hauch von Platin überziehen, um sie zur Verdichtung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases tauglich zu machen, oder zu mehreren anderen Arten eudiometrischer Untersuchungen, z. B. für die Absorption des Sauerstoffgases durch mit Salpetergas gesättigte Eisenvitriollösung oder durch Schwefelätherlösung u. s. w. zu benutzen.

Für die eudiometrischen Untersuchungen nach Volta durch den elektrischen Funken dienen die sogenannten Verpuffungsröhren, welche gewöhnlich von den Mechanikern verfertigt werden. Man kann sich aber auch selbst solche verfertigen; man sucht eine hinreichend starke Glasröhre, welche an beiden Seiten offen ist, und sucht für das eine Ende einen gut passenden Kork aus; dieser wird an zwei Stellen so stark durchbohrt, daß kleine Glasröhren eingesetzt werden können; diese sind im Lichten nicht weiter, als daß eine Stecknadel und etwas, diese luftdicht zu befestigendes Siegelack gebracht werden kann; man erwärmt diese Röhren, welche nur so lang sein dürfen, daß die Stecknadel sowohl mit ihrem Kopf als auch mit ihrer Spitze noch 2 Linien hervorragt, läßt in die Oeffnung etwas Siegelack tröpfeln und steckt nun die heiß gemachte Nadel hinein; die Röhren werden dann in dem Kork und dieser in die Röhre mit Siegelack befestigt, so, daß die Spitzen der Nadeln, welche zuvor durch Umbiegung etwas genähert worden sind, in dem inneren Theil der Röhre befindlich sind und umgibt den Kork äußerlich mit einem Ueberzug von Siegelack, welcher aber die Nadelköpfe nicht bedecken darf. Die so vorgerichtete Röhre wird dann auf die oben angegebene Weise eingetheilt und an dem einen Stecknadelknopf ein Stück breiter Kupferdraht befestigt, um bei den Verpuffungen die Verbindung der Leidner Flasche zu bewirken.

Zur Erregung der Elektrizität Behufs der Ladung der Leidner Flasche braucht man weder eine Elektrirmaschine, noch einen gewöhnlichen Elektrophor, sondern nur ein Stück Glasröhre von gehöriger Länge und ein Stück Seidenzeug oder Waschleder. Die Leidner Flasche verfertigt man sich selbst auf die Weise, daß man eine gewöhnliche Probirröhre von 5—6 Zoll Länge und 3—4 Linien Weite, äußerlich zu $\frac{2}{3}$ von dem zugeschmolzenen Ende aus, mit Stanil oder auf die beim Platin angegebene Weise mehrere Male mit Platin spiegelglänzend überzieht; dann nimmt man eine hinreichend lange Messingnadel mit Knopf oder eine mit Platin auf die angegebene Weise überzogene Thermometerröhre mit angeblasener Kugel, steckt diese durch einen in die Mündung der Glasröhre passenden Kork und in die Röhre, füllt die Röhre zu $\frac{2}{3}$ mit trockenen Messingspänen an, setzt einen, schon vorher an der Nadel befindlichen Kork auf die Späne, daß sie fest liegen, befestigt nun den ersten Kork mit Siegelack in die Mündung und überzieht den äußeren Kork mit Siegelack; der Nadelkopf oder die Thermometerkugel muß wenigstens einen Zoll hervorragen.



Fig. 1.

Diese so vorgerichtete Leidner Flasche ladet man auf die Weise durch Glas und Seide, wie in nebenstehender Fig. 1. angedeutet ist; man nimmt die Glasröhre a a, um welche das Reibzeug c gewickelt ist, mit diesem in die offene linke Hand und umschließt es mit den drei letzten Fingern, während der Daumen und der Zeigefinger die Leidner Flasche in der angegebenen Stellung ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll weit abwärts der Röhre hält; dann zieht man mit der andern Hand die Röhre zwischen dem locker zu haltenden Zeug rasch auf- und abwärts, wobei sich, wenn die Witterung trocken ist, so viel Elektrizität ent-

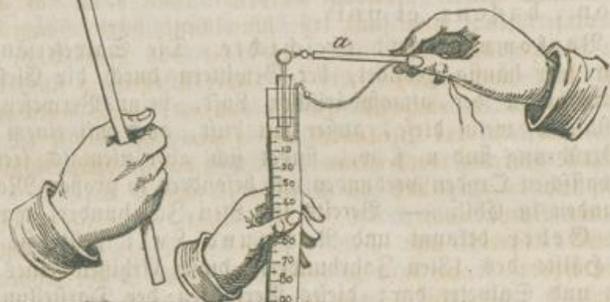


Fig. 2.

wickelt und diese in die Flasche überspringt, daß letztere vollkommen geladen wird. Ist dieses geschehen, so entfernt man die Flasche von der Röhre, ohne diese damit zu berühren, bringt sie an die Verpuffungsröhre, wie Fig. 2. a zeigt, indem man den an dem einen Knopf befindlichen Draht an die Belegung der Flasche bringt und nähert sie nun dem andern Knopf, wo der Funken überspringt, die Nadel durchläuft und innerhalb der Röhre nach der andern Spitze überspringt, dabei aber das in der Verpuffungsröhre befindliche Wasserstoffgas und Sauerstoffgas entzündet.

Auch die oben beschriebenen Apparate zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenfäure und Wasserdampf sind im Ganzen so einfach oder lassen

sich so einfach darstellen, daß sie leicht den wissenschaftlichen Trieb junger und unbemittelter Männer befriedigen können.

2) Saure Oxide oder Säuren.

Acidum nitricum.

Acidum Nitri s. azoticum s. septicum, Spiritus Nitri acidus, Aqua fortis; Salpetersäure, Stickstoffsäure, septische Säure, Salpetergeist, einfaches Scheidewasser; im concentrirten Zustand: Aqua fortis duplex; doppeltes Scheidewasser; im rauchenden Zustand; Acidum nitricum s. Nitri fumans, Acidum nitrosum (fälschlich), Acidum nitrico-nitrosum, Spiritus Nitri fumans Glauberi; rauchende Salpetersäure, rauchender Salpetergeist. Pharm. würt., hass., bavar., boruss., slesv. hols., hannov., austriae., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Salpetersäure wird in der Natur sehr häufig gebildet, bei Gewittern durch die Electricität aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft, beim Verwesens stickstoffhaltiger Substanzen, wenn diese, außer mit Luft, auch mit einem basischen Oxide in Berührung sind u. s. w., findet sich aber niemals frei, sondern stets mit basischen Oxiden verbunden und besonders in großen Massen mit Natron verbunden in Chili. — Bereits im 8ten Jahrhundert war die Salpetersäure Geber bekannt und Raymund Lull stellte sie zu Anfang der 2ten Hälfte des 13ten Jahrhunderts durch Erhigen eines Gemenges von Thon und Salpeter dar; dieses Verfahren der Darstellung der Salpetersäure wurde von Basil. Valentinus genauer beschrieben und verbessert, so wie dieser auch lehrte, sie aus einem Gemenge von Eisenvitriol und Salpeter darzustellen. Endlich in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts lehrte sie Glauber aus Salpeter und Schwefelsäure darstellen, ein Verfahren, welches Bernhardt 1755 besser erläuterte und die Anweisung gab, die Salpetersäure fabrikmäßig zu bereiten. Aber erst in dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts wurde von Priestley die Bildung einer Säure beim Einschlagen des elektrischen Funkens in ein über Wasser befindliches Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas beobachtet und im Jahr 1785 von Cavendish bewiesen, daß diese Säure Salpetersäure sei. Engelhardt, Lichtenberg, Süersen, Bucholz, J. W. Döbereiner, Mitscherlich u. A. machten seit dem Anfang dieses Jahrhunderts Beiträge bekannt, welche sich auf die Verbesserung der Salpetersäurebereitung, auf die Aufklärung des ganzen Processes derselben, auf einige denselben begleitende Erscheinungen u. s. w. beziehen.

Darstellung. Die nicht vollkommen reine Salpetersäure wird meist in chemischen Fabriken dargestellt, wo man salpetersaures Kali durch Schwefelsäure oder rothes schwefelsaures Eisenoryd, in Frankreich aber auch durch Thon zerlegt und die Operation in großen kessel- oder cylinderförmigen Retorten von Gußeisen, welche zuvor im Innern mit einer dicken Kruste von Eisenoryd überzogen worden sind, vornimmt. Diese Retorten werden mit dem Salpeter und der zur Zerlegung desselben dienenden Substanz in angemessenen Verhältnissen beschickt und durch Röhren mit einer Reihe von

Ballons, in welchen etwas Wasser vorgeschlagen ist, in Verbindung gesetzt, dann verkittet und anfangs mäßig, dann aber bei nach und nach verstärktem Feuer so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr zum Vorschein kommen. Bei dieser Verfahrensart zerfällt ein Theil der in Freiheit gesetzten Salpetersäure durch die Hitze und wegen Mangel an Wasser oder bei zu geringem Zusatz von Schwefelsäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas, welche erstere sich zum Theil in der unzersehten Salpetersäure, zum Theil aber auch in dem vorgeschlagenen Wasser löst, in welchem Zustand sie dann auch den größten Theil des entwickelten Sauerstoffgases wieder aufnimmt. Nach beendigter Zerlegung wird der Inhalt der Ballons mit einander vermischt und die erhaltene Säure entweder für sich als concentrirte rauchende Säure oder mit 1 oder 2 Theilen Wasser vermischt, als doppeltes oder einfaches Scheidewasser in den Handel gebracht. Sie enthält mehr oder weniger salpetrige Säure, Chlor und fast immer Schwefelsäure und ist daher nicht für alle Zwecke rein genug, weshalb auch von den verschiedenen Pharmacopöen Vorschriften zur Bereitung reiner Salpetersäure gegeben werden. Man erhält jedoch aus der künstlichen Salpetersäure eine schon ziemlich reine Säure, wenn man jene in Glasretorten einer neuen Destillation unterwirft, die ersten Antheile des Destillats, welche die salpetrige Säure und das Chlor enthalten, entfernt und das nachfolgende Destillat so lange für sich ansammelt, bis ungefähr $\frac{1}{10}$ der in Arbeit genommenen Säure übergegangen ist; in dem Rückstand ist die beigemischte Schwefelsäure als minder flüchtige Substanz enthalten. Die Pharm. saxon. schreibt vor, die künstliche Salpetersäure fürerst mit salpetersaurem Silberoxyd so lange zu vermischen, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, welcher entfernt wird, und dann durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure aus der Säure zu entfernen, worauf man dieselben zur Entfernung der feuerbeständigen Substanzen der Destillation unterwirft. Jedensfalls müssen aber auch bei Befolgung dieser Vorschrift die ersten Antheile des Destillats, welche die salpetrige Säure enthalten, entfernt werden. Die so gereinigte Säure soll ein specifisches Gewicht von 1,195—1,205 haben und muß daher, wenn sie concentrirbar ist, mit so viel destillirtem Wasser vermischt werden, bis dieses specifische Gewicht erreicht ist.

Die Pharm. würt. schreibt zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure vor, 2 Pfund ganz trocknen Salpeter mit 1 Pfund rauchender Salpetersäure zu übergießen und das Destillat mit einer kühl zu haltenden Vorlage aufzusammeln. Als Aqua fortis soll noch derselben Pharmacopöe diejenige Säure verwendet werden, welche man erhält, wenn 2 Pfund roth calcinirter Eisenvitriol mit eben so viel reinstem Salpeter vermengt, in einer Retorte erhitzt und die auftretende Salpetersäure in eine Vorlage geleitet wird, in welcher sich ein Pfund destillirtes Wasser befindet; oder durch Schwefelsäure aus Salpeter erhaltene Salpetersäure wird über etwas reinem Salpeter rectificirt, das Destillat zur Entfernung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, der Niederschlag entfernt und die Flüssigkeit nochmals der Destillation unterworfen. Specifisches Gewicht?

Die Pharm. bavar. schreibt zur Darstellung von Spiritus Nitri acidus concentratus vor, 8 Pfund reinen Salpeter mit einem erkalteten Gemische von $4\frac{1}{2}$ Pfund Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser in einer Retorte zu übergießen und die beim Erhitzen auftretende Salpetersäure in eine Vorlage zu leiten, welche 5 Pfund destillirtes Wasser enthält, wodurch nach

beendigter Einwirkung eine Säure von 1,23 specifischen Gewicht erhalten werden soll. Die Pharm. boruss. schreibt in quantitativer Beziehung ein gleiches Verfahren vor, nur soll noch die erhaltene Säure durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoryd und nochmalige Rectification von Chlor befreit werden und ein specifisches Gewicht von 1,195—1,205 haben.

Nach der Pharm. hass. werden 8 Pfund gereinigter Salpeter mit einem Gemische von $5\frac{1}{3}$ Pfund Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser behandelt, die auftretende Säure in 5 Pfund destillirtes Wasser geleitet und die erhaltene Salpetersäure nochmals über 2 Unzen reinem Salpeter rectificirt, wobei die ersten Antheile des Destillats als chlorhaltig beseitigt werden; das specifische Gewicht soll 1,25 sein. — Zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure schreibt sie vor, 24 Unzen reinen Salpeter mit einem Gemische von 15 Unzen Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser zu erhizen und das Destillat von 1,465 specifischem Gewicht aufzusammeln.

Die Pharm. slesv. hols. schreibt zur Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure vor, 8 Pfund reinen Salpeter mit einem Gemische von 5 Pfund Schwefelsäure und 1 Pfund Wasser zu erhizen und das Destillat in 5 Pfund destillirtes Wasser zu leiten, die erhaltene Säure aber mit salpetersaurem Silber von Chlor zu befreien und nochmals zu rectificiren; das Destillat soll ein specifisches Gewicht von 1,195—1,205 haben. — Zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure schreibt sie vor, 24 Unzen gereinigten Salpeter mit einem Gemische von 23 Unzen Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser zu erhizen und das Destillat von 1,44—1,46 specifischem Gewicht aufzusammeln.

Nach der Pharm. hannov. soll die gewöhnliche Salpetersäure auf die Weise dargestellt werden, daß 8 Pfund reiner Salpeter mit einem Gemische von 7 Pfund Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser erhitzt, die auftretende Säure in 4 Pfund destillirtes Wasser geleitet und das erhaltene Destillat mit salpetersaurem Silberoryd behandelt und nochmals rectificirt wird; das specifische Gewicht soll 1,195—1,205 sein.

Die Pharm. austriac. schreibt zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure vor, 8 Pfund reinen Salpeter mit $7\frac{2}{3}$ Pfund Schwefelsäure zu übergießen, die Retorte mit 2 Woulff'schen Flaschen zu verbinden, von denen die erstere fein, die andere aber 2 Pfund destillirtes Wasser enthält, und bis zur vollständigen Zerlegung zu erhizen. In der ersten kühl gehaltenen Flasche verdichtet sich die rauchende Säure von 1,50 specifischem Gewicht, in dem Wasser der zweiten eine Säure, welche als Acidum nitricum dilutum aufzubewahren ist. Wird die rauchende Salpetersäure in einer Retorte mit kühlgehaltener Vorlage so lange erhitzt, bis sie ihre Farbe verloren hat, so stellt sie Acidum nitricum concentratum von 1,45 specifischem Gewicht dar, und wird diese Säure mit der zweifachen Menge Wasser vermischt, so stellt sie ebenfalls Acidum nitricum dilutum dar, welche mit salpetersaurem Silber behandelt und nochmals rectificirt Acidum nitricum dilutum purum von 1,17 specifischem Gewicht darstellt.

Nach der Pharm. badens. und univ. werden 8 Pfund reiner Salpeter mit einer gleichen Menge Schwefelsäure behandelt und das erhaltene Destillat in einer Retorte so lange erhitzt, bis es farblos ist, wo sie dann ein specifisches Gewicht von 1,47 haben soll. Ist die Salpetersäure zugleich schwefelsäurehaltig, so wird sie nochmals rectificirt. Für den medicinischen Gebrauch wird diese Säure noch mit dem Doppelten ihres Gewichtes

destillirtem Wasser vermischet, wo sie dann ein specifisches Gewicht von 1,19 — 1,20 hat. — Die rauchende Salpetersäure wird nach der Pharm. univ. aus 8 Theilen reinem Salpeter und 6 Theilen Schwefelsäure dargestellt.

Bei der Darstellung der Salpetersäure im Kleinen für pharmaceutische oder auch chemische Zwecke verfährt man am zweckmäßigsten auf folgende Weise. Man gibt in eine geräumige, vollkommen trockne, tubulirte Retorte, welche vollkommen trocken ist, 100 Theile gröblich zerstückelten und trocknen, zuvor durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten und getrockneten Salpeter und übergießt denselben nach und nach mittels eines Trichters durch die Tubulatur mit 97 Theilen Schwefelsäure von 1,844 — 1,85 specifischem Gewicht, so daß nichts von dieser Säure in den Hals der Retorte kommt. Die Retorte wird dann in ein Sandbad oder auf einen Drahtkorb gesetzt, an den Hals derselben eine tubulirte Vorlage, in deren Tubulus eine zweifelhafte Gasleitungsröhre befestigt ist, luftdicht gesetzt und der äußere Schenkel der Gasleitungsröhre in eine hohe, mit enger Mündung versehene Glasflasche beinahe an den Boden geführt, ohne daß die Flasche verschlossen wird. Der Inhalt der Retorte wird nun durch Kohlenfeuer nach und nach bis zum lebhaften Kochen erhitzt, bei welcher Temperatur die frei werdende Salpetersäure theils in Dampfform, theils in Tropfen schnell übergeht und sich in der Vorlage und der kühl zu erhaltenden Flasche verdichtet; diese Temperatur wird so lange erhalten, bis der Inhalt der Retorte zu erstarrten anfängt, wo man dann das Feuer so sehr verstärkt, daß jener flüssig wird. Nach Beendigung des Processes, d. h. wenn keine Salpetersäure mehr in Tropfen austritt, läßt man den Apparat erkalten, nimmt ihn mit Vorsicht auseinander und bringt die Salpetersäure in mit eingeriebenen Glasstöpseln versehene Flaschen. Bei richtiger Befolgung dieses Verfahrens erhält man aus 100 Theilen Salpeter 65 Theile Salpetersäure, welche mäßig gelb gefärbt ist. Um diese Salpetersäure farblos und chemisch rein zu erhalten, bringt man sie in eine reine, mit Vorlage versehene Retorte und erhitzt sie hierin so lange, bis sie farblos erscheint; hierbei entweichen das Chlor und die salpetrige Säure, welche sich in der mit Wasser versehenen Vorlage verdichten und als gewöhnliche Scheidewasser benutzt werden können. Ist hiegegen auch Schwefelsäure in der Salpetersäure enthalten, wovon man sich nach der unten angegebenen Weise überzeugen kann, so wirft man in die Retorte etwas salpetersaures Bleioryd, vertauscht die Vorlage mit einer andern reinen und destillirt nun die Säure bis fast zur Trockne ab; das Destillat ist chemisch reine concentrirte Salpetersäure, welche an einem dunklen Orte in mit eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Flaschen aufbewahrt wird und zur Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure, wie sie von den Pharmacopöen zum medicinischen Gebrauch vorgeschrieben wird, dient, indem man sie mit so vielem destillirtem Wasser verdünnet, bis sie das in jenen vorgeschriebene specifische Gewicht hat (s. weiter unten).

Dieses Verfahren der Darstellung der reinen, zu medicinischen Zwecken dienenden Salpetersäure ist im Wesentlichen von der Pharm. austriac., badens. und univ. vorgeschrieben worden und verdient den Vorzug gegen die übrigen Vorschriften, da man selbst bei Anwendung von nicht ganz chemisch reinem Salpeter eine reine Salpetersäure erhalten kann. Schlägt man hingegen bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure Wasser in der Vorlage vor oder vermischet man die Schwefelsäure zuvor mit Wasser, so erhält man,

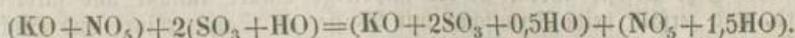
wenn nicht chemisch reiner Salpeter angewendet wird, eine unreine Säure und bei sehr unreinem Salpeter wird, wenn die Schwefelsäure mit Wasser vermischt, durch das sich entwickelnde Chlor ein so starkes Aufbrausen verursacht, daß die Masse selbst in geräumigen Retorten leicht übersteigt und selbst bei reinem Salpeter kann dieser Nebelstand eintreten, wenn man nicht sehr langsam erhitzt, indem durch das plötzliche Abscheiden des sauren schwefelsauren Kali eine sehr rasche Entwicklung von Salpetersäure eintritt. Nimmt man eine geringere Menge Schwefelsäure, so wird bei der Erhitzung ein Theil der auftretenden Salpetersäure zerlegt, Sauerstoffgas wird, vorzüglich gegen Ende des Processes entwickelt und rothe Dämpfe gebildet, welche sich mit der Salpetersäure vermischen und sie in rauchende verwandeln. Dieses ist dadurch bedingt, daß die im Anfang auftretende Salpetersäure durch die noch nicht gebundene Schwefelsäure das zu ihrem Bestehen erforderliche Wasser entzogen wird und sie in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zerfällt, welche in rothen Dämpfen auftritt; nachdem der Salpeter geschmolzen ist, wird der größte Theil der Schwefelsäure vor dem Kali gebunden und das Wasser derselben geht mit der auftretenden Salpetersäure über; zuletzt endlich wird die Anziehung des gebildeten sauren schwefelsauren Kali zum Wasser des Salpetersäurehydrates wiederum so stark, daß dadurch wiederum eine partielle Zerlegung der Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure bedingt wird. Bei der Darstellung der Salpetersäure im Großen wendet man jedoch auf 3 Theile Salpeter nur 2 Theile Schwefelsäure an, weil man die Erfahrung gemacht hat, daß unter diesem Verhältnisse die concentrirteste Säure genommen werde. Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Salpeter wird, wenn jene zuvor nicht mit Wasser verdünnt worden ist, immer rauchende rothe Salpetersäure erhalten.

In Ermangelung einer tubulirten Retorte und Vorlage kann man sich auch einer gewöhnlichen Retorte und Vorlage bedienen, indem man den Salpeter durch den Hals der Retorte einträgt, den Hals gehörig reinigt und dann die Schwefelsäure durch eine lange Röhre in den Bauch der Retorte fließen läßt; die Vorlage darf aber dann nicht luftdicht angefügt werden, sondern muß während des Uebergehens der Salpetersäure durch gehörige Abkühlung gegen das Verflüchtigen derselben geschützt werden.

In Fabriken wird jetzt meistens statt des Salpeters das wohlfeilere salpetersaure Natron, wie es die Natur in Südamerika in großen Massen darbietet, zur Darstellung der Salpetersäure benutzt, jedoch muß diese dann durch Erhitzen von der großen Menge Chlor befreit werden, die sie deshalb enthält, weil jenes Salpetersalz immer sehr stark mit Kochsalz vermischt ist.

Erklärung. Wenn gleiche Mischungsgewichte Salpeter und Schwefelsäure auf einander wirken, so wird anfänglich nur ein halbes Mischungsgewicht Salpeter zersetzt, indem sich saures schwefelsaures Kali bildet und die Hälfte Salpetersäure austritt; erst beim Glühen wirkt das saure schwefelsaure Kali auf die andere Hälfte Salpeter, neutrales schwefelsaures Kali wird gebildet und Salpetersäure abgeschieden, die aber bei dieser Temperatur großen Theils in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. Werden hingegen auf ein Mischungsgewicht Salpeter (= 102 Theile), zwei Mischungsgewichte Schwefelsäure (= 98 Theile) genommen, so ist nicht allein die Bedingung zur vollständigen Zersetzung des Salpeters und der Bildung von saurem schwefelsaurem Kali, sondern auch die ganze Menge des zum Bestehen der Schwefelsäure nöthigen Wassers in der Schwefelsäure gegeben

und es findet dann eine leichte und vollständige Zersetzung des Salpeters statt; die Salpetersäure destillirt mit $1\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Wasser verbunden schon bei der Temperatur des kochenden Wassers über, und saures schwefelsaures Kali mit $\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Wasser verbunden bleibt zurück. Der Proceß läßt sich durch nachstehende Formel veranschaulichen:



Enthält der Salpeter Kochsalz oder ein anderes Chlorid, so wird dieses ebenfalls durch die Schwefelsäure zerlegt, ein schwefelsaures Salz gebildet und Salzsäure in Freiheit gesetzt, die aber im Moment ihres Entstehens mit der Salpetersäure in Wechselwirkung tritt, Chlor in Freiheit gesetzt und salpetrige Säure und Wasser gebildet wird; diese lösen sich in der unzeretzten überdestillirenden Salpetersäure, lassen sich aber, da sie schon in niedrigerer Temperatur flüchtig sind, durch gelindes Erhitzen aus der Salpetersäure treiben. — Bei der Bereitung der Salpetersäure aus calcinirtem Eisenvitriol wirkt auf gleiche Weise die durch die statt findende Erhitzung aus diesem frei werdende Schwefelsäure auf den Salpeter, indem sich die Schwefelsäure mit dem Kali verbindet, Eisenoryd als feuerbeständiger Körper und Salpetersäure in Dampfform abgeschieden wird; da hier jedoch kein Wasser vorhanden, so wird der größte Theil der Salpetersäure in salpetrige Salpetersäure verwandelt, die bei der Verdünnung mit Wasser in Salpetersäure und Salpetergas zerfällt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Salpetersäure ist völlig unbekannt, indem die wasserhaltige bei Entfernung des Wassers sogleich in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. Die concentrirteste Salpetersäure, wie sich durch Behandlung von 100 Theilen Salpeter mit 97 Theilen Schwefelsäurehydrat erhalten wird, enthält 80,16% Säure und 19,84% Wasser, ist demnach eine Verbindung von 2 Misch. Gew. Salpetersäure und 3 Misch. Gew. Wasser. Sie ist in diesem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, erstarrt bei $-40^{\circ}C.$ zu einer blättrigen Masse, hat ein specifisches Gewicht von 1,52 bis 1,53, siedet unter mittlerem Luftdruck bei $+86$ bis $90^{\circ}C.$, und destillirt dabei unverändert über; die mit mehr Wasser verdünnte Salpetersäure siedet schwieriger und eine solche von 1,42 specifischem Gewicht erst bei $+120^{\circ}C.$, wobei sie überdestillirt, ohne stärker oder schwächer werden; noch verdünntere Säure wird durch Abdampfen concentrirt, aber nicht höher als bis zu 1,42 specifischem Gewicht, wo sie dann 40% Wasser enthält und eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Salpetersäure und 4 Misch. Gew. Wasser darstellt; die zum medicinischen Gebrauch bestimmte Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht kann als eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Salpetersäure mit 16 Misch. Gew. Wasser betrachtet werden, da sie gegen 27,8% wasserfreie Salpetersäure enthält. Die reine concentrirte Salpetersäure ist farblos, wird aber am Sonnenlicht sogleich gelb, indem sich ein Theil derselben unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, bildet mit feuchter Luft weiße Dämpfe, hat einen schwachen, unangenehmen Geruch, ist sehr sauer und äzend, leitet die Electricität, röthet lebhaft die Lakmuspflanze, zerstört fast alle organischen Stoffe, desorganisirt die thierischen Körper fast augenblicklich und färbt sie gelb, weshalb sie im concentrirten Zustand eines der heftigsten Gifte ist, obgleich sie in mit vielem Wasser verdünnten Zustande ohne Gefahr innerlich genommen werden

kann. Die concentrirte Salpetersäure erwärmt sich beim Vermischen mit Wasser und noch mehr mit Weingeist und erregt Kälte, wenn sie mit Schnee oder Eis vermischt wird.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure, stößt an der Luft rothe Dämpfe aus, wird in gelinder Hitze zerlegt, indem sie die salpetrige Säure entläßt und farblos wird, und zerfällt beim Vermischen mit Wasser in Salpetersäure und Stickstofforydgas; geschieht diese Vermischung nur nach und nach, so wird sie erst grün, dann blau und zuletzt farblos, wobei das beiderseitige Volumen von Salpetersäure und Wasser um einige Procente vermehrt wird. Sonst besitzt sie die der reinen Salpetersäure zukommenden Eigenschaften, wirkt aber auf die organischen Stoffe nicht heftiger als diese.

Der Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure ist von Ure in nachstehender Tabelle nach dem specifischem Gewicht ermittelt worden.

Specif. Gewicht.	Procent an Säure.						
1,5000	= 79,700	1,4189	= 59,775	1,2947	= 39,850	1,1403	= 19,925
1,4980	= 78,903	1,4147	= 58,978	1,2887	= 39,053	1,1345	= 19,123
1,4960	= 78,106	1,4107	= 58,181	1,2826	= 38,256	1,1286	= 18,331
1,4940	= 77,309	1,4065	= 57,344	1,2765	= 37,459	1,1227	= 17,534
1,4910	= 76,512	1,4023	= 56,587	1,2705	= 36,662	1,1168	= 16,737
1,4880	= 75,715	1,3978	= 55,790	1,2644	= 35,865	1,1109	= 15,940
1,4850	= 74,918	1,3945	= 54,993	1,2583	= 35,068	1,1051	= 15,143
1,4820	= 74,121	1,3882	= 54,196	1,2523	= 34,271	1,0993	= 14,346
1,4790	= 73,324	1,3833	= 53,399	1,2462	= 33,477	1,0935	= 13,549
1,4760	= 72,527	1,3783	= 52,602	1,2402	= 32,677	1,0878	= 12,752
1,4730	= 71,730	1,3732	= 51,805	1,2341	= 31,880	1,0821	= 11,955
1,4700	= 70,933	1,3681	= 51,068	1,2277	= 31,083	1,0764	= 11,158
1,4670	= 70,136	1,3630	= 50,211	1,2212	= 30,286	1,0708	= 10,361
1,4640	= 69,339	1,3579	= 49,414	1,2148	= 29,489	1,0651	= 9,564
1,4600	= 68,542	1,3529	= 48,617	1,2084	= 28,692	1,0595	= 8,767
1,4570	= 67,745	1,3477	= 47,820	1,2019	= 27,895	1,0540	= 7,970
1,4580	= 66,948	1,3427	= 47,023	1,1958	= 27,098	1,0485	= 7,173
1,4500	= 66,151	1,3376	= 46,226	1,1895	= 26,301	1,0430	= 6,376
1,4460	= 65,554	1,3323	= 45,429	1,1833	= 25,504	1,0375	= 5,579
1,4424	= 64,557	1,3270	= 44,632	1,1770	= 24,707	1,0330	= 4,782
1,4384	= 63,760	1,3216	= 43,835	1,1709	= 23,910	1,0267	= 3,985
1,4346	= 62,963	1,3163	= 43,038	1,1648	= 23,113	1,0212	= 3,188
1,4306	= 62,166	1,3110	= 42,241	1,1587	= 22,316	1,0159	= 2,594
1,4269	= 61,369	1,3056	= 41,444	1,1526	= 21,519	1,0106	= 1,991
1,4228	= 60,572	1,3001	= 40,647	1,1465	= 20,722	1,0053	= 0,797

Prüfung. Die concentrirte, besonders aber die zu medicinischen Zwecken dienende Salpetersäure muß farblos sein und das verlangte specifische Gewicht besitzen. Verunreinigungen können in der verdünnten Säure durch salpetersaures Silberoryd und salpetersauren Baryt erkannt werden, indem ersteres die Gegenwart von Chlor, letztere die der Schwefelsäure anzeigt; ein anderes Erkennungsmittel für die Gegenwart des Chlors besteht in dessen Verhalten gegen Gold, welches davon, wenn es im fein zertheilten

Zustand, z. B. als Goldblättchen, damit in Berührung kommt, aufgelöst wird. Auch muß sich die Salpetersäure auf einem Uhrglas ganz vollständig verdampfen lassen.

Anwendung. Die Salpetersäure wirkt im concentrirten Zustand höchst giftig, äzend und auf die organischen Körper zerstörend; als gewöhnliche für den medicinischen Gebrauch bestimmte Säure wirkt sie zwar weniger äzend, aber innerlich genommen immer noch giftig; in gehörig verdünntem Zustande wirkt sie magenerwärmend, appetiterregend, durststillend und die Haut-, Nieren- und Speichelsecretion befördernd. Man wendet sie innerlich in Tropfen gegen Krankheiten des Leber-Gallensystems und der Harnwerkzeuge, gegen Diabetes, sehr torpide Haut- und Bauchwassersucht und vorzüglich gegen veraltete Lustseuche, aber auch gegen übernatürlichen großen Durst, hartnäckiges Sodbrennen, Magenerweichung und veraltete Flechten an; äußerlich benutzt man sie gegen sehr torpide Frostbeulen als Waschwasser, als Nuzmittel gegen schwammige Auswüchse, Warzen und Feuchtwarzen, im verdünnten Zustande als Verbandwasser gegen Mercurialgeschwüre und Hospitalbrand, als Pinselsaft und zu Bädern. In Dampfform, als Fumigationes nitricae Smithianae, darzustellen aus einer Unze Salpeter und 2 Drachmen concentrirter Schwefelsäure, wird die Salpetersäure zur Zerstörung von Contagien und als Schutzmittel gegen grassirende Epidemien benutzt; die aus dieser Mischung sich entwickelnden salpetersauren Dämpfe wirken jedoch sehr nachtheilig auf die Athmungswerkzeuge und können selbst Stichtusten verursachen. Sonst dient die Salpetersäure in verschiedenen Graden der Stärke zur Lösung vieler Metalle und zur Darstellung des Königswassers und verschiedener Präparate, die in der Pharmacie und in den Künsten benutzt werden, zum Gelbfärben der Seide, Federn u. s. w.

Unguentum oxygenatum, Unguentum nitricum s. oxygenatum eum Acido nitrico, Unguentum pomatum oxygenatum, Pomatum nitricum, Unguentum oxynomenon, Axungia oxygenata s. nitricata; Drygenirte oder salpetersaure Salbe. Pharm. bavar., slesv. hols., hass., hannov., austriac., badens. et univ.

Man erhält diese Salbe auf die Weise, daß man 8 Theile Schweineschmalz in einem irdenen Gefäß gelinde erhitzt und unter fortwährendem Umrühren mit einem Glaspatel nach und nach 1 Theil Salpetersäure zusetzt, worauf die halbflüssige Masse in Papierkapseln ausgegossen wird. Nach der Pharm. hannov., slesv. hols. und univ. wird jedoch die Masse, nachdem die Salpetersäure zugesetzt worden ist, noch so lange über dem Feuer erhalten, als noch salpetrige Säure entwickelt und Lackmuspapier roth gefärbt wird; nach diesen Pharmacopöen wird demnach ein anderes Präparat erhalten, als nach den übrigen oben angeführten, da bei Befolgung der letzteren Vorschrift nicht nur das Schweineschmalz gänzlich in seiner Grundmischung verändert, sondern auch alle Salpetersäure zerstört wird.

Diese Salbe ist hellgelb und beinahe so hart als Bockstalg, muß in gut verschlossenen Gefäßen an einem dunklen Ort aufbewahrt werden und wird gegen primäre und secundäre syphilitische Geschwüre benutzt.

Acidum sulphurosium.

Acidum Sulphuris volatile s. Vitrioli phlogisticatum, Spiritus Sulphuris per campanam; Schwefelige Säure, flüchtiger Schwefelgeist. Pharm. würt.

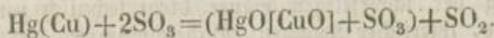
Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die schwefelige Säure findet sich in der Umgegend von Vulkanen und in den Solfatoren, wo sich durch Verbrennung des aus den ersteren aufsteigenden Schwefeldampfes erzeugt wird; sie bildet sich auch beim Erhitzen des Schwefels mit mehreren Metalloxyden und durch partielle Drydation der Schwefelsäure. Sie ist zwar schon seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde aber erst von Stahl und Scheele genauer untersucht, von Priestley zuerst gasförmig dargestellt und von Gay-Lussac und Berzelius nach ihrer Zusammensetzung untersucht.

Darstellung. Die alte Methode zur Bereitung der tropfbarflüssigen schwefeligen Säure, welche auch noch von der Pharm. würt. angeführt wird, besteht darin, daß man schmelzenden Schwefel in eine 3 Zoll hohe und 4 Zoll breite Büchse gießt, diese in einen Rauchfang stellt, hier den Schwefel entzündet und sogleich eine hohe, spitze, auf der inneren Fläche mit Wasser befeuchtete Glocke schiefwinkelig darüber stürzt, welche durch eine Röhre mit einer Vorlage in Verbindung steht, in welcher sich die gebildete schwefelige Säure mit den aufgenommenen Wasserdämpfen verdichtet. Da aber zur Gewinnung einer größeren Menge der flüssigen schwefeligen Säure derartige Verbrennungen des Schwefels oft wiederholt werden müssen, so ist diese Methode nicht nur sehr kostspielig, sondern auch unsicher. Ein anderes von Stahl angegebene Verfahren zur Darstellung des flüchtigen Schwefelgeistes besteht darin, daß man mit einer concentrirten Potaschenlösung getränkte Leinwand in einem passenden Gefäße über verbrennendem Schwefel auffängt, wobei die auftretende schwefelige Säure die Kohlensäure der Potasche verdrängt und sich mit dem Kali verbindet; das gebildete schwefeligsaurer Kali, welches früher als Stahls Schwefelsalz, Sal sulphuratum Stahlü, officinell war, wird durch Wasser aus der Leinwand ausgezogen, beinahe zur Trockne verdunstet und dann in einer Retorte mit Vorlage durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt, wobei die schwefelige Säure ausgetrieben und in der kühl gehaltenen Vorlage gesammelt wird.

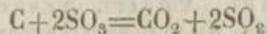
Jetzt stellt man die schwefelige Säure entweder durch theilweise Desoxydation der Schwefelsäure oder durch theilweise Drydation des Schwefels dar. Auf ersteren Weg erhält man sie in der Weise, daß man in einer Glasretorte oder Glasugel mit passend gebogener Gasleitungsröhre gleiche Gewichtstheile Quecksilber und Schwefelsäure oder 1 Gewichtstheil Kupfer und 3 Gewichtstheile Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt und das auftretende Gas über Quecksilber auffängt. Will man schwefelige Säure in flüssiger Form darstellen, so leitet man das Gas in destillirtes Wasser und läßt es so lange hineinströmen, als es von diesem aufgenommen wird; will man hingegen die wasserfreie schwefelige Säure in flüssiger Form darstellen, so setzt man süberst an den Hals der Retorte oder der Kugel eine mit frisch geschmolzenem salzsaurem Kalk angefüllte Glasröhre und an diese eine Gasleitungsröhre, welche in eine Vorlage geleitet wird, die mit einem Gemenge aus 2 Theilen gestoßenem Eis und 1 Theil Kochsalz umgeben wird; der Inhalt der Retorte wird so weit erhitzt, bis er zu einer

weißen Salzmasse erstarrt und die durch Kälte tropfbarflüssig gewordene, schwefelige Säure wird so schnell wie möglich in stark abgekühlte Gläser gefüllt, diese luftdicht verstopft und an einem möglichst kalten Ort aufbewahrt. Auch durch Einwirkung von überschüssiger Kohle und Wärme auf concentrirte Schwefelsäure kann die schwefelige Säure neben Kohlensäure erhalten werden. — Durch Drydation des Schwefels erhält man die schwefelige Säure in der größten Menge und auf eine Weise, daß die ganze Menge derselben an einen beliebigen Ort geleitet oder in einer der oben angegebenen Formen erhalten werden kann, wenn man gestohlenen Schwefel oder Schwefelblumen mit gutem, feingepulvertem Braunstein vermengt in einer langen, an dem einen Ende zugeschmolzenen, an dem andern Ende mit einem Gasleitungsrohr versehenen Glasröhre von oben herein erhitzt und mit der Erhitzung nach unten hin nur dann weiter schreitet, wenn oberhalb kein Gas mehr entwickelt wird.

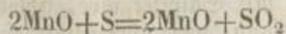
Erklärung. Wenn Schwefel in atmosphärischer Luft oder auch in reinem Sauerstoffgas verbrennt, so nimmt er nur 2 Mischungsgewichte Sauerstoffgas auf und bildet schwefelige Säure, welche in gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck gasförmig ist, sich aber nicht allein in großer Menge in Wasser löst, sondern auch durch starke Abkühlung in den tropfbarflüssigen Zustand überführen läßt. Wirken 1 Mischungsgewicht Quecksilber oder Kupfer in der Wärme auf 2 Mischungsgewicht Schwefelsäure, so wird durch das Bestreben derselben, sich mit basischen Dryden zu verbinden, 1 Mischungsgewicht derselben zerlegt, indem $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffes dieser Säure an das Metall tritt und dieses in Dryd verwandelt, welches sich mit dem 2ten Mischungsgewicht Schwefelsäure verbindet, während schwefelige Säure frei wird. Der Proceß läßt sich durch folgende Formel versinnlichen:



Wird hingegen 1 Mischungsgewicht Kohle mit 2 Mischungsgewicht Schwefelsäure erhitzt, so werden die beiden Mischungsgewichte der letzteren zerlegt, indem ein jedes Mischungsgewicht derselben 1 Mischungsgewicht Sauerstoff an die Kohle abtritt, jene in schwefelige Säure und diese in Kohlenensäure verwandelt wird, was durch die Formel



ausgedrückt wird. Wirken Schwefel und Braunstein, $=\text{MnO}_2$, auf einander, so werden je nach den Gewichtsverhältnissen verschiedene Resultate erhalten, nimmt man nämlich auf $5\frac{1}{2}$ Gewichtstheil oder 2 Mischungsgewichte Braunstein 1 Gewichtstheil oder 1 Mischungsgewicht Schwefel, so wird schwefelige Säure und Manganorydul gebildet, was durch die Formel



ausgedrückt wird; nimmt man hingegen ein größeres Verhältniß von Schwefel, so wird neben schwefeliger Säure auch eine mehr oder minder große Menge Schwefelmangan gebildet, indem der Schwefel auch den Sauerstoff des Manganoryduls anzieht.

Eigenschaften. Die wasserfreie schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas von 2,222 spec. Gew. und läßt sich durch starke Pression und Abkühlung zu einer wasserhellen, sehr beweglichen und äußerst flüchtigen Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht verdichten, welche schon bei -10°C . kocht und beim Verdampfen eine solche Temperaturerniedrigung verursacht, daß ein Theil derselben zu einer weißen Masse erstarrt und Quecksilber leicht fest wird. Die gasförmige schwefelige Säure besitzt den eigenthümlichen durchdringenden und stechenden Geruch des verbrennenden Schwefels, reagirt sauer und bleicht mehrere Pflanzenfarben und thierische Körper, aber nicht, wie das Chlor, bleibend. Sie ist nicht brennbar, unterhält auch nicht das Verbrennen und ist unathmenbar. In Wasser löst sich die gasförmige schwefelige Säure ziemlich leicht, denn bei 20°C . und unter gewöhnlichem Luftdruck absorbt jenes das 37fache seines Volumens von dieser; diese Lösung hat den Geruch des Gases und einen sauren schwefeligen Geschmack und absorbt an der Luft nach und nach unter Bildung von Schwefelsäure Sauerstoffgas.

Prüfung. Die Lösung der schwefeligen Säure in Wasser muß den starken eigenthümlichen Geruch und Geschmack haben und auf die Pflanzenfarben entfärbend wirken; ist sie in Schwefelsäure übergegangen, so wirkt sie nicht mehr auf die Pflanzenfarben. Die Gegenwart von Schwefelsäure wird dadurch nachgewiesen, daß man etwas von der zu prüfenden Säure in eine Auflösung des grünen mangansauren Kali tröpfeln läßt, in welcher Schwefelsäure eine rothe Färbung verursacht, während reine schwefelige Säure sie augenblicklich entfärbt.

Anwendung. Die wässrige Lösung der schwefeligen Säure wird jetzt nicht mehr medicinisch angewendet, wohl aber die dampfförmige durch Verbrennen des Schwefels erzeugte in den schwefeligsauren Gasbädern. Die wässrige Lösung der schwefeligen Säure dient technisch zum Bleichen der thierischen Wolle, thierischer Knochen, Badeschwämme, des Strohs u. s. w. und die reine flüssige Säure kann da benutzt werden, wo man einen sehr hohen Grad von Kälte erregen will.

Acidum sulphuricum.

Oleum s. Acidum Vitrioli; Schwefelsäure, Vitriolsäure, Vitriolöl, Schwefelöl. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Schwefelsäure findet sich theils frei und im Wasser gelöst in einigen vulkanischen Quellen und Kraterseen, wohin auch der Rio Vinogre oder Essigfluß in Amerika gehört, theils und am häufigsten verbunden mit den Dryden von Kalium, Natrium, Calcium (besonders häufig), Magnesium, Aluminium, Eisen u. s. w. und bildet sich beim Verwittern vieler Schwefelmetalle, beim Behandeln des Schwefels mit Salpetersäure, Chlor oder Königswasser, bei der gegenseitigen Einwirkung von schwefeliger Säure, Salpetergas und Wasser, beim Leiten von schwefeliger Säure und Sauerstoffgas über glühendes Platin (wasserfrei) und bei der Einwirkung von feuchtem Platinmohr auf schwefelige Säure. — Es scheint, als wenn die Schwefelsäure schon den Arabern bekannt gewesen wäre, aber erst von Basil. Valen-

tinus wurde zuerst bestimmt der Bereitung dieser Säure aus Eisenvitriol erwähnt, so wie dieser auch schon ein Verfahren gekannt zu haben scheint, sie aus Schwefel darzustellen, was jedoch bis 1720 unbeachtet blieb, zu welcher Zeit zuerst in England die neue Fabrikationsweise der Schwefelsäure bekannt wurde, die nach und nach zu der Vollkommenheit gestiegen ist, daß sie fast gänzlich die Bereitungsweise der Schwefelsäure aus Eisenvitriol verdrängt hat und diese selbst nur noch für gewisse Zwecke vorgenommen wird. Bernhardt entdeckte 1755, daß in der aus Eisenvitriol bereiteten sog. rauchenden Schwefelsäure ein saures, flüchtiges, leicht krystallisirendes Princip enthalten sei und Dollfus wies 1785 nach, daß dieses von der reinen Schwefelsäure sehr verschieden sei; es wurde längere Zeit für eine nicht vollkommen oxydirte Schwefelsäure gehalten, bis Vogel 1812 durch genaue Versuche nachwies, daß bei der Verbindung desselben mit Wasser blos Licht und Wärme entwickelt und es in gewöhnliche Schwefelsäure verwandelt werde; durch J. W. Döbereiner's und Buffy's Versuche wurde später dargethan, daß es wasserfreie Schwefelsäure sei, die sich nur in der rauchenden Schwefelsäure findet. Jedoch will C. G. Gmelin die Beobachtung gemacht haben, daß aus nicht rauchender Schwefelsäure bei vorsichtigem, lang andauerndem Erhitzen bis ungefähr 131°C. anfangs eine verdünnte und nachher wasserfreie Schwefelsäure überdestillire. — Durch eine große Anzahl von Versuchen that Gaytal 1790 die Nothwendigkeit des zuerst von Lesèvre und Lemery empfohlenen Zusatzes von Salpeter bei der Bereitung der Schwefelsäure aus verbrennendem Schwefel dar und Clement und Desormes erforschten die wahre Function des Salpeters beim Verbrennen des Schwefels und bildeten zuerst eine genügende Theorie der Schwefelsäurebildung. In der neueren Zeit endlich hat Phillips in Bristol die Bereitung der Schwefelsäure aus schwefeliger Säure und Sauerstoffgas unter Mitwirkung von glühendem Platinschwamm eingeführt.

Darstellung. Die Schwefelsäure wird im Großen auf dreierlei Weise ausgeführt und dadurch zwei verschiedenen Sorten von Schwefelsäure gewonnen, welche in der Praxis streng unterschieden werden.

1) Durch trockne Destillation des Eisenvitriols. Diese schon seit den frühesten Zeiten befolgte Methode der Darstellung der Schwefelsäure besteht darin, daß man Eisenvitriol in offenen flachen Gefäßen calcinirt und hierauf in irdenen Retorten mit angelegten Vorlagen so lange glüht, als noch weiße Dämpfe übergehen, die sich in den Vorlagen verdichten. In Braunlage wird sowohl die nicht krystallisirende, schwefelsaures Eisenoryd und Thonerde enthaltende Mutterlauge des Eisenvitriols der Vitriolwerke zu Goslar, als auch der aus kassisch schwefelsaurem Eisenoryd bestehende Niederschlag, welcher sich beim Eindampfen der Vitriollauge bildet, eingetrocknet, schwach geglüht und die trockne Masse in 6—8 Pfund haltenden, conisch zulaufenden, bauchigen Retorten von Steinzeug erhitzt, wobei Schwefelsäure überdestillirt. In Böhmen benutzt man die sehr lange der Luft ausgesetzt gewesene Eisenvitriollauge auf dieselbe Weise zur Schwefelsäurebereitung. Auch gebrannter Alaun, Kupfervitriol, Zinkvitriol, schwefelsaures Antimonoryd und saures schwefelsaures Natron (Rückstand bei der Salzsäurebereitung) geben beim Glühen in irdenen oder beschlagenen gläsernen Retorten Schwefelsäure. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Säure führt den Namen rauchende Schwefelsäure, rauchende Vitriolsäure, rauchendes Vitriolöl, Nordhäuser Vitriolöl,

Acidum sulphuricum s. Vitrioli fumans, Oleum Vitrioli fumans s. Nordhusianum.

2) Durch Verbrennen des Schwefels. Diese jetzt fast allgemein in Anwendung kommende Methode der Schwefelsäurebereitung besteht im Allgemeinen darin, daß man Schwefel mit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ Salpeter vermengt und mit etwas Berg geschichtet in Defen verbrennt, welche mit großen Bleikammern in Verbindung stehen, die nicht allein schon Wasser enthalten, sondern auch von Zeit zu Zeit mit einströmenden Wasserdämpfen versehen werden, damit sich die gebildete Säure verdichten kann; durch Öffnen der Thüre und des Ventils der Kammer bewirkt man einen Luftwechsel, verbrennt dann eine neue Quantität Schwefel mit Salpeter und wiederholt dieses so oft, bis das am Boden der Kammer befindliche Wasser möglichst stark mit Schwefelsäure gesättigt ist, worauf man es abläßt und zuerst in Kesseln von Blei oder Platin und zuletzt in Retorten von Glas oder Platin mit angelegten Vorlagen einkocht, bis das Wasser und die noch vorhandene schwefelige Säure entfernt sind. — Man verbrennt auch den Schwefel für sich und stellt in den brennenden Schwefel Schalen mit Salpeter, welcher zum Theil auch mit Schwefelsäure gemengt wird, oder leitet in die Bleikammern Salpetergas, welches aus einem kochenden Gemische von Salpetersäure und Zuckersyrup dargestellt und wobei Drallsäure als Nebenprodukt erhalten wird. — Die so erhaltene Säure wird englische oder französische Schwefelsäure, nicht rauchendes Vitriolöl, Acidum sulphuricum anglicum concentratum, genannt.

3) Die dritte in der neuesten Zeit erst eingeführte Methode der Schwefelsäurebereitung besteht darin, daß man über in Röhren von Platin oder Porcellan befindliches, rothglühendes Platin in Draht- oder Schwammform vermittelt einer Luftpumpe ein in gehörigem Verhältnisse gemischtes Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefeliger Säure, welche in eigenthümlich hierzu eingerichteten Defen durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt worden ist, treibt, und den aus den Röhren hervortretenden Schwefelsäuredampf in besonders vorgerichtete Kammern, welche durch ein Pumpwerk beständig benezt werden, auffängt und die verdünnte wässerige Säure durch Eindampfen concentrirt.

Erklärung. 1) Beim Calciniren des aus Eisenorydul, Schwefelsäure und Wasser bestehenden Eisenvitriols entweicht zuerst das Wasser, worauf das Eisenorydul aus der umgebenden atmosphärischen Luft Sauerstoffgas anzieht und sich in Eisenoryd verwandelt, welches mit der Schwefelsäure zu einem $\frac{2}{3}$ basischen Salze verbunden bleibt. Wird dieses dann in Retorten mit Vorlagen stärker erhitzt, so entläßt es seine Schwefelsäure dampfförmig und diese geht zum Theil wasserfrei, zum Theil aber auch mit Wasser verbunden in die Vorlagen über und verdichtet sich zu Schwefelsäure, welche wegen ihres Gehaltes an wasserfreier Säure, die sich leicht verflüchtigt und aus feuchter Luft höchst begierig das Wasser anzieht, raucht. Als Rückstand in den Retorten erhält man Eisenoryd, welches unter dem Namen Colcothar oder Caput mortuum Vitrioli bekannt ist und im geschlemmten Zustand als Englisch-Roth in den Handel kommt. 2) Wird Schwefel mit Salpeter vermengt in der atmosphärischen Luft verbrannt, so wird schwefelige Säure gebildet und die im Salpeter enthaltenen Salpetersäure zersetzt; es entwickelt sich Salpetergas aus derselben, welches aber bei der Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft in

salpetrige Säure verwandelt wird. Diese wirkt im trocknen Zustande nicht auf die schwefelige Säure; kommen beide Säuren aber im vermischten Zustande mit wenig Wasser zusammen, wie es in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken immer der Fall ist, so bilden sie fürerst eine feste, weiße, krystallinische Verbindung, die aber bei der Berührung mit mehr Wasser augenblicklich in Schwefelsäure, die sich in dem Wasser löst, und in Salpetergas zerfällt, denn $\text{NO}_3 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}_2$. Das Salpetergas aber zieht aus der in den Kammern enthaltenen Luft sogleich wieder Sauerstoff an und verwandelt sich in salpetrige Säure, die nun mit der frisch hinzutretenden schwefeligen Säure und wenig Wasser jene feste Verbindung bildet, welche bei Berührung mit mehr Wasser wieder zerfällt. Das Salpetergas hat daher die Funktion, aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff anzuziehen und diesen unter Mitwirkung von Wasser wieder an die schwefelige Säure abzugeben, wodurch diese in der kürzesten Zeit in Schwefelsäure verwandelt wird. Das Eindampfen der verdünnten Schwefelsäure, wie sie aus den Bleikammern abgelassen wird, kann bis zu einem gewissen Punkt in offenen Gefäßen geschehen, weil anfangs nur Wasser und die noch vorhandene schwefelige Säure entweichen; später muß sie deshalb in Retorten mit Vorlagen eingedampft werden, weil eine wasserhaltige Schwefelsäure überdestillirt, bis sie zuletzt so weit concentrirt ist, daß sie nur noch 19% Wasser enthält, welches sie aber chemisch gebunden hat und durch bloßes Erhitzen nicht entläßt, vielmehr in Verbindung mit ihm überdestillirt. 3) Beim Leiten eines Gemisches von schwefeliger Säure und atmosphärischer Luft über glühendes fein zertheiltes Platin wird durch die dynamische Thätigkeit desselben der Sauerstoff unmittelbar aus der Luft zu der schwefeligen Säure übergeführt und diese in wasserfreie Schwefelsäure verwandelt, welche, um keinen Verlust zu erleiden, in solche Räume geführt wird, die sehr mit Feuchtigkeit geschwängert sind.

Reinigung. Die aus dem Handel bezogene Schwefelsäure, es mag rauchende oder nicht rauchende sein, ist niemals rein und darf ungereinigt nicht zum medicinischen Gebrauch verwendet werden. Die aus dem Eisenvitriol bereitete Schwefelsäure enthält Gyps, schwefelsaures Eisen und nicht selten Selensäure und die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Salpetersäure (salpetrige Säure), Salzsäure und zuweilen Arsenoxyd und Titanoxyd, von welchen Stoffen sie durch Destillation gereinigt werden muß. Hierauf machte erst Westrum b im Jahr 1785 als auf eine bequemere Methode, als bis dahin bekannt war, aufmerksam, bemerkte jedoch, daß die Rectification der Schwefelsäure nur bei kleineren, 2 Pfund nicht übersteigenden Quantitäten mit einiger Sicherheit auszuführen sei. Westrum b's Verfahren, so wie die Furcht vor der Destillation größerer Mengen von Schwefelsäure wurde allgemein bekannt, bis Poler 1804 zeigte, daß man 6—12 Pfund rauchende Schwefelsäure auf einmal rectificiren könne, die nicht rauchende Säure, ohne ein Zerpringen der Retorten zu veranlassen, aber nur in kleineren Quantitäten rectificirt werden dürfe. Bucholz fand die Angabe von Poler in Beziehung auf die rauchende Schwefelsäure richtig, zeigte aber auch, daß die englische Schwefelsäure in größeren Mengen rectificirt werden könne. Man gibt in eine kleine gläserne, gut abgekühlte Retorte, die 2 bis 3 Pfund Schwefelsäure fassen kann, durch den Hals derselben mittels eines langröhri gen Trichters so viel der zu reinigenden Schwefelsäure, daß die-

selbe bis zu $\frac{3}{4}$ angefüllt wird, wirft einige Glaspflittern oder, noch besser, zusammengewickelten Platindraht, der als ein guter Wärmeleiter das Sieden und die Destillation der Säure begünstigt, in die Retorte, setzt diese so, daß ihr Hals abwärts hängt, entweder in eine Sandkapelle und bedeckt sie hier bis an den Hals mit Sand, oder auf einen Drahtkorb und bedeckt sie mit einer Blechhaube, welche an der Seite so weit ausgeschnitten ist, daß sie den Hals der Retorte nicht berührt, legt eine trockene Vorlage an, ohne dieselbe zu verkitten, und beginnt dann langsam zu feuern, bis der Inhalt der Retorte siedet. Bei der Rectification der rauchenden Schwefelsäure kommt dieselbe bei gelinderer Hitze zum Sieden und gibt einen Dampf aus, der sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer weißen, asbestartigen, krystallinischen Masse verdichtet, manche wasserfreie Schwefelsäure ist; bei dieser Temperatur wird das Feuer so lange erhalten, bis die Säure aufgehört zu kochen, wo dann alle wasserfreie Säure übergegangen ist. Man wechselt nun die Vorlage und verstärkt das Feuer langsam, bis der Inhalt der Retorte wieder siedet und die eigentliche Destillation der Säure beginnt; diese Temperatur erhält man so lange, bis fast alles übergegangen ist, worauf man das Feuer entfernt oder ausgehen und die Retorte langsam abkühlen läßt; das Destillat stellt die reine, ein Misch. Gew. oder 19^{te} chemisch gebundenes Wasser enthaltende Säure dar. — Bei der Rectification der englischen Schwefelsäure nach den gegebenen Vorsichtsmaßregeln muß die Anfeuerung sehr langsam und vorsichtig geschehen und die ersten Antheile des Destillats, welche Wasser, oft etwas schwefelige Säure, Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, durch Wechseln der Vorlage beseitigt werden. Das Destillat wird als rectificirte Schwefelsäure, Acidum sulphuricum rectificatum, in Glasflaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.

Trotz dem Einbringen von Glaspflittern oder Platindraht in die Schwefelsäure kann das Stoßen derselben beim Erhitzen und dadurch bedingte Zerspringen der Retorten nicht immer vermieden werden. Berzelius setzt, um diesem Uebelstand vorzubeugen, die Retorte in den mittleren Ausschnitt eines sehr stumpfen Kegels von Eisenblech, welcher so weit ist, daß sie zu $\frac{1}{3}$ hineinreicht, bedeckt die Retorte mit einem ähnlichen Deckel ohne Ausschnitt, und erhitzt die Retorte vorsichtig mittels brennenden Kohlen, die auf den unteren, mit Ziegelsteinen umgebenen Kegel so gelegt werden, daß sie nicht die Retorte berühren. Der Inhalt der Retorte kocht dann sehr bald in der oberen Hälfte und die Destillation geht ohne Stoßen vor sich. Dieses Verfahren ist sehr praktisch und auch von der Pharm. univ. angenommen worden. — Da aber bei der Rectification der Schwefelsäure ein Uebergehen des Arsenorydes nicht gänzlich vermieden werden kann und der Punkt des Wechselns der Vorlage schwierig zu treffen ist, wo die in der englischen Schwefelsäure vorkommenden Verunreinigungen von schwefeliger Säure, Salpetersäure und Salzsäure übergegangen sind, so schreibt die Pharm. badens. vor, die Schwefelsäure vor der eigentlichen Rectification zur Entfernung des Arsenorydes so lange mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, als nach ein Niederschlag entsteht, diesen mittels Filtriren durch gröblich zerstoßenes Glas zu entfernen, hierauf die Säure, wenn sie mit salpetriger Säure verunreinigt ist, mit einem Schwefel oder einer geringen Quantität Zucker zu digeriren und sie dann zur Entfernung der schwefeligen Säure aufkochen zu lassen, worauf sie in der Retorte der Rectification unterworfen wird. Die Pharm. saxon. schreibt zur Entfernung des

in der gewöhnlichen Schwefelsäure vorkommenden Arsens vor, ein Pfund der zu destillirenden Säure mit 2 Drachmen Eisenorydhydrat vermischt der Rectification zu unterwerfen, indem sich die arsenige Säure mit diesem Dryd verbindet und nicht mit übergehen kann. — Bei jeder Rectification der Schwefelsäure muß man dieselbe nicht weiter treiben, als bis ungefähr $\frac{1}{16}$ der eingegossenen Säure übergegangen ist und bei der von Berzelius angegebenen Weise kann dieselbe nicht weiter getrieben werden, als der Abschnitt des Regels reicht

Eigenschaften. Die bei der Destillation der rauchenden Schwefelsäure zuerst übergehend wasserfreie Schwefelsäure, Acidum sulphuricum glaciale, bildet bei niederer Temperatur feste, weiße, federartige oder nadelartige, asbestartige, biegsame Krystalle oder eine durchsichtige eisartige Masse von 1,95 spec. Gew.; wird die Vorlage bei der Destillation nicht gehörig abgekühlt, so bleibt die Säure über $+18^{\circ}\text{C}$. flüssig; ist sie jedoch einmal erstarrt, so kann sie nicht leicht wieder in den flüssigen Zustand übergeführt werden, da ihr Schmelzpunkt mit dem Verflüchtigungspunkt ziemlich nahe zusammenliegt. An feuchter Luft bildet sie dicke, weißgraue, erstickende Nebel; sie ist höchst äzend sauer, verkohlt schnell organische Substanzen und verbindet sich mit Wasser unter Feuererscheinung. Sie hat die Eigenschaft mit mehr oder weniger trockenem und pulverigem Schwefel zusammengebracht, eine braune, grüne oder blaue Flüssigkeit zu bilden und den Indig nach und nach zu einer purpurrothen Flüssigkeit aufzulösen, welche sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die gewöhnliche englische oder die durch Destillation der Nordhäuser von der wasserfreien Säure befreite Schwefelsäure enthält gegen 19% chemisch gebundenes Wasser und stellt eine öartige, klare, mitunter mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit dar, die durch Rectification vollkommen farblos wird, geruchlos und höchst äzend sauer ist und fast alle organischen Körper zerstört oder verkohlt. Sie erstarrt bei -34°C . zu regelmäßigen plattgedrückten, sechsseitigen Prismen, siedet bei $+326^{\circ}\text{C}$., verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf, welcher sich leicht zu einem dicken, weißen und schweren Rauch verdichtet, zieht aus der Luft sehr begierig Feuchtigkeit an und entwickelt beim Vermischen mit Wasser so viel Wärme, daß sie bei schneller Vermischung mit Explosion herumgeschleudert wird, weshalb man bei der Vermischung beider Flüssigkeiten die Säure in einem dünnen Strahl in das in kreisende Bewegung gesetzte Wasser gießen muß, nicht aber dieses zu jener gießen darf.

Die rauchende Schwefelsäure ist ein Gemisch von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat, besitzt daher die Eigenschaften beider, ist schwerer als die englische, raucht an der Luft und erstarrt bei -12°C . zu einer krystallinischen Masse. — In Beziehung auf den chemisch gebundenen Gehalt an Wasser kann man vier Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser unterscheiden.

1) Das erste Hydrat der Schwefelsäure enthält 10% Wasser und ist daher aus 2 Misch. Gew. Schwefelsäure und 1 Misch. Gew. Wasser zusammengesetzt; es macht den Hauptbestandtheil der rauchenden Schwefelsäure aus, krystallisirt aus dieser beim Abkühlen bis unter 0°C . in großen, wasserhellen Blättern, welche nach sorgfältiger Trennung von dem flüssigen Theil noch bei $16-19^{\circ}\text{C}$. fest bleiben, an der Luft weiße Dämpfe verbreiten und beim Erhitzen in wasserfreie Säure und das zweite Hydrat zerfallen.

2) Das zweite Hydrat enthält 18% Wasser und ist daher aus gleichen Mischungsgevidchten Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt; es ist die gewöhnliche Schwefelsäure.

3) Das dritte Hydrat enthält 31% Wasser und ist aus 1 Misch. Gew. Schwefelsäure und 2 Misch. Gew. Wasser zusammengesetzt; man erhält es durch Vermischen von 100 Theilen Schwefelsäurehydrat mit 18,5 Theilen Wasser. Es krystallisirt bei +4°C. in großen, sehr regelmäßigen und durchsichtigen Krystallen, verliert bei +185°C. noch kein Wasser und zerfällt bei +200°C. in überdesillirendes viertes Hydrat und zurückbleibendes zweites Hydrat.

4) Das vierte Hydrat enthält 40% Wasser und besteht aus 1 Misch.-Gew. Schwefelsäure und 3 Misch.-Gew. Wasser, wird erhalten durch Vermischen von 100 Theilen Schwefelsäurehydrat mit 37 Theilen Wasser und entläßt beim Erhitzen bis zu 100°C. bloß Wasser, indem er sich in das dritte Hydrat verwandelt.

Ure hat über den Gehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure an Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure folgende Tabelle geliefert:

Specif. Gewicht.	Wasserfr. Säure.	Schwefels. Hydrat.	Specif. Gewicht.	Wasserfr. Säure.	Schwefels. Hydrat.	Specif. Gewicht.	Wasserfr. Säure.	Schwefels. Hydrat.
1,8445	= 81,54	= 100	1,5503	= 53,82	= 66	1,2334	= 26,09	= 32
1,8475	= 80,72	= 99	1,5390	= 53,00	= 65	1,2260	= 25,28	= 31
1,8460	= 79,90	= 98	1,5280	= 52,18	= 64	1,2184	= 24,46	= 30
1,8439	= 79,09	= 97	1,5170	= 51,37	= 63	1,2108	= 23,65	= 29
1,8410	= 78,28	= 96	1,5066	= 50,55	= 62	1,2032	= 22,83	= 28
1,8376	= 77,46	= 95	1,4960	= 49,74	= 61	1,1956	= 22,01	= 27
1,8336	= 76,65	= 94	1,4860	= 48,92	= 60	1,1876	= 21,20	= 26
1,8290	= 75,83	= 93	1,4760	= 48,11	= 59	1,1792	= 20,38	= 25
1,8233	= 75,02	= 92	1,4660	= 47,29	= 58	1,1706	= 19,57	= 24
1,8179	= 74,20	= 91	1,4560	= 46,48	= 57	1,1626	= 18,75	= 23
1,8115	= 73,39	= 90	1,4460	= 45,66	= 56	1,1549	= 17,94	= 22
1,8043	= 72,57	= 89	1,4366	= 44,85	= 55	1,1480	= 17,12	= 21
1,7962	= 71,75	= 88	1,4265	= 44,03	= 54	1,1410	= 16,31	= 20
1,7870	= 70,94	= 87	1,4170	= 43,23	= 53	1,1330	= 15,49	= 19
1,7774	= 70,12	= 86	1,4073	= 42,40	= 52	1,1246	= 14,68	= 18
1,7673	= 69,31	= 85	1,3977	= 41,58	= 51	1,1165	= 13,86	= 17
1,7570	= 68,49	= 84	1,3884	= 40,77	= 50	1,1090	= 13,05	= 16
1,7465	= 67,68	= 83	1,3788	= 39,95	= 49	1,1019	= 12,23	= 15
1,7360	= 66,86	= 82	1,3697	= 39,14	= 48	1,0953	= 11,41	= 14
1,7245	= 66,05	= 81	1,3612	= 38,32	= 47	1,0887	= 10,60	= 13
1,7120	= 65,23	= 80	1,3530	= 37,51	= 46	1,0809	= 9,78	= 12
1,6993	= 64,42	= 79	1,3440	= 36,69	= 45	1,0743	= 8,97	= 11
1,6870	= 63,60	= 78	1,3345	= 35,88	= 44	1,0682	= 8,15	= 10
1,6750	= 62,78	= 77	1,3255	= 35,06	= 43	1,0614	= 7,34	= 9
1,6636	= 61,97	= 76	1,3165	= 34,25	= 42	1,0544	= 6,52	= 8
1,6520	= 61,15	= 75	1,3080	= 33,43	= 41	1,0477	= 5,71	= 7
1,6415	= 60,34	= 74	1,2999	= 32,61	= 40	1,0405	= 4,89	= 6
1,6321	= 59,52	= 73	1,2913	= 31,80	= 39	1,0336	= 4,08	= 5
1,6204	= 58,71	= 72	1,2826	= 30,98	= 38	1,0268	= 3,26	= 4
1,6090	= 57,89	= 71	1,2740	= 30,17	= 37	1,0206	= 2,446	= 3
1,5975	= 57,68	= 70	1,2654	= 29,35	= 36	1,0140	= 1,630	= 2
1,5868	= 56,26	= 69	1,2572	= 28,54	= 35	1,0074	= 0,8154	= 1
1,5760	= 55,45	= 68	1,2490	= 27,72	= 34			
1,5684	= 54,63	= 67	1,2409	= 26,91	= 33			

Eine hiervon etwas abweichende Tabelle hat Dalton geliefert, die wir hier deßhalb aufnehmen, weil der Siedepunkt der zu untersuchenden Säure als Controlle angeführt wird:

Specif. Gewicht.	Wasserfr. Säure.	Siedepunkt nach Fahr.	Specif. Gewicht.	Wasserfr. Säure.	Siedepunkt nach Fahr.	Specif. Gewicht.	Wasserfr. Schwefels.	Siedepunkt nach Fahr.
1,850	= 81	= 620°	1,810	= 71	= 473°	1,684	= 61	= 367°
1,849	= 80	= 605	1,801	= 70	= 460	1,670	= 60	= 360
1,848	= 79	= 590	1,791	= 69	= 447	1,650	= 58,6	= 350
1,847	= 78	= 575	1,780	= 68	= 435	1,520	= 50	= 290
1,845	= 77	= 560	1,769	= 67	= 422	1,408	= 40	= 260
1,842	= 76	= 545	1,757	= 66	= 410	1,300	= 30	= 240
1,838	= 75	= 530	1,744	= 65	= 400	1,200	= 20	= 224
1,833	= 74	= 515	1,730	= 64	= 391	1,100	= 10	= 218
1,827	= 73	= 501	1,715	= 63	= 382			
1,819	= 72	= 487	1,699	= 62	= 374			

Mit Hilfe des Baume'schen Aräometers kann ebenfalls die Stärke der gewöhnlichen Schwefelsäure ermittelt werden, wozu sowohl Bauguelin, als Darcet Tabellen geliefert haben.

Baume's Aräometer.	Specif. Gewicht.	Schwefelsäurehydrat procente.	Baume's Aräometer.	Specif. Gewicht.	Schwefelsäurehydrat procente.
66°	= 1,842	= 100,00	66°	= 1,844	= 100,00
60	= 1,725	= 84,22	60	= 1,717	= 82,34
55	= 1,618	= 74,32	55	= 1,618	= 74,32
50	= 1,524	= 66,45	54	= 1,603	= 72,70
45	= 1,466	= 58,02	53	= 1,586	= 71,17
40	= 1,375	= 50,41	52	= 1,566	= 69,30
35	= 1,315	= 43,21	51	= 1,550	= 68,03
30	= 1,260	= 36,52	50	= 1,532	= 66,45
25	= 1,210	= 30,12	49	= 1,515	= 64,37
20	= 1,162	= 24,01	48	= 1,500	= 62,80
15	= 1,114	= 17,39	47	= 1,480	= 61,32
10	= 1,076	= 11,73	46	= 1,466	= 59,85
5	= 1,023	= 6,60	45	= 1,454	= 58,02

Prüfung. Die Schwefelsäure kann, wie schon oben angeführt ist, verschiedene Beimengungen enthalten, die bei der käuflichen, wenn sie nicht zu groß sind, nicht berücksichtigt werden können, in der destillirten für den medicinischen und chemischen Gebrauch bestimmten aber nicht vorhanden sein dürfen. Eine sehr gewöhnliche Beimengung der Schwefelsäure ist Wasser, was sowohl durch das spec. Gewicht, welches 1,84—1,85 sein soll, als auch, wenn die Beimengung nicht zu groß ist, aus den oben angegebenen Verhalten der verschiedenen Hydrate derselben erkannt wird; Salzsäure erkennt man dadurch, daß eine damit verunreinigte Schwefelsäure bei der Behandlung mit Braunstein Chlor ausgibt. Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure werden dadurch erkannt, daß man die Schwefelsäure vorsichtig mit einer ziemlich gesättigten Lösung von Eisenvitriol übergießt, wo sich an den Berührungslächen eine rothe Färbung einstellt; Salpetersäure für sich allein, wird dadurch erkannt, daß eine solche Schwefelsäure mit Wasser und Salzsäure vermischt, beim Kochen Goldblättchen auflöst. (Selbst in der angeblich rectificirten Schwefelsäure kann, wenn sie aus dem Handel bezogen worden ist, Salpetersäure deßhalb enthalten sein, weil man dieselbe mitunter anwendet, farbige Schwefelsäure farblos zu

machen). Arsen, wenn es nur in geringer Menge vorkommt, wird dadurch erkannt, daß man die Säure mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali übersättigt, von den sich abscheidenden schwefelsauren Kali abgießt, eindampft, mit Salzsäure übersättigt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Größere Mengen von Arsen geben sich in der bloß mit Wasser verdünnten Schwefelsäure durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zu erkennen und Wackenroder erhielt auf diese Weise aus einer Schwefelsäure einen über 1^o/₁₀ betragenden, aus Schwefelarsen und Schwefelblei bestehenden Niederschlag; selbst in der destillirten Schwefelsäure kann sich Arsen befinden, da dieses nach Ficinus bei der Destillation derselben sich mit verflüchtigen kann, weshalb er die Beimischung von Eisenorydhydrat zu der zu destillirenden Schwefelsäure vorgeschlagen hat. Schwefelige Säure wird durch Erhitzen der Schwefelsäure erkannt, wo sich bei der Gegenwart jener der bekannte Geruch derselben verbreitet. Selen erkennt man dadurch, daß eine damit verunreinigte Schwefelsäure schon beim Vermischen mit Alkohol oder beim Kochen mit Salzsäure und Zusatz eines schwefeligsauren Salzes ein rothes Pulver ausscheidet, welches sich vor dem Löthrohr unter Verbreitung eines Rettiggeruches verflüchtigt. Auch darf die Schwefelsäure beim Neutralisiren mit einem Alkali nicht getrübt werden und die neutralisirte Flüssigkeit weder mit eisenblausaurem Kali einen blauen (Eisen) oder gelbbraunen (Titan), noch mit Gallustinktur einen rothbraunen Niederschlag (Titan) geben. Endlich muß die für medicinischen Gebrauch bestimmte Schwefelsäure farblos sein und sich beim Erhitzen in einem Platinslöffel vollkommen verflüchtigen.

Anwendung. Die Schwefelsäure wirkt im verdünnten Zustande belebend, adstringirend und antiseptisch, auf die durch Nerven- und Gefäßereithismen bedingte Ballungen im Gefäßsystem mäßigend, der abnormen Expansion des Blutes entgegenstrebend, kühlend, temperirend und dabei am wenigsten die Verdauungswege afficirend. Man gibt sie innerlich als verdünnte Schwefelsäure, Haller'sches Elixir und Wynnicht's Schwefelelixir (s. weiter unten) in Tropfen, Mixturen und als Getränk bei fieberhaften Krankheiten, namentlich in nervösen, typhösen Fiebern, Faulfiebern, in contagiösen, mit Ausschlag verbundenen Fiebern, in schleichenden, schwindfüchtigen Fiebern, Gallenfieber, Wechselfieber und rheumatischen Fiebern, bei Krankheiten im Gefäß- und Blutsystem, namentlich bei venösen Congestionen nach Kopf, Brust und Unterleib und den hiermit verbundenen Krankheiten, bei Blutungen, Scorbut, Blutfleckenkrankheit und Bleichsucht, bei Verdorbenheit der Säfte und gegen Nervenleiden an. Außerlich wird die concentrirte Schwefelsäure als Aetzmittel zur Zertheilung von Substanzwucherungen, Atergebilden, Feigwarzen und Geschwulsten und im verdünnten Zustand gegen Mundschwämmchen, scorbutisches Zahnfleisch, um sich fressende Geschwüre im Hals, chronische Augenbindehautentzündungen und Geschwüre, Harnhautvereiterung, anfangende weiße Flecken auf der Harnhaut, contagiöse Ophthalmie, Wasserkrebs und Krätze angewendet. — Sonst ist noch die Schwefelsäure die wichtigste aller Säuren, da sie nicht allein zur Darstellung fast aller übrigen Säuren und sehr vieler Präparate, sondern auch vielen zu anderen Zwecken in den verschiedenen Künsten, Fabriken und Manufakturen benützt wird.

Vergiftungen mit Schwefelsäure, so wie auch durch andere concentrirte Mineralsäuren sind nicht selten, theils zufällig, theils absichtlich statt findend.

Sie geben sich kund durch eine sehr intensive und äußerst schmerzhaft, mit Anätzung und Zerstörung verbundene und rasch in Brand übergehende Entzündung der Schlund-, Magen- und Darmorgane, öfters auch der Luftwege, besonders des Kehlkopfes und Kehldeckels, mit den die Magen- und Darmentzündung begleitenden charakteristischen Erscheinungen. Man gibt so schnell wie möglich mit vielem Wasser angerührte gebrannte oder kohlen-saure Magnesia, im Nothfall gepulverte Kreide, Pottaschenlösung oder mit Wasser angerührte und durchgeseibte Holzasche, Seifenlösung, Mandel-, Mohn- oder Leinöl, auch Milch, läßt viel kaltes Wasser dazwischen trinken und zuletzt gegen die entzündlichen Magen-Darmleiden anti-phlogistische Mittel.

Schwefelsäure enthaltende Präparate; die wichtigsten, jetzt noch gebräuchlichen Mittel dieser Art sind:

Acidum sulphuricum dilutum, Spiritus Vitrioli acidus s. simplex s. tenuis, Acidum Vitrioli dilutum; verdünnte Schwefelsäure, Vitriolspiritus. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Dieses Präparat wird nach der Phar. würt. auf die Weise bereitet, daß man bis zur Weiße calcinirten Eisenvitriol in Retorten glüht und die übergehende Schwefelsäure in Vorlagen leitet, in welchen $\frac{1}{4}$ des in Arbeit genommenen Eisenvitriol Wasser vorgeschlagen ist; da aber auf diese Weise ein ungleichförmiges Mittel erhalten wird, so schlägt dieselbe Pharmacopöe vor, dasselbe aus 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen destillirtem Wasser zusammenzusetzen; alle oben angeführte Pharmacopöen haben diese Bereitungsweise vorgeschrieben, nur daß auf 1 Theil Schwefelsäure 5 Theile und nach der österreichischen Pharmacopöe 6 Theile destillirtes Wasser genommen werden sollen. Man läßt die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl in das in kreisende Bewegung gesetzte Wasser fließen, und bringt nach dem Erkalten und Klären die Flüssigkeit in mit gläsernen Stopfen verschlossene Flaschen.

Acidum sulphuricum vinosum s. alcoholisatum, Mixture sulphurico-acida, Elixir acidum Halleri s. Dipelli, Liquor acidus Halleri, Guttæ acidæ tonicæ, Elixir antipodagricum s. antinephriticum, Acidum Vitrioli alcoholisatum s. vinosum, Aqua s. Spiritus Rabelli; Weingeistige Schwefelsäure, Saure Mischung aus Schwefelsäure, Haller's oder Dippel's Sauerelixir, Rabell's Wasser. Pharm. uti supra ex. austriac.

Nach der Pharm. würt. wird dieses Mittel auf die Weise dargestellt, daß man in 6 Unzen höchst rectificirtem Weingeist vorsichtig 1 Unze concentrirte Schwefelsäure gießt und mit dieser Mischung 2 Drachmen Ker-mesförner und eben so viel Safran einige Tage digerirt, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird; dieses ist die ursprüngliche Vorsicht des Dippel'schen Sauerelixirs. Nach der Pharm. bavar., hass., hannov., badens. et univ. wird dieses Mittel aus gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und höchst rectificirtem Weingeist zusammengesetzt, was das Haller'sche Sauerelixir gibt und nach der Pharm. horuss. und slesv.-hols. wird es aus 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen höchst rectificirtem Weingeist zusammengesetzt, was das Rabell'sche Wasser gibt und auch neben Vorigem von der Pharm. hass. aufgenommen worden ist.

Da bei der gegenseitigen Einwirkung von Weingeist und Schwefelsäure eine neue Säure, die Schwefelweinsäure (s. Bd. 2) gebildet wird und in um so größerer Menge, je rascher beide Flüssigkeiten, ohne von außen abgekühlt zu werden, mit einander vermischt und je länger sie mit einander vermischt aufbewahrt werden, so muß, selbst beim Vermischen in bestimmten Gewichtsverhältnissen, ein ungleiches Präparat erhalten werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die in etwas von der reinen verdünnten Schwefelsäure modificirten medicinischen Eigenschaften dieses Mittels durch die Gegenwart der Schwefelweinsäure bedingt sind und es daher kein eigentlicher Fehler dieses Mittels ist, wenn es, was es vorschriftsmäßig sein soll, nicht vollkommen farblos ist, da diese Färbung durch aus dem Weingeist abgetriebene Kohle bedingt, der Gehalt an Schwefelweinsäure aber um so größer ist, je mehr sich Kohle ausgeschieden hat.

Die weingeistige Schwefelsäure wirkt weit milder auf die Verdauungsorgane als die reine Schwefelsäure und eignet sich besonders in den Fällen, wo ein congestiver, gereizter, heftig andrängender Zustand im Blutsystem mit nervöser Schwäche, verkehrter Nerventhätigkeit und einem krampfhaften Zustand verbunden hat und wird deshalb in mit solchen Symptome verbundenen Nerven-, Haut- und Ausschlagsfiebern, ferner bei krampfhaften und übermäßigen Mutterblutungen, bei beginnender Bleichsucht u. s. w. angewendet.

Tinctura aromatica c. Acido sulphurico, Tinctura aromatica acida, Elixir Vitrioli Mynsichti, Elixir acidum Vitrioli, Elixir Vitrioli acidum aromaticum Marabelli, Alcohol cum Aromatibus sulphuricatus, Alcohol aromaticum sulphuricum; Schwefelsäure aromatische Tinctur, Mynsicht's Sauerelixir. Pharm. uti supra et austriac.

Die ursprüngliche Vorschrift des Mynsicht'schen Sauerelixirs ist von der Pharm. würt. und univ. ausgenommen worden und besteht darin, daß 1 Unze Calmuswurzel, $1\frac{1}{2}$ Unze Galgantwurzel, 3 Drachmen weißer Ingwer, $\frac{1}{2}$ Unze Krausemünze und eben so viel Salbey, 3 Drachmen Nelken und eben so viel Zimmt, 2 Drachmen Kubeben und eben so viel Muskatnuß, 1 Drachme Aloëholz und eben so viel Citronenschaale im zerschnittenen und zerquetschten Zustand mit 18 Unzen Weingeist 14 Tage lang und hierauf noch unter Zusatz von 2 Unzen Vitriolspiritus 6 Tage lang digerirt werden, worauf die Flüssigkeit ausgepreßt und filtrirt, der Rückstand aber wiederum mit 5—6 Unzen Weingeist digerirt, die ausgepreßte und filtrirte Flüssigkeit der ersten zugesetzt und nun zusammen mit 4 Unzen schwach gebranntem Zucker in Maceration gestellt wird. Gleiche Vorschriften geben die Pharm. saxon. und badens., nur lassen sie das Aloëholz weg und erstere schreibt nur $\frac{1}{2}$ Unze Galgantwurzel, dagegen bei der ersten Digestion höchst rectificirten Weingeist vor. Die Vorschriften der Pharm. hass. und slesv.-hols. unterscheiden sich nicht wesentlich von der gegebenen, da sie es durch 7tägige Digestion von 1 Unze Calmuswurzel, $1\frac{1}{2}$ Unzen Galgantwurzel, 3 Drachmen Zittwerwurzel (Ingwerwurzel nach der Pharm. hass.), 1 Unze Salbey und eben so viel Krausemünze, 3 Drachmen Nelken und eben so viel Zimmt, 2 Drachmen Kubeben, Muskatnuß, Quassiaholz und Citronenschaale mit 24 Unzen rectificirtem Weingeist und nochmalige 6tägige Digestion mit Zusatz von 2 Unzen verdünnter

Schwefelsäure darstellen, aber keinen Zucker zusetzen lassen. Nach der Pharm. austriac. werden 1 Unze Galgantwurzel und Calmuswurzel, 3 Drachmen Ingwer, Zimmt, Nelken und Muskatnuss, $\frac{1}{2}$ Unze Citronenschaalen und 3 Unzen weißer Zucker mit einer Mischung aus 3 Unzen verdünnter Schwefelsäure und 24 Unzen Weingeist 8 Tage lang digerirt; die ausgepreßte und filtrirte Flüssigkeit soll 27 Unzen wiegen. Nach der Pharm. bavar., boruss. und hannov. werden 24 Unzen Gewürztinctur vorsichtig mit einer Unze concentrirter Schwefelsäure vermischt, nach letzterer Pharmacopöe aber noch 4 Unzen schwach gerösteter Zucker zugefetzt. Auch die Pharm. saxon. hat neben oben angegebener Formel die Mischung aus 24 Theilen Gewürztinctur und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure aufgenommen.

Dieses Mittel wirkt noch erregender als das vorige und wird vorzüglich bei übermäßigen, erschöpfenden Mutterblutungen, Profluviis, Typhus putridus mit großer Schwäche der Verdauungsorgane, bei Verdauungsbeschwerden von Sichtsüchen und bei gastrischen Fiebern nach geschenehen Ausleerungen angewendet.

Mixtura vulneraria acida, Aqua vulneraria acida s. Thedeni, Aqua Sclopetaria s. traumatica vegeto-mineralis Thedeni, Aqua Thedoniana, Liquor vulnerarius Thedeni s. Bilguerii, Saure Wundmischung, Theden's Wund- oder Schußwasser, Theden's Arquebusade-Wasser. Pharm. würt., hass., boruss., slesv-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Nach der Pharm. würt. et univ. wird dieses Mittel auf die Weise dargestellt, daß man eine Mischung von 18 Unzen Weingeist, eben so viel Weinessig, 5 Unzen Vitriolspiritus und 6 Unzen Zucker 8 Tage in Digestion stellt und dann filtrirt, nach den übrigen angeführten Pharmacopöen durch Mischen von 6 Unzen Weinessig, 3 Unzen Weingeist, 1 Unze verdünnter Schwefelsäure und 2 Unzen abgeschäumtem Honig zusammengesetzt und filtrirt.

Dieses Mittel wird nur äußerlich und, da es für sich die Leinwand leicht zerfrißt, mit vielem Wasser vermischt bei offenen Verletzungen blutarmer Theile, Schußwunden, gequetschten oder gerissenen Wunden, Blutaustretzungen, Contusionen und Verrenkungen als Verbandwasser benutzt.

Acidum phosphoricum.

Acidum Phosphori, Acidum Phosphori perfectum, Acidum Ossium; Phosphorsäure, Knochenäure. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Phosphorsäure findet sich in allen drei Naturreichen, aber niemals frei, sondern stets mit basischen Oxyden verbunden, nämlich mit Ammoniak und Natron in dem Harn, mit Kalk in den Knochen und verschiedene Secretionen der Thiere, mit Magnesia in dem Samen aller Gräser und dem Saft vieler Pflanzen, mit Kalk und Thonerde in verschiedenen Mineralien und Mineralwässern und mit verschiedenen Metalloryden verbunden im Mineralreich. Sie bildet sich schon, aber langsam bei der Berührung des Phosphors mit atmosph. Luft, bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure, bei der Einwirkung des Wassers auf seine mit dem Maximum von Chlor, Brom und Jod begabten Verbindungen und rasch beim Entzünden desselben. — Diese Säure wurde bald nach der

Entdeckung des Phosphors von Boyle entdeckt und schon 1712 von Homberg durch Verbrennen des Phosphors dargestellt. Oahn entdeckte sie in den Knochen, obwohl sie eigentlich nach Ehrhardi's Angabe von Scheele zuerst darin aufgefunden worden ist, welcher darauf eine Methode zu ihrer Gewinnung angab, die später von Nicolaus, Wiegleb, Dollfuß, Richter, Trommsdorf, Berzelius, Bucholz und vielen andern Chemikern verbessert wurde, so wie auch in neuerer Zeit mehrere andere Methoden zur Phosphorsäuregewinnung angegeben worden sind.

Darstellung. Die Phosphorsäure ist in drei Formen bekannt, nämlich als wasserfreie Phosphorsäure, als Phosphorsäurehydrat und als Lösung, von denen nur die beiden letzten officiell sind. Nach J. W. Döbereiner kann man sich kleinere Quantitäten wasserfreier Phosphorsäure leicht auf die Weise darstellen, daß man ungefähr 130—136 Gran gut abgetrockneten Phosphor auf ein kleines Porcellanschälchen legt, dieses auf einen großen flachen, porcellanen Teller stellt, den Phosphor anzündet und das Ganze sogleich mit einer vollkommen trocknen Glasglocke von ungefähr 1 Kubikfuß Inhalt bedeckt, ohne die Glocke mit irgend einer Flüssigkeit zu sperren; im ersten Augenblick bemerkt man in der Glocke eine Trübung, welche rasch zunimmt, bald ist der leere Raum der Glocke mit einem von der Flamme des verbrennenden Phosphors erleuchtenden Rauche erfüllt und zuletzt fällt im ganzen Glockenraume die verdichtete Phosphorsäure in Form und Art des Schnees nieder, wobei sich gleich anfangs die Luft wieder aufhebt und durch den dicht fallenden Schnee die Flamme des Phosphors sichtbar wird, die durch ihren Glanz das Phänomen des Schneiens verherrlicht; am Ende des Processes ist der Teller hoch mit einem blendend weißen Schnee von wasserfreier Phosphorsäure bedeckt, die aber so begierig die Feuchtigkeit anzieht, daß sie alsbald glasartig flüssig erscheint und auf die Zunge gebracht, die Symptome einer Verbrennung bewirkt. Man erhält auf diese Weise 290—300 Gran wasserfreie Phosphorsäure. Größere Mengen derselben erhält man nach Marchand's Vorschlag auf die Weise, daß man auf eine große Porcellanschale ein kleines Stativ oder einen andern passenden Gegenstand und auf diesen ein kleines Schälchen stellt, in welches man ein Stück getrockneten Phosphor legt. Das Ganze wird mit einer tubulirten Glasglocke von mehreren Quarr Inhalt bedeckt und in den Tubulus derselben mittels eines durchbohrten Korfes zwei Glasröhren befestigt, von denen die eine grad und weit ist, nahe bis an das kleine Schälchen herabreicht und mit einem Pfropfen verschlossen werden kann, die andere aber eng und außerhalb knieförmig gebogen ist; an diese befestigt man eine mit chlorsaurem Kali und Braunstein zum Theil erfüllte Retorte oder einen Sauerstoffgas enthaltenden Gasometer, zwischen diesen und der Röhre aber zuerst einen Apparat zum Ausetrocknen des Sauerstoffgases, entweder eine Chlorcalciumröhre oder einen Liebig'schen Kaliapparat; ehe der Phosphor entzündet wird, vertreibt man die atmosphärische Luft durch einströmendes Sauerstoffgas und entzündet dann den Phosphor durch die weitere Röhre mittels einem heißen Eisenstab; ist aller Phosphor verbrennt, so läßt man durch das weite Rohr ein anderes Stück abgetrockneten Phosphor fallen, fährt mit der Sauerstoffentwicklung fort, läßt nach dem Verbrennen wieder Phosphor hineinfallen u. s. f., bis man eine beliebige Quantität davon verbrannt hat und erhält auf diese Weise in kurzer Zeit bedeutende Quantitäten wasserfreier Phosphorsäure,

welche möglichst schnell in ein vollkommen trocknes Glas gebracht und luftdicht verschlossen wird. Eine ähnliche Vorrichtung zur Gewinnung der wasserfreien Phosphorsäure hat Delalande angegeben, die sich dadurch von voriger unterscheidet, daß der Sauerstoff der atmosphärischen Luft zur Verbrennung des Phosphors benutzt wird und deshalb die Darstellung der wasserfreien Phosphorsäure wohlfeiler ist (s. Pharm. Centralbl. 1841. S. 318 und den Apparat hierzu a. a. O. S. 751.). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Phosphorsäure kann, in der nöthigen Menge Wasser gelöst, überall da benutzt werden, wo Acidum phosphoricum e Phosphoro verordnet wird.

Für den pharmaceutischen und medicinischen Gebrauch wird in den Apotheken die durch Drydation des Phosphors mittels Salpetersäure und die durch Schwefelsäure aus den Knochen abgeschiedene Phosphorsäure aufbewahrt. Bei der Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise. Man bringt in einer geräumigen Retorte mit weiter Tubulatur nicht zu starke reine Salpetersäure, welche nach Kölle's Versuchen nicht das spec. Gewicht von 1,215 überschreiten darf, zum Sieden und setzt in kleinen Portionen Phosphorstückchen hinzu, so lange, als noch Entwicklung von Salpetergas wahrgenommen wird. Nach der Angabe Anderer soll man sogleich 1 Theil Phosphor mit 12 Theilen Salpetersäure, welche aus 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Theilen destillirtem Wasser zusammengesetzt worden ist, in einer geräumigen tubulirten Retorte mit angelegter Vorlage über offenem, schwachem Kohlenfeuer erhitzen, bis die Flüssigkeit mäßig schäumt und Salpetergas entweicht; wird der Proceß zu stürmisch, so entfernt man augenblicklich das Kohlenfeuer und geht er zu langsam, so erhöht man die Temperatur schwach und vorsichtig und fährt so fort, bis die Entwicklung von Salpetergas beendigt ist; bleibt dann etwas reiner Phosphor übrig, so wird die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit, welche noch viel unzersetzte Salpetersäure enthält, und nöthigen Falles noch etwas frische Salpetersäure in die Retorte gegossen und der Inhalt so lange erwärmt, bis aller Phosphor verschwunden ist. Die nach der einen oder anderen Weise erhaltene Flüssigkeit wird dann zur Entfernung eines etwaigen Rückhaltes an Salpetersäure bis zur Syrupconsistenz verdünnt und dann vorschriftsmäßig zum medicinischen Gebrauch mit destillirtem Wasser verdünnt. Nach der Pharm. bavar. soll diese Flüssigkeit mit dem 10fachen des verbrauchten Phosphors destillirtem Wasser vermischt werden und dann ein spec. Gew. von 1,154 haben; nach der Pharm. hass. wird so viel Wasser zugesetzt, daß sie ein spec. Gewicht von 1,1806, nach der Pharm. horuss. von 1,125—1,135, nach der Pharm. hann. von 1,16 (welche als Acidum phosphoricum dilutum nochmals mit dem 8fachen destillirtem Wasser vermischt werden soll) und nach der Pharm. austriac. von 1,050 hat. Nach der Pharm. hass. soll auch die durch Drydation des Phosphors mittels Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit bis zur Syrupdicke verdunstet und dann in einem Platintiegel so lange geschmolzen werden, bis sie ruhig wie Del fließt, wo sie dann auf eine reine Steinplatte ausgegossen und als Acidum phosphoricum e Phosphoro glaciale s. vitrificatum, geschmolzene, glasartige oder feste reine Phosphorsäure, aufbewahrt wird. Dieses Entwässern der Phosphorsäure darf aber nicht, eine von Einigen vorgeschlagen und von der Pharm. slesv. - hols. vorgeschrieben worden ist, in

einem silbernen Tiegel oder einem thönernen Gefäß geschehen, da die Säure wegen ihres Gehaltes an Schwefelsäure (oder Salpetersäure) dadurch verunreinigt und jener angegriffen wird. Die Pharm. univ. hat diese Verfahrungsweise neben den folgenden angegeben und verweist in Beziehung auf die Concentration der erhaltenen Säure auf die bezüglichen Pharmacopöen.

Die zweite Methode der Gewinnung der Phosphorsäure besteht darin, daß man weißgebrannte Knochen, welche eine Verbindung von Phosphorsäure und Kalk sind, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Flüssigkeit auspreßt, colirt und, wie nachfolgend angegeben wird, weiter behandelt. — Nach der Pharm. horuss. werden 5 Pfund weiß gebrannte und gepulverte Knochen in einem reinen zinnernen Kessel mit einer Mischung aus 3 Pfund concentrirter Schwefelsäure und 30 Pfund Wasser eine Stunde lang im Sieden erhalten, dann die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand ausgepreßt, die ganze Flüssigkeit colirt und zur Syrupsdicke verdunstet, worauf man den Rückstand mit dem Doppelten seines Gewichtes höchst rectificirtem Weingeist vermischt, die Mischung von dem entstandenen Niederschlag durch Filtriren trennt und das Filtrat in einer Retorte mit Vorlage von dem Weingeist befreit. Wird dann der Rückstand in einem Platintiegel bis zum ruhigen Fluß erhitzt und hierauf auf ein reines Blech ausgegossen, so stellt er Acidum phosphoricum ex ossibus glaciale, glas- oder eisartige Knochen-Phosphorsäure, dar; nach der angegebenen Pharmacopöe soll er in so viel destillirtem Wasser aufgenommen werden, daß die erhaltene Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,125—1,135 hat. — Nach der Pharm. slesv.-hols. werden 2½ Pfund Knochenmehl mit einer Mischung aus 2 Pfund Schwefelsäure und 10 Pfund Wasser unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Digestion gestellt, und dann wird diese Masse in einem zinnernen Kessel mit 15 Pfund Wasser eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit ausgepreßt und colirt, zur Syrupsdicke verdunstet, der Rückstand mit dem doppelten Gewicht Alkohol vermischt, die Mischung filtrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in einem silbernen Tiegel (wie oben angegeben, muß es ein Platintiegel sein) geschmolzen und, wenn er braun ist, nochmals in Wasser gelöst, eingedampft und geschmolzen. Die erhaltene glasartige Säure in dem 7fachen ihres Gewichtes Wasser gelöst, gibt das Acidum phosphoricum dilutum von 1,08 bis 1,09 spec. Gew. — Nach der Pharm. hannov. sollen 3 Pfund Knochenmehl mit 2½ Pfund Schwefelsäure und 30 Pfund Wasser in einem zinnernen Kessel gekocht und die ausgepreßte und colirte Flüssigkeit ohne weitere Reinigung nur zur Syrupscousistenz eingedampft, die erhaltene Säure aber auch nur zur Phosphorbereitung benutzt werden. — Nach der Pharm. saxon. werden 5 Pfund Knochenmehl mit einer Mischung aus 5 Pfund arsenfreier Schwefelsäure und 30 Pfund Wasser 3 Tage lang unter öfterem Umrühren in Digestion gesetzt, die ausgepreßte Flüssigkeit aber dann nach Angabe der preussischen Pharmacopöe behandelt und der syrupartige Rückstand mit so viel Wasser vermischt, daß die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,125—1,135 hat. — Nach der Pharm. badens. werden 6 Pfund Knochenmehl in einem feineren Gefäß mit 24 Pfund Wasser angerührt, der Brei unter Umrühren mit 6 Pfund rectificirter Schwefelsäure vermischt, dem Ganzen nach 24 Stunden 30 bis 36 Pfund Wasser zugesetzt, die Mischung unter öfterem Umrühren 24 Stunden digerirt, die Flüssigkeit ausgepreßt und colirt, in

steinernen, zinnernen oder verzinnten Gefäßen bis zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand so lange mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, als noch Gyps niederschlägt, mit Wasser vermischt, filtrirt und das Filtrat erst in einem steinernen Gefäß verdampft und dann in einem Porcellantiegel so lange erhitzt, bis alle Schwefelsäure entfernt ist; ein Theil der so erhaltenen Säure in 10 Theilen destillirtem Wasser gelöst, gibt das Acidum phosphoricum dilutum von 1,08 spec. Gewicht. — Nach der Pharm. univ. werden 6 Pfund Knochenmehl in einem gläsernen oder steinernen Gefäß bei gelinder Wärme so lange mit einer Mischung aus 6 Pfund Schwefelsäure und 36 Pfund Wasser digerirt, bis sich ein gleichartiger Brei gebildet hat, welcher ausgepreßt und ausgewaschen, die erhaltene Flüssigkeit aber colirt, bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und an einem kühlen Orte so lange ruhig hingestellt wird, bis sich der ausgeschiedene Gyps abgesetzt hat, worauf man die helle Flüssigkeit in einem Gefäß von Porcellan oder Platin anfangs gelinde und endlich bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, wobei alle Schwefelsäure ausgetrieben wird, die schmelzende Masse auf eine Porphyrplatte ausgießt und so rasch wie möglich in gut zu verschließende Gefäße bringt.

Nach allen den angegebenen, von den Pharmacopöen vorgeschriebenen Methoden wird aus der Knochenasche keine reine Phosphorsäure gewonnen. Diejenigen Vorschriften, nach welchen die Phosphorsäure durch Alkohol gereinigt werden soll, geben zwar eine ziemlich reine Phosphorsäure, aber nur mit großem Verlust, indem der Alkohol aus der kalkhaltigen Phosphorsäure nicht basischen, sondern sauren phosphorsauren Kalk niederschlägt und demnach sich nur wenig reine Phosphorsäure auflöst; es läßt sich dieser Verlust aber dadurch beseitigen, daß man das unfiltrirte Gemische von roher Phosphorsäure und Alkohol mit etwas überschüssiger Schwefelsäure vermischt, an einem warmen Orte unter öfterem Umrühren noch 24 Stunden stehen läßt, die Flüssigkeit abfiltrirt, den Rückstand nochmals mit etwas Weingeist vermischt und auspreßt, die gesammte helle Flüssigkeit in einer Retorte durch Destillation vom Alkohol befreit und die rückständige Flüssigkeit in einem Gefäße von Porcellan oder Platin so lange erhitzt, bis alles Wasser und die überschüssige Schwefelsäure entfernt ist. — Auch nach der Vorschrift der badischen Pharmacopöe läßt sich eine ziemlich reine Phosphorsäure darstellen, wenn man die nochmals mit Schwefelsäure vermischte und filtrirte Phosphorsäure nach dem Eindampfen bis zur Syrupdicke, wobei sich immer noch klare, farblose Säuren von phosphorsaurer Magnesia abscheiden, die aber nicht durch Filtriren abgeschieden werden können, in der Kälte mit starkem Weingeist löst und so lange stehen läßt, als sich noch die genannten Krystalle abscheiden, worauf erst die filtrirte Flüssigkeit der Destillation u. s. w. unterworfen wird.

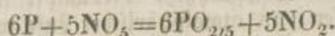
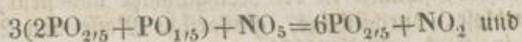
Die vortheilhafteste Weise, aus der Knochenphosphorsäure reine Phosphorsäure zu gewinnen, besteht darin, daß man die durch Zerlegung der Knochenasche mit reiner Schwefelsäure, welche beide in gleichen Gewichtstheilen, letztere mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt, genommen werden müssen, erhaltene, eingekochte Flüssigkeit sűrerst, wenn das Eindampfen in metallenen Gefäßen vorgenommen worden war, mit Schwefelwasserstoffgas so lange behandelt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen entfernt und dann mit einer Lösung von kohlensaurem oder ägendem Ammoniak so lange vermischt, bis sie alkalisch reagirt. Der in der rohen

Phosphorsäure aufgelöste saure phosphorsaure Kalk und die Magnesia werden dadurch in basischen phosphorsauren Kalk und in phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verwandelt, welche sich als eine weiße, pulverige Substanz abscheiden, und die Phosphorsäure mit Ammoniak verbunden und bleibt in diesem Zustand in Wasser gelöst. Die Auflösung des phosphorsauren Ammoniaks wird durch Filtriren von dem Niederschlag befreit, dieser noch mit Wasser ausgewaschen und die ganze Flüssigkeit eingedampft; der sich hierbei noch abscheidende Gyps wird durch Filtriren entfernt, und das Filtrat bis zur Trockne verdunstet, wobei ein Theil des in Verbindung gewesenen Ammoniaks entweicht (und durch Abdampfen in einer mit einer Kuhl zu haltenden Vorlage versehenen Retorte wieder gewonnen werden kann) und saures phosphorsaures Ammoniak zurückbleibt; dieses wird in einem Platin- oder Porcellantiegel nach und nach so weit erhitzt, bis es nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt. Hierbei entweicht noch nicht alles Ammoniak, weshalb die Masse nach dem Erkalten mit etwas mäßig starker Salpetersäure befeuchtet und dann nochmals bis zum ruhigen Fluß erhitzt werden muß, wobei das gebildete salpetersaure Ammoniak gänzlich zerfällt. — Platintiegel sind immer den Porcellantiegeln vorzuziehen, weil die schmelzende Phosphorsäure die Glasur stark angreift und so wieder verunreinigt wird, doch muß man dabei darauf sehen, daß nicht die Spur von Kohle in die Phosphorsäure komme, weil dadurch Phosphor reducirt wird, der sich mit dem Platin zu leicht schmelzbarem Phosphorplatin verbindet und der Tiegel dadurch Löcher erhält.

Eine reine Phosphorsäure kann aus der Knochenasche auch dadurch erhalten werden, daß man dieselbe in der möglichst kleinen Menge Salpetersäure löst, die Lösung mit essigsaurem Bleioryd vermischt, das niedergeschlagene phosphorsaure Bleioryd behufs der Zerlegung des mit niedergefallenen phosphorsauren Kalkes mit der Flüssigkeit, welche etwas überschüssiges essigsaures Bleioryd enthalten muß, einige Stunden digerirt, dann mit kochendem Wasser vollkommen auswäscht, den Rückstand trocknet und glüht, damit die organische Materie zerstört werde, und 100 Theile dieses phosphorsauren Bleioryds durch Digestion mit $33\frac{1}{4}$ Theil reiner Schwefelsäure und 400 Theile Wasser zersetzt, die Flüssigkeit dann abfiltrirt, eindampft, die überschüssige Schwefelsäure durch Glühen im Platintiegel entfernt, den Rückstand im Wasser löst und das noch vorhandene Bleioryd durch Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoffgas entfernt.

Erklärung. Der Phosphor hat, wie schon oben erwähnt ist, eine ungemein große Verwandtschaft zum Sauerstoff und entzieht denselben der atmosphärischen Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn er mit dieser in unmittelbarer Berührung steht, wobei er sich unter starker Lichtentwicklung oder Phosphorescenz in Unterphosphorsäure, einem bloßen Gemische von 2 Misch.-Gew. Phosphorsäure und 1 Misch.-Gew. phosphoriger Säure, verwandelt, die im Moment ihrer Bildung aus der umgebenden Luft Wasserdampf anzieht und damit zu einer dicken klebrigen Flüssigkeit zerfließt; wird diese mit Salpetersäure gekocht, so entzieht sie derselben Sauerstoff und verwandelt sich in Phosphorsäure und jene in Salpetergas, welches im Momente seines Auftretens sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu salpetriger Säure verbindet, die die bekannten rothen Dämpfe bildet. Auf dieses Verhalten des Phosphors gegen den atmosphärischen Sauerstoff und der dabei entstehenden Unterphosphorsäure gegen

Salpetersäure hat man ein Verfahren der Darstellung der Phosphorsäure gegründet, welches darin besteht, daß man in kurze, offene, etwa 2—4 Linien weite, am unteren Ende etwas spitzig zulaufende Glasröhren so kurze und schwache Phosphorstangen bringt, daß diese nicht aus den Röhren hervorragen, die Röhren aber auch nicht gänzlich erfüllen und jene unten nicht durchfallen können; eine Anzahl solcher Röhren werden auf einem möglichst stumpfwinklichen Trichter fächerförmig aufgelegt, der Trichter in eine Flasche befestigt und die ganze Vorrichtung an einen dunklen und kühlen Ort gestellt. Die Oxydation des Phosphors geht hier langsam von statten und kann durch die Abscheidung desselben mittels der Glasröhren nicht so rasch stattfinden, daß eine merkliche Temperaturerhöhung und daraus folgende Entzündung entstehen könnte; die gebildete Unterphosphorsäure nimmt Wasser aus der umgebenden Luft auf, läuft durch die Röhren nach dem Trichter und von diesem in die Flasche und kann, wenn sich eine hinreichende Menge angesammelt hat, durch Behandlung mit Salpetersäure in vollkommene Phosphorsäure verwandelt werden. — Wird Phosphor sogleich mit Salpetersäure erhitzt, so wird diese ebenfalls zerlegt und jener in Phosphorsäure verwandelt, aber es ist eine größere Quantität erforderlich als bei der eben angegebenen Methode, welche jedoch langwieriger ist. Die Verhältnisse der für beide Prozesse erforderlichen Methode liegen in nachstehenden Formeln ausgedrückt:



daher in letzterem Proceß die fünffache Menge Salpetersäure erforderlich, um eine gleiche Menge Phosphorsäure zu gewinnen. — Im erhöhten Zustand wird die Anziehungskraft des Phosphors zum Sauerstoff so gesteigert, daß er sich sogleich mit dem Maximum desselben verbindet.

Die weiß gebrannten Rindsknochen bestehen nach der von Berzelius ausgeführten Untersuchung aus 82,75 Th. phosphorsaurem Kalk, 3,25 Th. Kalk, 4,25 Th. Fluorcalcium, 3,00 Th. phosphorsaurer Magnesia, 3,00 Th. Kohlensäure, 3,75 Th. Natron mit Spuren von Kochsalz, eine Zusammensetzung, die sich ziemlich ähnlich wohl in den Knochen der übrigen Thiere finden wird, weshalb es zweckmäßig ist, das auf Phosphorsäure zu benutzende Knochenmehl zuvor durch Kochen mit Wasser von den löslichen Theilen zu befreien. Die auf das Knochenmehl wirkende Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kalk der phosphorsauren Kalkerde und mit Magnesia, und zerlegt auch unter Mitwirkung des Wassers das Fluorcalcium, wodurch Fluorwasserstoffsäure und Kalk gebildet wird; erstere entweicht und letzterer verbindet sich mit der Schwefelsäure. Auch die Kohlensäure wird ausgetrieben und verursacht ein starkes Schäumen der Masse, weshalb geräumige Gefäße angewendet werden müssen. Wird nicht die gehörige Menge von Schwefelsäure genommen (nach stöchiometrischer Berechnung gehören auf 100 Theile Knochenmehl 95 Theile Schwefelsäure), so wird zugleich saurer phosphorsaurer Kalk gebildet, der sich in der freien Phosphorsäure löst, aber durch mehr Schwefelsäure zerlegt werden kann; die dann noch vorhandene phosphorsaure Magnesia, so wie ein Rückhalt von schwefelsauren Kalk werden durch Alkohol abgeschieden, da sie nicht in

diesem, wie die reine Phosphorsäure, löslich sind. — Wird hingegen die unreine Phosphorsäure durch kohlensaures oder reines Ammoniak gesättigt, so wird phosphorsaures Ammoniak gebildet, die aufgelöste Fluorwasserstoffsäure verbindet sich wiederum mit dem Kalk und fällt mit der gebildeten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia und dem noch vorhandenen phosphorsauren Kalk nieder, und das eingedampfte und geglühte saure phosphorsaure Ammoniak bildet mit der hinzugebrachten Salpetersäure unter ganzlichem Freiwerden der Phosphorsäure salpetersaures Ammoniak, ein Salz, welches in der Hitze leicht ganzlich zerlegt wird (s. Erklärung S. 139 und 140). — Werden die Knochen mit Salpetersäure behandelt, so löst sich der phosphorsaure Kalk auf; wird die Lösung mit essigsaurem Bleioryd zusammengebracht, so verbindet sich die Phosphorsäure der Lösung mit dem Bleioryd zu einer schwerlöslichen Verbindung, der Kalk bleibt mit der Salpetersäure verbunden in dem Wasser, welches auch die freigewordene Essigsäure aufgenommen hat, gelöst. Wird das phosphorsaure Bleioryd mit Schwefelsäure behandelt, so bildet sich fast ganzlich unlösliches schwefelsaures Bleioryd und Phosphorsäure wird abgeschieden, die ihren Rückhalt an Bleioryd bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff fallen läßt, indem sich Schwefelblei und Wasser bildet.

Eigenschaften. Die Phosphorsäure, wie sie in den Apotheken vorräthig gehalten wird, ist selbst im geglühten Zustande wasserhaltig, starr, farb- und geruchlos, schmilzt in der Rothglühhitze und stellt nach dem Abkühlen eine farblose, durchsichtige, glasartige Masse von 2,0 specifischem Gewicht dar; in starker Weißglühhitze verdampft sie langsam, ohne ihr Hydratwasser zu entlassen; an atmosphärischer Luft wird sie feucht und zerfließt. Ihre Lösung in Wasser ist farblos und hat einen angenehmen, rein sauren, der verdünnten Schwefelsäure ähnlichen Geschmack.

Prüfung. Die Phosphorsäure kann durch verschiedene Substanzen verunreinigt sein. Ihre Auflösung in Wasser muß das von den Pharmacopöen vorgeschriebene specifische Gewicht haben. Die Verunreinigungen sind: phosphorige Säure, wo sie dann durch salpetersaures Quecksilberorydul nicht gelbweiß, sondern schwärzlich gefällt wird, mit Sublimatlösung vermischt Calomel, und mit schwefeliger Säure erwärmt, Schwefel abscheidet, und mit Zink, Schwefelsäure und Wasser zusammengebracht, Phosphorwasserstoffgas entwickelt; Schwefelsäure, wo sie mit salzsaurem Baryt einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag gibt; Salpetersäure, wo sie beim Erhitzen entweder mit Kupferseile Salpetergas entwickelt oder mit Indiglösung diese entfärbt; Ammoniak gibt sich durch Vermischen mit überschüssigem Kalk oder Kalk an dem Geruch zu erkennen; Kalk wird durch Vermischen mit absolutem Alkohol erkannt, wo er als saurer phosphoraurer Kalk abgeschieden wird; Magnesia wird durch Sättigen mit Ammoniak, besonders in der Wärme, erkannt; arsenige Säure gibt sich durch die mit Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich eintretende gelbe Färbung zu erkennen. Arsensäure ist aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Säure nach einigen Tagen oder, wenn sie zuvor mit schwefeliger Säure gekocht wurde, augenblicklich durch den gelben Niederschlag zu erkennen; beide Säuren des Arsens können auch in dem Marsch'schen Apparat entdeckt werden; Eisenoryd wird an der durch Schwefelcyankalium erzeugten rothen Färbung erkannt; Bleioryd, Kupferoryd oder Silberoryd werden durch die dunkle, bei Zusatz von Schwefelwasserstoff sich zeugende Färbung oder Fällung erkannt. (Ueber die ver-

schiedenen Modificationen der Phosphorsäure und die Uebergänge derselben in einander s. Bd. 2.)

Anwendung. Die Phosphorsäure wirkt auf die Nervenihätigkeit, besonders in der Generationsphäre, erregend, specifisch auf das fibröse und Knochenystem und weniger auf die Verdauungskraft störend als die Schwefelsäure, ist überhaupt die mildeste der Mineralsäuren und wird im aufgelösten Zustand entweder für sich oder in Mixturen oder in Pillenform gegen Nervenfieber, Blutungen, Schleimflüsse, Lungenschwindsucht, Nervenkrankheiten, männliche Impotenz und Knochenkrankheiten innerlich und als Injection oder Verbandwasser gegen Knochenfraß, erschlafften Gebärmutterfluß und Mutterkreß äußerlich angewendet. Mit Kalk oder Magnesia oder mit beiden zugleich verbunden, macht sie einen Bestandtheil verschiedener thierischer und vegetabilischer Nahrungsmittel, z. B. des Mehles der Gräserfrüchte, des aus Gerste bereiteten Bieres u. s. w. aus und dient in dieser Verbindung zur Bildung der Knochen.

Acidum boricum.

Acidum boracicum, Sal acidum Boracis, Sal sedativum Hombergi, Sal Vitrioli narcoticum, Flores Boracis; Borsäure, Borarsäure, Homberg's Sedativsalz, narkotisches Vitriolsalz. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Borsäure findet sich frei in Toscana und auf der Insel Vulcano bei Sicilien, verbunden mit Magnesia im Boracit, mit anderen Erden in verschiedenen Mineralien und am meisten mit Natron verbunden im Borax. Sie wurde 1702 von Homberg bei der Behandlung des Borares mit Eisenvitriol in der Hitze entdeckt; Stahl, Lemmery und Geoffroy wiesen nach, daß sie ein Bestandtheil des Borares sei und Gay-Lussac, Thenard und Davy ermittelten im Jahre 1808 ihre chemische Constitution.

Darstellung. Die für medicinische und chemische Zwecke bestimmte Borsäure wird auf die Weise dargestellt, daß man $15\frac{1}{2}$ Theile Borax in einer Porcellanschale in 40 Theilen kochendem Wasser auflöst und dann unter beständigem Umrühren 4 Theile reine concentrirte Schwefelsäure zusetzt und die Flüssigkeit erkalten läßt, wo nach einiger Zeit der größte Theil der ausgeschiedenen Borsäure in weißen glänzenden Schuppen sich ausscheidet, der in der Mutterlauge zurückbleibende Theil aber durch weiteres Dunsten erhalten werden kann. Man trennt die Krystalle von der Lauge, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, trocknet sie auf Löschpapier und reinigt sie durch mehrmaliges Auflösen in der fünffachen Gewichtsmenge destillirtem, kochendem Wasser und Krystallisation; die Mutterlauge hiervon geben beim Eindampfen noch etwas Borsäure. Die Krystalle werden auf weißem Filtrirpapier getrocknet und aufbewahrt. Die oben angeführten Pharmacopöen haben im Wesentlichen diese Methode vorgeschrieben, nur nach der Pharm. hass. soll die aus 4 Theilen Borax erhaltene Säure durch Lösen in 6 Theilen heißem Alkohol gereinigt werden.

Erklärung. Die Borsäure ist eine schwerlösliche Substanz und hat deshalb auf nassem Wege eine so geringe Verwandtschaft zu den salzfähigen Basen, daß sie von vielen Säuren aus ihren Verbindungen abgeschieden wird, während sie auf trockenem Wege die meisten Salze zerlegt. Wird

die Lösung des Borares in Wasser mit Schwefelsäure zusammengebracht, so verbindet sich diese mit dem Natron und Borsäure wird abgeschieden, die eben als schwer löslicher Körper von dem leicht löslichen schwefelsauren Natron sich gut trennen läßt; der Proceß läßt sich durch nachstehende Formel versinnlichen:



Eigenschaften. Die Borsäure krystallisirt in weißen, glänzenden Schuppen, welche sechsseitige, etwas zähe, fettig anzufühlende Blättchen sind, hat keinen Geruch und einen schwach säuerlichen, mehr bitterlichen Geschmack, löst sich nach Brandes und Firnhaber bei $+19^\circ\text{C}$. in 25,66, bei $+25^\circ$ in 14,88, bei $+37,5^\circ$ in 12,66, bei $+50^\circ$ in 10,16, bei $+62,5^\circ$ in 6,12, bei $+75^\circ$ in 4,73 und bei 100°C . in 2,97 Theilen Wasser und auch ziemlich leicht in Weingeist; die wässrige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, die weingeistige bräunt Curcumepapier, wie es die Alkalien thun, und brennt mit schön grüner Farbe. Die krystallisirte Borsäure enthält 45% Wasser, wovon die eine Hälfte Krystall-, die andere Hälfte Hydratwasser ist, indem sie jenes beim Kochpunkt des Wassers, dieses bei höherer Temperatur entläßt und endlich zu einem farblosen Glase schmilzt, welches beim Erkalten und längeren Liegen aus der Luft wieder Wasser anzieht und dabei von selbst zerfällt. Die wasserfreie Borsäure ist feuerbeständig, während sie in Berührung mit kochendem Wasser ziemlich flüchtig ist, worauf ihre frühere Bereitungsmethode durch Destillation beruht.

Prüfung. Die Borsäure muß sich vollständig in kochendem Weingeist lösen; bleibt dabei ein Rückstand, so ist dieser gewöhnlich schwefelsaures Natron, von nicht gehörig geschehener Reinigung herrührend; in diesem Fall gibt ihre wässrige Lösung mit Chlorbarium auch einen Niederschlag; aber auch reine Schwefelsäure hängt der Borsäure mitunter an, was von einer Verbindung zwischen beiden Säuren herzurühren scheint, weshalb auch Wackenroder vorschlägt, die Zersetzung des Borares nicht durch Schwefelsäure, sondern durch Salzsäure zu bewerkstelligen.

Anwendung. Die medicinische Anwendung der Borsäure ist jetzt ziemlich beschränkt und selbst die bayerische und kurheissische Pharmacopöe haben sie nur als Reagens aufgeführt, in welcher Beziehung sie aber sehr häufig benutzt wird. Früher wurde sie als ein schmerz- und krampfstillendes, beruhigendes, die aufgeregte Sensibilität herabstimmendes Mittel gegen krampfartige Krankheiten und namentlich gegen krampfartige Blutungen oft mit Erfolg benutzt. Da sie in der Natur in größerer Menge vorkommt, wird sie zur Darstellung des Borares und einiger anderer borsaurer Salze benutzt.

Acidum silicicum.

Silicia; Kieselsäure, Kieselerde.

Allgemeines. Die Kieselerde macht den häufigsten Bestandtheil unseres Planeten aus und kommt theils rein als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein, Opal u. s. w., theils mit anderen Dryden verbunden und dann zum Theil ganze Gebirgsmassen bildend vor und findet sich in dem Wasser heißer Quellen und in dem durch Sandstein sickernden Wasser; auch macht sie

einen Bestandtheil der Pflanzenkörper aus und ist auch in sehr geringer Menge im Thierreich enthalten. Sie wurde zuerst von Glauber als eine eigenthümliche Substanz erkannt, von Bergmann genauer untersucht und von Winterl als eine saure Substanz erkannt. — Man erhält sie chemisch rein, wenn man die Auflösung von kieselurem Natron oder Kali (sog. Wasserglas) mit überschüssiger Salzsäure vermischt, die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt; sie wird auf ein Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und geglüht und stellt dann ein weißes, geruch- und geschmackloses, rauh anzufühendes, zwischen den Zähnen knisterndes, in Wasser, in den Säuren und den meisten anderen Flüssigkeiten unlösliches Pulver von 2,66 spec. Gewicht dar, welches im stärksten Ofenfeuer unerschmelzbar ist, vor der durch Sauerstoffgas belebten Alkoholflamme aber zu einem hellen farblosen Glase schmilzt, sich in den Auflösungen der fixen ätzenden und kohlenurenen Alkalien, besonders wenn es nicht geglüht worden ist, löst und im ungeglühten Zustand in geringer Menge von Wasser aufgenommen worden ist. Die Kieselerde macht den Hauptbestandtheil des Glases, Porcellans, Steinguts, der gewöhnlichen Töpfergeschirren, der Schmelztiegel u. s. w. aus; sie ist der alleinige oder vorwaltende Bestandtheil verschiedener früherhin officinell gewesener Steine, wie des Bergkrysalles, Crystallus montans, des Lasursteins, Lapis Lazuli, des Griessteins, Lapis nephriticus, des Bimssteins, Lapis Pumicis, Pumix, des Kieselsteins, Lapis Silicis, Silix, des Amethysts, Amethystus occidentalis, des Carneols, Lapis Sardius, Carneolus, Sardia, des Chrysoliths, Chrysolithus, Topasius, Chrysopasius, der Granaten, Granatus, des Hyacinths, Hyacinthus und des Sapphyrs, Sapphirus.

Acidum carbonicum.

Acidum Carbonei s. aëreum s. cretaceum, Kohlenure, Kohlenstoffure, Lufture, Kreidure, Kalkure, Diamanture. Pharm. boruss., slesv. hols. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Kohlenure findet sich sehr häufig in der Natur, theils frei in geringer Menge in der atmosphärischen Luft und fast rein in den sogenannten Dunstquellen, in vielen Höhlen, wie z. B. in der Hundsgrotte bei Puzzoli, und als böses Wetter in vielen Schächten, theils in Wasser gelöst in vielen Mineralwassern und in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, theils an basische Dryde gebunden, wo sie z. B. mit Kalk ganze Gebirgsmassen bildet. Sie bildet sich beim Verbrennen der Kohle an der Luft, beim Verbrennen und Verwesens aller organischen Körper, in dem Respirations-, Gährungs- und Vegetationsproceß und beim Verpuffen salpeter- oder chlorsaurer Salze mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern. Sie war die erste Gasart, welche man von der atmosphärischen Luft unterschied, jedoch kannten sie van Helmont und Paracelsus nur unvollkommen; Hales erkannte sie als einen wesentlichen Bestandtheil der Kalksteine, und Fr. Hoffmann entdeckte sie in mehreren Mineralquellen; Keir und später Black wiesen ihre saure Natur und Lavoisier ihre Zusammensetzung nach. Je nach der Art ihres Vorkommens oder ihrer Eigenschaften wurde sie fixe Luft, wildes Gas,

Mostgas, Brunnengeist, Mineralgeist, wilder Geist, Aer fixus s. factilius s. mephiticus genannt.

Darstellung. Man gewinnt die Kohlensäure gewöhnlich nach Bucholz's Vorschrift auf die Weise, daß man in eine mit 2 oder 3 Oeffnungen versehene Woulfsche Flasche von 2 Pfund Inhalt oder in eine tubulirte Retorte mehrere Unzen gröblich zerstückelte, reine, von Eisenoryd und Schwefelkies freie Kreide oder besser reinen Kalkspath oder carrarischen Marmor gibt, in die eine Oeffnung der Woulfschen Flasche eine Sförmig oder an den Hals der Retorte eine J förmig gebogene Gasleitungs- röhre ansetzt, das äußere Ende derselben unter die Brücke und den Trichter einer mit warmem Wasser gefüllten pneumatischen Wanne oder eines andern passenden Gefäßes leitet und über die Mündung derselben eine mit warmem Wasser gefüllte Flasche stürzt, mehrere so gefüllte Flaschen aber vorrätzig hält. Nach dieser Vorrichtung gießt man durch die zweite Oeffnung der Flasche oder durch den Tubulus der Retorte $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze verdünnte, aus 1 Theil reiner Schwefelsäure und 6—8 Theilen Wasser bestehende Schwefelsäure und verschließt die Oeffnung oder den Tubulus möglichst schnell und fest; so bald sich nichts mehr entwickelt, d. h. keine Luftblasen mehr in die Flasche übergehen und ist diese noch nicht voll, so wird eine neue Portion verdünnte Säure auf den Kalk gegossen, bis sich die erste Flasche, welche so viel Inhalt hat, als die Woulfsche Flasche oder die Re- torte, mit Luft angefüllt hat. Diese besteht meist nur aus der atmosphä- rischen Luft des Entwicklungsgefäßes und wird bei Seite gesetzt, worauf man die übrigen Flaschen nach einander unter allmähligem Zusatz von Säure in das Entwicklungsgefäß auf die Mündung der Gasleitungs- röhre stürzt, bis aller Kalk zersetzt oder die nöthige Menge von Kohlensäure auf- gesammelt ist. So oft eine Flasche mit Kohlensäuregas angefüllt ist, wird sie noch unterhalb des Sperrwassers mit einem gutschließenden Kork verschlossen, aus dem Wasser herausgenommen, der überragende Theil des Korkes abgeschnitten und die Schnittfläche derselben und der Rand der Flaschen- mündung mit Siegellack überzogen. Die erhaltene Kohlensäure wird als gas- förmige Kohlensäure, Kohlensäures oder kohlenstoffsaures Gas, Gas Acidi carbonici, Acidum carbonicum gasiforme, Gas carbonicum, aufbewahrt. — Besser ist es aber, in die eine Oeffnung der Woulfschen Flasche oder in die Tubulatur der Retorte einen langröhrigen Trichter zu setzen und in das Entwicklungsgefäß so viel Wasser zu geben, daß die Röhre des Trichters in dasselbe hineinreicht, worauf man die zur Entwicklung der Kohlensäure nö- thige Schwefelsäure, statt deren man sich auch einer geruchlosen Salzsäure be- dienen kann, durch den Trichter nach und nach zufließen läßt. Statt der Kreide kann man sich auch jedes andern kohlenfauren Salzes und einer passenden Säure bedienen, wie z. B. kohlenfaures Kali und Essigsäure, wo man zugleich essigsaures Kali erhält; es ist aber dann gut, die auftretende Kohlensäure erst in eine doppelhalbsige Woulfsche Flasche, in welcher Wasser befindlich ist, zu leiten, damit sie hier gewaschen werden. — Noch wohl- feiler und reiner erhält man die Kohlensäure bei der Gährung des Zuckers oder anderer gährungsfähiger Stoffe. Man löst 2 bis 3 Pfund Zucker in 12 bis 18 Pfund Wasser von $+30$ bis 36°C . auf, vermischt die Lösung noch warm mit $\frac{1}{4}$ Pfund Bierhefen, bringt die Mischung in eine große, zu $\frac{2}{3}$ davon erfüllt werdende Glasflasche oder, bei größeren Quantitäten, auf ein Faß mit passend gebogener Gasleitungs- röhre von Glas oder Blech

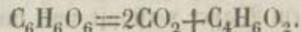
und läßt sie an einem warmen Orte stehen. Bald beginnt die Gährung und mit ihr die Entwicklung der Kohlensäure, welche, nachdem die atmosphärische Luft des Gefäßes verdrängt worden ist, mit Hilfe der pneumatischen Wanne in Glasflaschen aufgesammelt wird. Ist die Gährung beendet, so wird die gegohrne Flüssigkeit entweder mit aromatischen und ätherischen Stoffen vermengt als Wein oder durch Destillation auf Weingeist benutzt; 1 Pfund Zucker geben ungefähr 17 Loth wasserfreien Alkohol und 15 Loth oder 620 Kubizvolle Kohlensäuregas.

Auf trockenem Wege erhält man die Kohlensäure rein und leicht in großer Menge, wenn man in einer kleinen Glasretorte mit Gasleitungsröhre doppelt kohlensaures Kali oder Natron so lange erhitzt, als noch Luftblasen auftreten und diese, welche Kohlensäure sind, in Glasflaschen aufsammlt. Aus 100 Gran doppelt kohlensaurem Natron erhält man auf diese Weise 26,5 Gran oder 45 Kubizvolle Kohlensäure und als Rückstand reines kohlensaures Natron.

Um das mit Kohlensäuregas geschwängerte Wasser, die tropfbarflüssige Kohlensäure, kohlensaures oder kohlenstoffsaures Wasser, mit fixer Luft geschwängertes oder luftsaures Wasser, Acidum carbonicum liquidum, Aqua carbonica s. carbonata, Aqua Aëris fixi s. aërata, darzustellen, verfährt man auf folgende Weise. Man füllt die pneumatische Wanne und so viel Flaschen, als man mit flüssiger Kohlensäure zu füllen wünscht, mit reinem, kaltem Wasser von $+5$ bis 12°C ., stürzt eine der Flaschen über die Mündung der Gasleitungsröhre des Kohlensäureentwickelungsgefäßes und läßt von der auftretenden Kohlensäure so viel in die Flasche treten, daß diese zu $\frac{2}{3}$ davon erfüllt ist, worauf man die Flasche unter dem Wasser verstopft und mit dem darin befindlichen Wasser $\frac{1}{2}$ oder 1 Minute stark schüttelt, hierauf die Flasche etwas öffnet, damit die von dem Wasser aufgenommene Kohlensäure durch atmosphärische Luft ersetzt wird, wiederum verschließt und schüttelt u. s. w., bis beim Deffnen der Flasche keine atmosphärische Luft mehr in dasselbe eindringt, was anzeigt, daß das in ihr befindliche Wasser mit Kohlensäure geschwängert ist. Sind viele Flaschen mit Wasser und Kohlensäure auf diese Weise beschickt worden, so füllt man durch vorsichtiges Eingießen einzelne derselben vollkommen mit kohlensaurem Wasser an und hebt sie nach dem Verkorken und Verpichen in einem kühlen Keller oder Gewölbe zum Gebrauch auf. — In der Mineralwasserfabrik der Herrn Fierlinger wird die Kohlensäure nur aus gährenden Flüssigkeiten gewonnen und, um dieselbe in Wasser aufzulösen, auf folgende Weise behandelt. Man sammelt die auftretende Kohlensäure in mit Wasser gefüllten kleinen Flaschen auf, welche davon gänzlich angefüllt werden können, verschließt sie dann nur leicht mit Korkpfropfen, die auch so vorgerichtet sein können, daß sie an der Seite mehrere Längeneinschnitte haben, und stellt eine Anzahl so mit Kohlensäure gefüllter und verkorkter Flaschen, die durch Sicherheitsmaßregeln gegen das Umfallen geschützt werden, in eine mit kaltem reinen Wasser gefüllte Wanne, welche man an einem kalten Orte Tag und Nacht ruhig stehen läßt. Das Wasser drückt anfangs vermöge seines höheren Standes auf die in den Flaschen befindliche Kohlensäure, welche jenes ansaugt und die Flaschen so nach und nach, je nachdem die Kohlensäure mehr oder minder rein war, mehr oder minder davon angefüllt werden. Am andern Tag werden die nicht vollen Flaschen angefüllt, luftdicht verschlossen und im Keller aufbewahrt. Will

man Wasser mit einer größeren Menge Kohlensäure schwängern, so sind dazu Compressionsapparate erforderlich, die in Froriep's Laboratorium, Hft. 5, 10 und 15 beschrieben sind, oder, wenn es auf eine Beimischung von Chlornatrium (Kochsalz) nicht ankommt, löst man in einer guten mit Wasser gefüllten Selterswasserflasche 2, 3 oder noch mehrere Drachmen doppelt kohlensaures Natron und setzt so viel geruchlose Salzsäure hinzu, daß das ganze Salz davon zerlegt und die Kohlensäure ausgetrieben wird, welche beim schnellen Verschluß der Flasche nicht entweichen kann und sich in dem Wasser lösen muß. Aus 2 Drachmen doppelt kohlensaurem Natron werden durch die gehörige Menge Salzsäure, deren Mächtigkeit zuvor erforscht sein muß, 62,6 Gran oder 168 Kubikzolle Kohlensäure entwickelt, die sich in den 36 Unzen oder 60 Kubikzollen Wasser lösen müssen. Besser ist es, die nöthige Menge Salzsäure dem Wasser beizumischen und dann das doppelt kohlensaure Natron rasch in ganzen Stücken zuzugeben und zu verschließen.

Erklärung. Die Kohlensäure hat ein großes Bestreben, gasförmig zu bestehen; kommen daher mit ihren Verbindungen Säuren in Berührung, so entläßt sie an diese ihren basischen Körper, während sie frei wird und gasförmig auftritt. Schon Wärme vermag es, aus den doppelt kohlensauren Salzen die Hälfte der Kohlensäure zu entwickeln. Im Prozesse der Gährung wird der Zucker, welcher einer der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechende Verbindung ist, durch die eigenthümliche Thätigkeit der Hefen bestimmte, in 2 Antheile Kohlensäure und 1 Antheil absoluten Alkohol zu zerfallen; erstere entweicht und letzterer löst sich in dem vorhandenen Wasser.



Eigenschaften. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck im reinen Zustand gasförmig, farblos und von 1,5245 spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 gesetzt; 100 Kubikzoll wiegen nahe 58 Gran N. M. Gew. Sie hat einen eigenen, stechenden, säuerlichen Geschmack und Geruch, ist weder zündend noch brennbar, löst brennende Körper aus, ist für sich nicht athmenbar, sondern tödtend, doch mit dem 20fachen Volumen atmosphärischer Luft gemengt ohne Gefahr zu athmen; reagirt vorübergehend sauer. Wird sie bei 0°C. einem Druck von 36 Atmosphären ausgesetzt, so verdichtet sie sich zu einer sehr beweglichen und flüchtigen Flüssigkeit, welche sich unter allen Körpern am meisten durch die Wärme ausdehnt, die atmosphärische Luft in dieser Beziehung um das Vierfache übertrifft, nicht mit Wasser oder fetten Oelen mischbar ist, sich aber in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl und Schwefelalkohol löst und beim Ausströmen aus einer engen Röhre unter ungemein starker Temperaturerniedrigung zum Theil zu fester Kohlensäure erstarrt.

Die Kohlensäure wird bei niedriger Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck von ihrem gleichen Volumen Wasser absorbirt und bildet eine farblose, stechend säuerlich riechende und einen prickelnden, erfrischenden, angenehmen, stechend säuerlichen Geschmack besitzende Flüssigkeit, welche schwach säuerlich reagirt und bei hoher Lufttemperatur ausgegossen oder mit Zucker, Salzen u. s. w. in Berührung gebracht, stark schäumt. An der Luft, noch schneller im leeren Raum, beim Erhitzen und Gefrieren entweicht die Kohlensäure.

Prüfung. Das kohlen saure Wasser muß den angegebenen Geruch und Geschmack im starken Grade besitzen und darf nicht fade schmecken.

Anwendung. Die Kohlensäure wirkt erquickend, durststillend, befeuchtend, harntreibend, steinauflösend und säuflwidrig und wird gegen Lungenschwindsuchten, faulige Zersezungen und jede Art des Erbrechen, selbst gegen Blutbrechen benutzt. Da, wo die Kohlensäure in größeren Mengen und Höhlungen ausströmt, wird sie nicht allein medicinisch gegen faulige, scorbutische, krebsteige Geschwüre, scorbutische Augenentzündung u. s. w., sondern auch technisch zur Darstellung kohlen saurer Salze benutzt. Hierher gehören auch die leicht fermentirenden Breiumschläge auf brandige, faulige, krebsteilige Geschwüre, welche wegen der sich entwickelnden Kohlensäure wirken. Die Säuerlinge (s. Bd. 3. S. 120.) gehören ebenfalls hierher, so wie die verschiedenen Potionen und Brausepulver, wo die beabsichtigten Wirkungen noch durch andere Mittel unterstützt werden.

Zweite Abtheilung.

Von den Dryden der metallischen Stoffe.

1) Basische Oxide.

Kalium oxydatum.

Oxydum Kalii s. Kalicum, Kalium oxydatum hydratum, Kali causticum, Alkali vegetabile causticum, Potassa pura; Kaliumoxyd, Kaliumoxydhydrat, Kali, Aeskali, Aesalkali, ägendes Pflanzenlaugenalkal. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Kali kommt in der Natur niemals rein, sondern stets mit Säuren verbunden vor; als ein in dem Mineralreich überall vorkommender Körper geht es in dem Vegetationsproceß in die Substanz der Pflanzen über, weshalb alle Pflanzen beim Verbrennen eine Asche geben, die an Wasser lösliche, hauptsächlich aus Kalisalzen bestehende Theile abgibt. — Die Darstellung eines säurefreien Kali scheint, wenn auch nur unvollkommen, schon den Griechen und Römern bekannt gewesen zu sein und die Deutschen und Gallier müssen sie auch gekannt haben, da sie nach Plinius aus Asche und Fett Seife bereiten haben; ein bestimmteres und genaueres Verfahren der Bereitung einer Auflösung von Kali kannten Paulus Aegineta und Geber; ersterer nannte sie Lixivium protostactum. Lange Zeit bedienten sich die Chemiker derjenigen Lösung des Kali's, welche sie entweder durch Schmelzen von gleichen Theilen Potasche und gebranntem Kalk und Auslaugen durch Wasser oder durch Auslaugen eines Gemenges von Holzasche und gebranntem Kalk erhielten, bis endlich durch die von Black und Meyer angestellten Versuche ein Verfahren ermittelt wurde, aus Potasche und gebranntem und ungelöschtem

Kalk die Aetzlauge darzustellen; in Beziehung auf die quantitativen Verhältnisse beider Körper wurden lange vergebliche Versuche gemacht, bis man zu der Ueberzeugung kam, daß beide in ihrem relativen Werth verschieden seien und schrieb deshalb vor, so viel Kalk zu der Potaschenlösung zu setzen, bis diese gehörig äzend sei. Dossie gab 1758 eine bestimmtere von Hagen, Westrumb, Wiegleb, Schlegel und mehreren anderen Chemikern in ihre Lehrbücher mit der Abänderung aufgenommenen Vorschrift, daß statt der gewöhnlichen Potasche gereinigte verwendet wurde und auf eine Lösung von 10 Theilen in kaltem Wasser aufgelöster Potasche 15 Theile mit Wasser gelöschter und zu einem Brei vermischter Kalk verordnet wurden. Da der sich hierbei bildende Brei von kohlensaurem Kalk aber sehr aufquillt, den größten Theil der Aetzlauge einsaugt und diese nur durch vieles Auswaschen und Eindampfen großer Mengen von Flüssigkeiten, wobei sie zum Theil wieder kohlensauer wird, erhalten werden kann, so schrieb Trommsdorff, wahrscheinlich durch eine frühere Beobachtung Meyer's darauf aufmerksam gemacht, vor, den Kalk nur gepulvert zu der Potaschenlösung zu setzen, wobei aber Bucholz und Götting keinen Unterschied in dem Erfolg bemerkten konnten. Trommsdorff und auch schon früher Hermstädt bemerkten noch, daß man zur Darstellung einer Gemischten Aetzlauge statt des immer Kieseelerde und Thonerde enthaltenden Kalkes, wodurch eine Verunreinigung herbeigeführt werde, gebrannten Marmor, Kalkspath oder Austerschalen verwenden müsse, was von einigen Chemikern unbedingt bestätigt wurde, wogegen sich aber später Götting, Dörfurth und selbst Trommsdorff erklärten. Nachher wurde durch die Untersuchungen Bucholz's über die durch gewöhnlichem Kalk dargestellte Aetzlauge so wie auch durch die von J. W. Döbereiner gemachten Beobachtungen über das Verhalten des Kalkhydrates gegen Kieseelerde und Thonerde dargethan, daß gewöhnlicher Kalk zur Bereitung einer reinen Aetzlauge hinreichend sei, weshalb das von Dossie angegebene Verfahren zur Gewinnung derselben mit einigen Modificationen auch jetzt noch gebräuchlich ist. — Das trockne Aetzkali scheint schon von Albertus Magnus oder von Bollstädt gekannt worden zu sein, doch später lehrte ein gewisser Satorius genauer, dasselbe darzustellen, weshalb es den Namen Caeterium potentiale Sutorii erhielt. Doch erst nach dem Bekanntwerden einer besseren Vorschrift zur Bereitung der Aetzlauge durch Black und Meyer und besonders, nachdem L'owig und Berthollet das Aetzkali im reinen und krystallisirten Zustand darzustellen nachgewiesen hatten und andere Beobachtungen über die Eigenschaften des reinen Kali gemacht worden waren, konnte die Bereitung des trocknen Aetzkali allmählig zu der Vollkommenheit gelangen, in der sie jetzt steht. Bis 1807, in welchem Jahr das Radikal des Kalk's von H. Davy entdeckt wurde, hielt man das geschmolzene Kali für wasserfrei; da wies dieser Naturforscher zugleich nach, daß das durch Abdampfen der Aetzlauge erhaltene und nachher geglähtes Kali ein Hydrat sei und wasserfreies Kali nur durch Verbrennen von Kalium in trockner Luft rein erhalten werden könne.

Darstellung. Man hat das Aetzkali in drei verschiedenen Zuständen in den Apotheken vorräthig, nämlich in seinem in Wasser gelösten, in seinem eingetrockneten und in dem geschmolzenen Zustand vorräthig. Die Pharm. würt. schreibt zur Darstellung des festen Aetzkali vor, eine aus 1 Theil Potasche und 3 Theilen gebranntem Kalk mit 6—10 Theilen Wasser erhaltene Lauge (siehe jedoch

weiter unten) in einem eisernen Gefäß so lange zu erhitzen, bis alle Feuchtigkeit entfernt und der Rückstand in öligem Fluß ist, oder eine Probe desselben beim Herausnehmen trocken und fest wird, worauf man die Masse mit einem eisernen Spatel herausnimmt oder dieselbe im schmelzenden Zustand auf ein reines Blech ausgießt und nach dem Erkalten in passende Stücke zertheilt, welche in gut verschlossenen Gefäßen an einem trockenen Orte aufbewahrt werden. Diese Methode ist unpraktisch, denn einmal ist eine zu große Menge Kalk vorgeschrieben, und fürs andere wird zu wenig Wasser angewendet, so daß, wenn auch eine vollkommene Entsäuerung des kohlenfauren Kali stattfinden sollte, die Lösung des reinen Kali von dem Kalkbrei vollkommen angezogen und langes Auswaschen mit Wasser nöthig wird, wodurch die Flüssigkeit wiederum zu lange mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt und Kohlensäure aus derselben anzieht. Auch die vorgeschriebene Menge Wasser ist zu wenig, wenn man die Zersetzung in der Pottasche in der Wärme vornimmt, da eine concentrirtere Lösung des kohlenfauren Kalk selbst in der Wärme nicht vollständig durch den Kalk zerlegt wird.

Das beste Verfahren zur Darstellung der ägenden Lauge ist das von Mohr angegebene und von der Pharm. badens. und univ. aufgenommene, wobei man auf folgende Weise verfährt. Eine beliebige Menge gereinigte Pottasche wird in der 12 bis 15 fachen Menge gemeinem Wasser in einem eisernen, mehr hohen als weiten Kessel gelöst, und die Lösung unter fortwährendem Aufkochen in dem Zwischenraum von einigen Minuten in kleinen Portionen mit einem Kalkbrei vermischt, welcher auf die Weise erhalten worden ist, daß man $\frac{2}{3}$ gebrannten Kalk auf einmal mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser übergießt und in einem bedeckten Gefäße so lange stehen läßt, bis der Kalk vollkommen zerfallen und durch das überschüssige Wasser in einen gleichförmigen Brei verwandelt worden ist (beim Löschen kleiner Quantitäten Kalkes bedient man sich des warmen Wassers). Nach jedesmaligem Zufügen von Kalkbrei kocht man die Mischung einige Minuten, damit sich der gebildete kohlenfaure Kalk verdichten und dem zu Folge gut absetzen kann. Wenn man ungefähr die Hälfte Kalk auf die in Arbeit genommene Menge Pottasche verbraucht hat, nimmt man mittels eines silbernen Kaffeelöffels etwas von der Flüssigkeit auf ein mit reinem Wasser genäßtes Filter und prüft das Filtrat mit Kalkwasser auf noch unzersetztes kohlenfaures Kali, welches dann einen Niederschlag verursacht oder vermischt jenes mit einer Säure, ob noch ein Aufbrausen wahrzunehmen ist, wobei man zweckmäßiger das Filtrat zur Säure als diese zum Filtrat setzt. Findet man auf diese Weise noch kohlenfaures Kali unzersetzt, so fährt man mit dem Zusatz des Kalkbreis, aber in noch kleineren Portionen, zu der bis zum Aufwallen erhitzten Flüssigkeit fort und prüft nach jedesmaligem Zusetzen und einige Minuten angedauertem Sieden die Flüssigkeit auf die angegebene Weise, bis die Abwesenheit der Kohlensäure sowohl durch Kalkwasser als durch Säure nachgewiesen ist. Dann kocht man die Flüssigkeit mit dem in ihr suspendirten kohlenfaurem und etwazigen ägendem Kalk noch eine Viertelstunde, wodurch dieser dichter wird und sich leichter als Niederschlag absetzt. Ist dieses geschehen, so füllt man die überstehende Flüssigkeit mittels eines Stechhebers in gut zu verschließende Flaschen ab, kocht den Bodensatz noch ein- oder zweimal mit geringeren Mengen Wasser eine halbe Stunde hindurch und bringt diese schwächeren

Laugen nach dem Absetzen ebenfalls in gut zu verschließende Flaschen, in welchen sie, wie die erste concentrirte Lauge so lange stehen bleiben, bis sie sich vollkommen geklärt haben, worauf man sie von dem Bodensatz vorsichtig abgießt und in einem reinen eisernen Kessel so weit einkocht, bis die gesammte Flüssigkeit das spec. Gewicht von 1,33 bis 1,34 hat, oder 4 Unzen der kalten Lauge den Raum von 3 Unzen Wasser einnehmen. Der Bodensatz in den Flaschen kann auf ein Filter gegeben und ausgelaugt, der kohlensaure, mehrere Male ausgekochte Kalk aber auspreßt und die Lauge für sich eingedampft werden. — Sollte in der hellen Lauge noch etwas kohlensaures Kali vorhanden sein (was auch beim nachherigen Eindampfen durch den Einfluß der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlensäure entstanden sein kann, welche Bildung aber durch ein sehr starkes und rasches Einkochen möglichst vermieden werden muß), und eine solche kohlensäurehaltige Lauge auf das Eisen des Kessels lösend wirkt, so setzt man, um dieses zu verhindern, eine geringe Menge Kalkhydrat zu der Lauge und bringt dann die bis zu dem bestimmten specifische Gewicht eingedampfte Flüssigkeit auf gut verschlossene Flaschen zum Absetzen.

Die hier von abweichenden Vorschriften der übrigen Pharmacopöen sind folgende. Nach der Pharm. bavar. soll 1 Theil gereinigte Pottasche in 10 Theilen Wasser gelöst und unter fortwährendem Aufkochen mit 2 bis 3 Theilen zu Pulver gelöschten Kalk vermischt, noch $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und die Flüssigkeit dann durch ein leinenes Tuch colirt, der Rückstand noch mit 5 Theilen Wasser gekocht und wieder colirt werden, worauf man die gesammte Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefäße der Abklärung überläßt, die helle Flüssigkeit abgießt und unter fortwährendem starkem Aufkochen bis zu einem spec. Gewicht von 1,333 eindampft. Nach der Pharm. hass. sollen 2 Theile gereinigte Pottasche in 16 Theilen Wasser gelöst und mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theilen zuvor zu Pulver gelöschten Kalk unter Aufkochen so lange vermischt werden, bis eine filtrirte Probe weder sichtbar auf Schwefelsäure wirkt, noch durch Pottaschenlösung verändert wird; wird letztere gefällt, so soll so lange von dieser zur kochenden Mischung gesetzt werden, bis diese Erscheinung verschwindet, worauf colirt, der Rückstand nochmals mit 10 Theilen Wasser gekocht, abermals colirt, und gesammte, klare Lauge bis zu einem spec. Gewicht von 1,33 eingedampft wird. Nach der Pharm. horuss. sollen $2\frac{1}{2}$ Pfund gereinigte Pottasche in 25 Pfund Wasser gelöst und kochend mit 3 Pfund oder so viel gepulvertem Aezkalk vermischt werden, bis eine filtrirte Probe nicht mehr durch Kalkwasser gefällt wird, worauf man colirt, die Flüssigkeit der Ruhe in verschlossenen Gefäßen überläßt und dann bis zu einem spec. Gewicht von 1,33 eindampft. Die Pharm. hannov. schreibt auf 2 Pfund gereinigte Pottasche und 20 Pfund Wasser 3 Pfund mit 6 Pfund Wasser zu einem Brei gelöschten Kalk vor. Nach der Pharm. austriac. soll 1 Pfund mit 10 Pfund Wasser gelöste Pottasche durch $\frac{1}{2}$ Pfund oder die nöthige Menge gebranntem und gepulvertem Kalk zersetzt werden, und die Pharm. saxon. schreibt die Gewichtsverhältnisse der preussischen Pharmacopöe vor, will aber den Kalk zuvor gelöst haben.

Diese Vorschriften genügen ihrem Zweck mehr oder minder, geben aber kein so gutes Präparat, wie nach der Mohr'schen Vorschrift. Wird nämlich statt des Kalkbreis nur gebrannter und gepulverter Kalk genommen, so vertheilt sich dieser nicht gehörig, der größere Theil desselben bleibt

unwirksam, weil er sich mit einer Lage von kohlensaurem Kalk umhüllt, und die Scheidung der Lauge von dem Kalkniederschlag wird erschwert. Auch die Menge des Wassers zur Lösung der Pottasche ist von großem Einfluß, denn nach Liebig wird bei Anwendung von der vierfachen Menge Wasser das kohlen saure Kali gar nicht durch den Kalk zerlegt, wogegen Watson die Beobachtung gemacht, daß das Kalkhydrat der in 4 Theilen Wasser gelösten Pottasche noch $\frac{3}{4}$, der in 5 Theilen Wasser gelösten Pottasche $\frac{20}{21}$ und der in 8 Theilen Wasser gelösten Pottasche fast alle Kohlen säure entzieht, während Mitscherlich bei 10 Theilen Wasser noch keine vollkommene Entkohlen säuerung und diese erst bei Anwendung von 50 Theilen Wasser vollkommen wahrnehmen konnte; es wäre demnach zweckmäßig, noch eine größere Menge Wasser zu nehmen, als Mohr vorgeschrieben hat, jedoch hat man dann zu große Mengen von Lauge einzulochen und diese dann Zeit genug hat, aus der Luft wieder Kohlen säure anzuziehen. — Das Abgießen der Lauge von dem Kalkniederschlag ist zweckmäßiger als das Soliren, zu welchem, wenn es geschehen muß, dicke und gebleichte Leinwand genommen werden muß, aber niemals Wolle, da diese von der Lauge schnell gelöst wird; selbst die hölzernen Tenakel müssen vermieden werden, da diese bei der Berührung mit der Lauge an diese extractive und färbende Theile abgeben und sie dadurch verunreinigt wird. Zur Zerlegung des kohlen sauren Kali, wie zum Eindampfen müssen eiserne oder, noch besser, silberne Gefäße verwendet werden, da gläserne, porcellane oder solche von andern Metallen davon angegriffen werden. Die Einwirkung der Luft muß beim Eindampfen so viel wie möglich vermieden werden, und am besten geschieht es in silbernen Blasen mit Helm; das beim offenen Eindampfen sich bildende kohlen saure Kali scheidet sich jedoch beim Einlochen der Lauge bis zur Deldicke in festen, aufschwimmenden Theilen ab und kann durch einen Spatel weggenommen werden.

Die nach der einen oder anderen Vorschrift erhaltene Lauge heißt Aetzkaliflüssigkeit, Aetzkalilauge, Aetzlauge, Laugenwasser, flüssiges wässriges Kali, Seifensiederlauge, Meisterlauge, Liquor Kali caustici s. puri, Liquor s. Solutio Hydratis kalici, Potassa pura liquida, Aqua s. Liquor Potassae, Aqua lixivia caustica, Lixivium causticum s. Saponariorum, soll, mit Ausnahme der österreichischen und badischen Pharmacopöe, welche dieselbe nur in Beziehung auf die Bereitung des festen Kali aufgeführt haben, nach allen Pharmacopöen von 1,33 spec. Gewicht sein, und kann nach der bayerischen und hürheßischen Pharmacopöe auch durch Lösen von 1 Theil festem Aetzkali in 2 Theilen Wasser dargestellt werden.

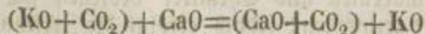
Das kohlen saure Kali wird schon in der Kälte durch Aetzkali zerlegt und manche Pharmaceuten und Chemiker bedienen sich dieses Verhaltens, um die Aetzlauge darzustellen; jedoch erfolgt die Zerlegung weit langsamer, die Mischung muß öfters umgeschüttelt werden, der sich bildende kohlen saure Kalk bleibt weit lockerer und das Decantiren ist sehr schwierig; auch enthält dann die Lauge Kiesel erde, wenn Kiesel erdehaltiger Kalk zur Zerlegung verwendet worden ist, welche erst bei hinreichendem Kochen vollständig ausgeschieden werden kann.

In der neuesten Zeit hat Schubert ein zwar theures, aber ein reines Präparat lieferndes Verfahren zur Darstellung der Aetzlauge angegeben. Man soll in concentrirtem Barytwasser so viel krystallisirtes, zuvor

aber gepulvertes schwefelsaures Kali lösen, bis eine Probe der Flüssigkeit durch salzsauren Baryt, der mit viel Salzsäure übersättigt ist, gefällt wird, dann zur Flüssigkeit so viel Barytwasser setzen, bis das überschüssige schwefelsaure Kali zerlegt ist, die Flüssigkeit decantiren und abdampfen, wobei sich der etwa überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft abscheidet. — Ein selbst für die meisten chemischen Zwecke hinreichendes Verfahren zur Darstellung einer reinen Kalilauge ist von Berthollet ermittelt worden. Man dampft nämlich die Aetzlauge, wie sie durch Zersetzung des kohlensauren Kali mittels Kalk erhalten worden ist, bis zur Syrupconsistenz ab, vermischt diese concentrirte Lauge mit $\frac{1}{3}$ Alkohol und läßt das Gemisch sich setzen; es bilden sich hierbei zwei Schichten; die untere enthält kohlensaures, salzsaures, schwefelsaures und etwas reines Kali in Wasser gelöst, nebst einen aus Eisenoxyd, Kalk und schwefelsaurem Kali bestehenden Niederschlag, die obere reines Kali und etwas Chlorkalium in Weingeist gelöst; diese Lösung wird abgegossen, in einer silbernen Blase vom Weingeist befreit und dann in einer silbernen Schale bis zum anfangenden Verdampfen des Kali eingekocht, worauf man die aufschwimmende, durch Zersetzung des Weingeistes entstandene harzige Materie abhebt und das Kali auf Platten oder in die Stengelform ausgießt.

Wird die auf irgend eine Weise erhaltene Aetzlauge von dem angegebenen spec. Gewicht in einem blanken eisernen oder, noch besser in einem silbernen Tiegel rasch so weit eingedampft, daß ein herausgenommener Tropfen augenblicklich zu einer festen Masse erstarrt, und die flüssige Masse auf ein reines Blech ausgegossen, so erhält man das trockne Aetzkali, kaustische Weinsalz, Fontanellensalz, Kali causticum siccum, Sal Tartari causticum, Causticum salinum, Sal Fontanellae causticum siccum. Wird dieses dann in einem silbernen Tiegel so weit erhitzt, daß es ruhig wie Del fließt und in diesem Zustand in die Höllesteinform gegossen, so stellt es nach dem Erkalten das geschmolzene Aetzkali oder den Aetzstein, Kali causticum fusum, Hydras kalieus fusus, Potassa igne fusa, Lapis causticus, Lapis causticus Chirurgorum, Lapis infernalis alcalinus, Lapis septicus, Causticum commune acerrimum, Cauterium potentiale, dar. Nach Wagner ist es gut, wenn das Aetzkali in eisernen Gefäßen geschmolzen wird, demselben $\frac{1}{100}$ Salpeter zuzusetzen und so lange bei vermehrtem Feuer zu schmelzen, bis Alles ruhig fließt.

Erklärung: Wenn Kalk unter Mithülfe einer gehörigen Menge von Wasser auf gereinigte Pottasche, welche hauptsächlich aus kohlensaurem Kali besteht, wirkt, so entzieht er derselben die Kohlensäure und verwandelt sich in gänzlich unlöslichen kohlensauren Kalk; der Proceß läßt sich durch die Formel



ausdrücken; wird hingegen wenig Wasser bei der Zersetzung angewendet, so wird der Pottasche nur wenig oder gar keine Kohlensäure entzogen und eine concentrirte Auflösung des ägenden Kali ist sogar im Stand, kohlensauren Kalk zu zerlegen. Der Zusatz des Salpeters beim Schmelzen des Kali hat zum Zweck, eine Verbindung von Kaliumsuboxyd und Eisenoxydul, welche sich beim Schmelzen des Kali in eisernen Gefäßen bildet, die Masse grau färbt und ihr die Eigenschaft mittheilt, in Wasser geworfen Wasser-

stoffgas zu entwickeln, zu zerstören, indem ihre beiden Bestandtheile höher oxydirt werden und das Eisenoryd sich ausscheidet.

Eigenschaften. Das eingedampfte und das geglähte Natrium unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt; ersteres enthält, 22,29% Wasser, ist meist ganz weiß, wachsartig, großblättrig im Bruch und schmilzt noch vor der Glühhitze; letzteres enthält 16,05% Wasser, ist gewöhnlich grauweiß, hart, spröde, wenig krystallinisch und von 1,706 spec. Gewicht, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich unter dem Zutritt der Luft bei Weißglühhitze in Dämpfen, ohne dabei zersetzt zu werden. Beide Arten werden an der Luft feucht, indem sie Wasser und Kohlensäure anziehen, letzteres aber wird dabei endlich wieder trocken. Sie lösen sich unter Wärmeentwicklung in Wasser und Alkohol; aus der concentrirten wässerigen Lösung scheiden sich bei starker Kälte wasserhelle, sehr spitze Rhomboëder mit abgestumpften Scheitellanten ab, welche 50,1% Wasser enthalten. Die Lösung des geschmolzenen Natrium in der doppelten Menge Wasser ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von starker Consistenz und 1,33 spec. Gewicht; sie ist äußerst ätzend, zerstört die meisten thierischen Substanzen und löset sie, so wie auch fette Oele, Harze, Schwefel, mehrere Schwefelmetalle, Thonerde, Kieselerde, einige Metalle unter Wasserstoffgas-Entwicklung und überhaupt jede Substanz von saurer Natur. Diese Lösung muß in Gläsern von reinem Glas aufbewahrt und diese mit Glasstöpseln verschlossen werden, die eingetaugt sind, da sie sonst, wenn etwas Kalilauge zwischen ihnen und dem Hals befindlich ist, einwachsen, indem sich auf den angeschliffenen Flächen des Glases eine Verbindung von Kali und Kieselerde bildet, welche Stöpsel und Hals so fest verbinden, daß die in den Flaschen befindliche Lauge ohne Abschlagen des Halses nicht herausgenommen werden kann. — Nach den Versuchen Dalton's verhält sich der absolute Gehalt des Kali in einer wässerigen Lösung zu dem specifischen Gewicht und dem Siedepunkt, wie nachstehend angegeben ist:

Kaliprocent.	Specif. Gewicht.	Siedepunkt.	Kaliprocent.	Specif. Gewicht.	Siedepunkt.
39,9 =	1,47 =	129,5°C	23,4 =	1,28 =	106,6°C
36,8 =	1,44 =	123,9	19,5 =	1,23 =	104,4
34,4 =	1,42 =	118,3	16,2 =	1,19 =	103,3
32,4 =	1,39 =	115,5	13,0 =	1,15 =	101,7
29,4 =	1,36 =	112,2	9,5 =	1,21 =	101,1
26,3 =	1,33 =	109,4	4,7 =	1,06 =	100,5

Nach Lünnermann hingegen stellt sich folgende Tabelle heraus:

Specif. Gewicht.	Kaliprocent.	Spec. Gewicht.	Kaliprocent.	Spec. Gewicht.	Kaliprocent.
1,3300 =	28,290 =	1,1979 =	18,671 =	1,0819 =	8,487
1,3131 =	27,158 =	1,1839 =	17,540 =	1,0703 =	7,355
1,2966 =	26,027 =	1,1702 =	16,408 =	1,0589 =	6,224
1,2805 =	24,895 =	1,1568 =	15,277 =	1,0478 =	5,002
1,2648 =	23,764 =	1,1437 =	14,145 =	1,0369 =	3,961
1,2493 =	22,632 =	1,1308 =	13,013 =	1,0260 =	2,829
1,2342 =	21,500 =	1,1182 =	11,882 =	1,0153 =	1,697
1,2268 =	20,935 =	1,1059 =	10,750 =	1,0050 =	0,569
1,2122 =	19,803 =	1,0938 =	9,619 =		

Prüfung. Für den medicinischen Gebrauch wird keine absolute Reinheit des Kali erfordert, doch dürfen die anzuführenden Beimengungen nicht in zu großer Menge vorhanden sein. Kohlensäurer Kalk, welcher von nachlässigem Decantiren herrührt, und Eisenoryd, das von zu weit fortgesetztem Eindampfen der Kalilauge in eisernen Gefäßen herrührt, so wie andere unlösliche Körper bleiben beim Lösen in Wasser zurück; Kaliumhyperoryd welches sich in geringer Menge in der letzten Periode des Abdampfens der Lauge an der Luft bildet, und besonders, wenn das Glühen in eisernen Gefäßen geschieht, wird durch das beim Werfen in Wasser auftretende Sauerstoffgas erkannt; kohlensaures Kali erkennt man in der klaren Lösung durch Säuren; Schwefelsäure oder vielmehr schwefelsaures Kali wird in der mit Salzsäure übersättigten Lauge durch salzsauren Baryt erkannt; Chlorkalium wird in der mit Salpetersäure übersättigten Lauge durch salpetersaures Silber erkannt; salpetersaures Kali wird durch die Entfärbung der schwefelsauren Indiglösung in der mit Schwefelsäure übersättigten Lauge erkannt; phosphorsaures Kali entdeckt man dadurch, daß man die neutralisirte Lauge erst mit Ammoniak und dann mit Chlorcalciumlösung vermischt, wo bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weißer Niederschlag entsteht, der mit Schwefelsäure befeuchtet auf der Kohle der Löthrohrflamme eine grünliche Farbe ertheilt; Kieselerde wird in der verdünnten Lauge beim Sättigen mit einer Säure erkannt; solche Lauge, die hierbei bedeutende Flocken abscheidet oder sich gar in ein gelatinöses Magna verwandelt, ist zu verwerfen; Thonerde erkennt man in der mit Salzsäure schwach übersättigten, zur Trockne verdunsteten, wieder in Wasser gelösten und filtrirten Lauge durch Ammoniak, wo bei Gegenwart derselben ein weißer voluminöser Niederschlag entsteht; Schwefel gibt sich durch das beim Vermischen mit Salzsäure entwickelnde Schwefelwasserstoffgas kund; einige schwere Metalloxyde erkennt man in der durch Essigsäure übersättigten Lauge durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Anwendung. Das Aeskali wirkt, wie schon sein Name bezeichnet, äzend und zersezend auf die damit in unmittelbare Berührung kommenden organischen Gebilde und im concentrirten Zustand auf die Haut rein corrosiv; im verdünnten Zustand und vorsichtig angewendet, ist es ein durchdringendes, stark aufregendes Reizmittel für die gelähmten und geschwächten Unterleibsnervengeflechte und pflanzt diese Wirkung auf das Rückgrat- und Hirnsystem fort; gleichzeitig wird dadurch die Thätigkeit des Lymph-Drüsenystems stark erregt, die resorbirende Funktion und die Verflüssigung der in den Unterleibsdrüsen und den Eingeweiden stockenden, zähen Ansammlungen befördert und dabei auch einer krankhaften Säurebildung entgegenwirkt, und wird innerlich in sehr verdünntem Zustand bei Scrophulosis Steinkrankheiten, Trommelsucht und gegen Schlangenbiß angewendet; als Reizmittel benutzt man es zum Wegbeizen mancher Aflerproductionen und krankhafter Substanzwucherungen, zur Absceßöffnung, zur Operation künstlicher Geschwürbildung, der Radicalear der Wasserbrüche und zur Zerstörung contagiöser Production, wie des Pyperngiftes, Wuthgiftes, des syphilitischen Giftes, des Milzbrand- und Carunkelgiftes, der bössartigen Blutschwären, als Reizmittel in allgemeinen und örtlichen Bädern bei hartnäckigen Nervenübeln, wie bei Krämpfen, Convulsionen, Lähmungen, Starrkrampf und der asiatischen Cholera, bei

Hautkrankheiten, wie beim Frieselfieber, bei scarlatinöser Wassersucht, scrophulösen Krankheiten und mit allgemeiner Säfterverdorbenheit verbundenen Geschwüren, in örtlichen Bädern und Waschungen bei durch eingewurzelte Sicht oder chronische Gelenkentzündung bedingten Nebeln, wie Knochenauftreibungen, Gelenkschwellungen und Gelenkrankheit, in den Anfällen des Podagra, zur Wiederherstellung unterdrückter Hautausschläge und partieller Schweise, als Einspritzung zur Zertheilung der syphilitischen Hodenverhärtung und gegen Tripperkrankheiten überhaupt. Sonst wird der Aetzkali von den Pharmaceuten zur Darstellung vieler chemischer Präparate und in verschiedenen technischen Gewerben, wie z. B. in der Seifenfaberei, Färberei, Bleicherei u. s. w. vielfach und in großer Menge verbraucht.

Vergiftungen mit Aetzkali, so wie mit den übrigen ägenden und kohlen-sauren Alkalien geben sich kund durch den scharfen, brennenden, urinösen Geschmack, verbunden mit Anäzung der Mundschleimhaut, Brennen und Stechen im Schlunde mit Gefühl von Zusammenziehung und Schlingbeschwerden, heftigem Brechreiz mit Ausleerung einer alkalisch reagierenden, mit Säuren zum Theil aufbrausenden und oftmals blutigen Materie, heftige, über den ganzen Unterleib sich ausdehnende Schmerzen, blutige Darmausleerungen, große Mattigkeit, Convulsionen, Schlucluzen und andere Nervenzufälle. Als Gegenmittel gibt man Pflanzensäuren, besonders gehörig verdünnten Weinessig oder Citronensaft in großer Menge; nächstdem fette, leicht verseifbare fette Oele, besonders Mandelöl, und gegen die Magendärmentzündung antiphlogistische Mittel.

Als kalihaltige Mittel sind hier noch anzuführen:

Cauterium potentiale mitius, *Causlicum commune mitius*, *Potassa cum Calce*, *Calx cum Kali puro*; Gemeines, gemildertes Aetzmittel; dieses wird nach der Pharm. Edingb. (1830) auf die Weise dargestellt, daß man eine beliebige Quantität Aetzlauge von 1,08 spec. Gewicht bis zu $\frac{1}{3}$ eindampft, demnach auch sogleich eine Lauge von 1,24 bis 1,25 nehmen kann, und diese oder jene Lauge mit so viel gestoßenem Kalk vermischt, daß eine Paste entsteht, welche in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden muß. Nach der Pharm. würt. sollen 8 Unzen der aus 3 Theilen Kalk, 1 Theil gereinigter Pottasche und 10 Theilen Wasser erhaltende Lauge bis zu 2 Unzen eingedampft und der kochenden Lauge 2 Drachmen Opiumpulver und 5 Drachmen oder so viel gepulverter Kalk zugesetzt werden, daß eine Paste gebildet wird. Das auf die letztere Weise dargestellte Mittel wurde früher vorzüglich gegen Wasserbruch empfohlen.

Tinctura kalina, *Tinctura Lixiviae*, *Alcohol Potassae*, *Kalifinktur*. Pharm. bavar., hass., holl., slov. hols., hannov., austriac. et saxon.

Man erhält diese Tinktur, wenn 1 Theil frisch bereitetes, in einem warmen eisernen Mörser gepulvertes Aetzkali mit 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist in einem Kolben mit aufstutirtem Helm und angelegter Vorlage in einem Sandbad bei 30 — 40° R. zwei Tage oder so lange digerirt wird, bis die Flüssigkeit gesättigt roth ist, worauf man den übergegangenen Weingeist zurückgießt und die helle Flüssigkeit in dicht mit Glasköpfeln zu verschließenden Flaschen aufbewahrt. Bloß die Pharm. austriac. nimmt auf 1 Theil Kali 12 Theile Weingeist.

Bei der Behandlung des Weingeistes mit Aetzkali in mäßiger Wärme wird derselbe theilweise zerlegt; es bilden sich Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, und, nach einigen Chemikern, auch Kohlensäure (nach Hefß weder Kohlensäure noch Essigsäure); ferner Wasser und ein Harz, wahrscheinlich Aldehydharz; die Säuren verbinden sich mit einem Theil Kali und machen dieses in dem unzeretzten Weingeist unlöslich; ein großer Theil des Kali, das Aldehyd, wie das Harz, wird von dem Weingeist aufgenommen und letzteres ertheilt der Tinktur die Farbe; das Wasser löst ebenfalls etwas Kali und sinkt mit diesem, so wie den neu gebildeten und schon vorhandenen Salzen des Kali zu Boden.

Die Kalktinktur wirkt minder feindlich auf die ersten Wege als die reine Aetzlauge, weshalb sie öfters statt dieser und in größeren Dosen, aber nur bloß mit Wasser verdünnt, angewendet wird, und zwar gegen chronische Hautausschläge, besonders gegen hartnäckige Unterleibsübel, Drüsenverstopfung, Leberverstopfung, Unterleibsverschleimung, Bauchwassersucht, gegen fieberlose Sicht, besonders im Podagra, bei Drüsenkrankheit, englischer Krankheit, Steinkrankheit, chronischem Samenfluß und eingewurzelter Hypochondrie.

Kalkhaltige, aber in ihrer Zusammensetzung unsichere Tinkturen hatte man früher mehrere im Gebrauch. Die *Tinctura Antimonii acris*, *Tinctura Antimonii martialis regulina*, *Tinctura Antimonii acris Hoffmanni*, scharfe Spießglanztinktur, wird nach der Pharm. würt. auf die Weise bereitet, daß 4 Unzen eisenhaltiger Spießglanzkönig mit 20 Unzen Salpeter vermischt (nach der Pharm. univ. 12 Unzen Spießglanz und ebensoviel Salpeter) in einem Tiegel verpufft, und nachher unter Abschluß der Luft noch mehrere Stunden calcinirt werden, worauf man die noch warme Masse in einem Kolben mit 18 Unzen höchst rectificirtem Weingeist übergießt und an einem warmen Orte digeriren läßt. Die *Tinctura Antimonii tartarisata*, *Tinctura Tartari s. Salis Tartari*, *Elixir aurificum*, wird nach der Pharm. würt. und univ. erhalten, wenn 12 Unzen kohlensaures Kali und 6 Unzen reines Antimon eine Stunde im Rothglühen erhalten werden und die gepulverte Masse in einem Kolben mit 12 Unzen höchst rectificirtem Weingeist in Digestion gesetzt wird. Die *Tinctura Tartari acris* wird nach der Pharm. würt. auf die Weise erhalten, daß man 6 Unzen kohlensaures Kali und $1\frac{1}{2}$ Unze Kohlenpulver in dem stärksten Feuer mit einander glüht und die erkaltete Masse mit 12 Unzen Weingeist digerirt; die *Tinctura Tartari* derselben Pharmacopöe wird durch Digestion von 6 Unzen kohlensaurem Kali, welches zuvor so lange in feurigem Fluß erhalten worden, bis er blauroth glüht, mit 12 Unzen höchst rectificirtem Weingeist erhalten, kann aber keine Spur von Kali enthalten.

Tinctura Scillae kalina; kalkhaltige oder alkalische Meerzwiebeltinktur, wird nach der Pharm. boruss. und slesv. hols. auf die Weise erhalten, daß 2 Unzen zerschnittene Meerzwiebeln und 2 Drachmen Aetzkali mit 12 Unzen Weingeist digerirt werden. Die *Essentia Scillae* der Pharm. würt. gehört nicht hierher, da sie aus $\frac{1}{2}$ Unze kohlensaurem Kali und 12 Unzen gesättigten Meerzwiebeleßig, Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Honigdick und Digestion mit 6 Unzen höchst rectificirtem Weingeist dargestellt wird.

Anthrac-Kali, Steinkohlen-Kali, wird nach *Polya*, welcher dieses Mittel einführte, auf die Weise dargestellt, daß man 7 Theile

geschmolzenes Natrium wiederum zum Fluß bringt, und mit 5 Theilen alkoholisirtem Steinkohlenpulver zusammen reibt, die Mischung von Feuer entfernt und möglichst schnell zu einem völlig gleichmäßigen Pulver zerreibt, welches in kleinen, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. — Es muß ein schwarzes, sehr zartes, abfärbendes Pulver sein, einen alkalischen, scharfen, etwas brennenden Geschmack besitzen, geruchlos sein oder rufählich riechen, in feuchter Luft nur feucht, an trockner Luft wieder trocken werden, stark alkalisch reagieren, nur wenig mit Säuren aufbrausen und sich in Wasser mit braunschwarzlicher Farbe lösen. Es wird vorzüglich und in Pulverform gegen Flechten benutzt.

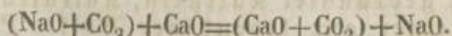
N a t r u m h y d r a t u m.

Oxydum Natrii s. natrium, Natrum causticum, Soda pura, Hydras natrius, Alkali minerale causticum; Natronhydrat, Natriatron, ätzende Soda, ätzendes Mineralalkali; im gelösten Zustand. Liquor Natrii caustici s. Hydratis natrii, Soda pura fluida, Liquor Sodae concentratus, Lixivium causticum minerale s. natrium, Lixivium Saponariorum, Natriatronlauge. Pharm. boruss., slesv. hols., hannov., saxon. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Natron findet sich in der Natur, wie das Kali, niemals frei, sondern stets mit Säuren verbunden, besonders mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Es wurde zuerst von Hierne 1712 als eigenthümlich erkannt und später von Duhamel und Marggraff genauer untersucht; wer es zuerst rein darstellte, ist unbekannt, denn jene Chemiker kannten es nur in seiner Verbindung mit Kohlensäure.

Darstellung. Die Natronlauge wird am zweckmäßigsten auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Darstellung der Kalilauge nach der Mohr'schen Methode angibt. Man nimmt auf 4 Theile krystallisirtes oder $1\frac{1}{2}$ Theile entwässertes kohlensaures Natron in 20 Theilen Wasser gelöst, 1 Theil zu Drei verwandelten Kalk; dieses Verhältniß, welches das richtige ist, wird von der Pharm. univ. vorgeschrieben, während die Pharm. boruss. auf 2 Theilen (jedensfalls entwässertes) kohlensaures Natron 3 Theile Kalk, und die Pharm. slesv. hols., hannov. und saxon. auf 5 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron 3 Theile gebrannten Kalk vorschreiben.

Erklärung. Diese trifft mit der des Kali zusammen und läßt sich durch folgende Formel ausdrücken;



Eigenschaften. Auch diese stimmen mit denen des Kali im Aeußern, jedoch ist sein spec. Gewicht = 2,00. Die Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,46, wenn sie aus 1 Theil festem Natron und 2 Theilen Wasser, wie es die Pharm. slesv. hols. vorschreibt, bereitet wird; sonst wird für die Zwecke, zu denen sie in den Apotheken dient, nur eine Lauge von 1,33 spec. Gewicht verlangt. Nach Dalton verhält sich das spec. Gewicht einer Natronlauge zu dem absoluten Gehalt an Natron folgend:

Specif. Gewicht.	Natronproc.	Specif. Gewicht.	Natronproc.	Specif. Gewicht.	Natronproc.
2,00	= 77,8	1,47	= 34,0	1,29	= 19,0
1,85	= 63,6	1,44	= 31,0	1,23	= 16,0
1,72	= 53,8	1,40	= 29,0	1,18	= 13,0
1,63	= 46,6	1,36	= 26,0	1,12	= 9,0
1,56	= 41,2	1,32	= 23,0	1,06	= 4,7
1,50	= 36,8				

Eine genauere Tabelle ist von Lünnermann angegeben worden:

Specif. Gewicht.	Natron-Proc.						
1,4285	= 30,220	1,3198	= 22,363	1,2392	= 15,110	1,1042	= 7,253
1,4193	= 29,616	1,3143	= 21,894	1,2280	= 14,506	1,0948	= 6,648
1,4101	= 29,011	1,3105	= 21,458	1,2178	= 13,901	1,0855	= 6,044
1,4011	= 28,407	1,3053	= 21,054	1,2058	= 13,297	1,0764	= 5,440
1,3923	= 27,802	1,2982	= 20,550	1,1948	= 12,692	1,0675	= 4,835
1,3836	= 27,200	1,2912	= 19,945	1,1841	= 12,088	1,0587	= 4,231
1,3751	= 26,594	1,2843	= 19,341	1,1734	= 11,484	1,0500	= 3,626
1,3668	= 25,989	1,2775	= 18,730	1,1630	= 10,879	1,0414	= 3,022
1,3586	= 25,385	1,2708	= 18,132	1,1528	= 10,275	1,0350	= 2,418
1,3505	= 24,780	1,2642	= 17,528	1,1428	= 9,670	1,0246	= 1,813
1,3426	= 24,176	1,2578	= 16,923	1,1330	= 9,066	1,0153	= 1,209
1,3349	= 23,572	1,2515	= 16,319	1,1233	= 8,462	1,0081	= 0,604
1,3273	= 22,967	1,2453	= 15,714	1,1137	= 7,857	1,0040	= 0,302

Prüfung. Das ägende Natron wird wie das Kali geprüft; die Gegenwart von Kali erkennt man durch die Niederschläge, welche Weinsäure oder Platinchlorid in der mit Salzsäure gesättigten Lauge verursachen, wenn jenes vorhanden ist.

Anwendung. In der Medicin wird weder das feste noch das flüssige ägende Natron verwendet, in der Pharmacie benutzt man die Lauge zur Darstellung der medicinischen Seife und einiger andern Präparate. In den Gewerben und in der analytischen Chemie kann sie in den meisten Fällen die Stelle der Kalilauge vertreten.

Calcia.

Oxydum Calcii s. calcium, Calcari austa, Calcarium causticum, Calx usta s. pura s. viva, Calcium oxydatum, Lapis calcarius ustus; Calciumoxyd, Aegkalk, gebrannter Kalkstein, Kalkalkali, Leberkalk, gebrannter, reiner oder lebendiger Kalk. Pharm. würt. bavar., hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens et univ.

Vorkommen und Geschichte. Der Kalk findet sich zwar nie rein, aber in Verbindungen mit Säuren und namentlich mit Kohlenensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. sehr häufig und zum Theil ganze und große Gebirgsmassen, wie die Kreidesen, Kalksteingebirge, Marmorbrüche, Gypsflöze u. s. w. bildend, und macht mit Phosphorsäure verbunden den Hauptbestandtheil der Knochen aus. Obgleich der durch Brennen des gemeinen Kalksteins in eigenen Oefen dargestellte Kalk schon den Völkern

des Alterthums bekannt war, so wurden doch sehr viele seiner Eigenschaften erst in neuerer Zeit und besonders im 18. Jahrhundert, in welchem auch Black den Vorgang beim Brennen des Kalksteins erklärte, entdeckt.

Darstellung. Der kohlen saure Kalk, wie ihn die Natur in sehr vielen Arten darbietet, entläßt schon in hoher Temperatur seine Kohlen säure; dieses Verhalten wird benutzt, um reinen Kalk zu gewinnen. Im Großen geschieht dieses in besonderen Oefen, in den Kalkbrennereien, wo man gewöhnlichen Kalkstein mit Holz oder anderen brennbaren Körpern schichtet und dann von unten herauf den Ofen in Brand setzt. Hier ist die Bedingung gegeben, daß der kohlen saure Kalk seine Kohlen säure leicht entläßt, indem bei der Verbrennung des Holzes zugleich Wasserdämpfe gebildet werden, welche mit der von unten einströmenden Luft vermengt über den erhitzten Kalk wegstreichen und die freigewordene Kohlen säure mit weg führen. Will man sich im Kleinen reinen Kalk aus Marmor, Kalkspath, Kreide oder Austerschalen darstellen, so verfährt man am besten auf die Weise, daß man diese nur im gröblich zerkleinerten Zustand in einen am Boden durchlöcher ten Tiegel oder Blumenasch bringt und diesen in einen gut ziehenden Ofen setzt, wo man ihn nach und nach bis zum Weißglühen erhitzt. In dieser Temperatur erhält man ihn, unter öfterem Tröpfeln von Wasser auf die Kalkstücke, so lange, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe des Kalks bei Befeuhten mit Wasser sich lebhaft erhitzt und zu einem weißen Pulver zerfällt, das sich ohne Brausen in Salzsäure auflöst. Man läßt dann das Feuer ausgehen und bewahrt den Kalk in gegen den Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit und Kohlen säure geschützten Gefäßen auf. Man hat sowohl beim Brennen des Kalkes sowohl im Großen wie im Kleinen darauf zu sehen, daß die Hitze anfangs nur sehr allmählig gesteigert werde, weil, wenn der Kalk fremde Theile enthält, eine Art Schmelzung oder Zusammensinterung erleidet, und der Kalk sich dann mit Wasser nicht löst; man nennt diese Veränderung das Todbrennen des Kalkes.

Eigenschaften. Der reine Kalk stellt eine weiße, erdartige, leicht zerreibliche Masse von 23 spec. Gewicht nach Kirwan, 3,08 im luftleeren Raum nach Royer und Dumas, 3,1605 nach Karsten, 3,179 nach Pol. Boullay und 3,2 nach Richter dar. Er ist feuerbeständig und schmilzt nicht im stärksten Windofenfeuer, wohl aber, jedoch nur schwierig und unvollständig, zwischen den beiden Polen einer mächtigen Volta'schen Säule oder durch Sauerstoffgas auf der Kohle oder vor dem Knallgasgebläse, wo er das intensivste Licht verbreitet; er hat keinen Geruch, aber einen scharf alkalischen Geschmack, reagirt alkalisch und wirkt wenig äzend. Aus der Luft zieht der Kalk Wasser und Kohlen säure an und zerfällt nach und nach gänzlich zu einem weißen voluminösen Pulver; wird er mit Wasser, welches er begierig ansaugt, durch und durch befeuchtet, so erhitzt er sich damit heftig und verwandelt sich in ein zartes weißes Pulver, welches 24% Wasser enthält und demnach aus gleichen Mischungsgewichten Kalk und Wasser besteht und Kalkhydrat oder gelöschter Kalk, Calcaria hydrata, Calx extincta, genannt wird; mit mehr Wasser übergossen, zerfällt er ebenfalls zu einem Pulver, welches sich mit dem überschüssigen Wasser zu Kalkbrei vermischt.

Das Kalkhydrat löst sich nur in geringer Menge im Wasser, denn nach Dalton löst sich ein Theil desselben bei + 15,6° in 778, bei + 54,4° in 972 und bei + 100°C, in 1270, nach Phillips bei 0° in

656, bei $+15,6^{\circ}$ in 756 und bei $+100^{\circ}\text{C}$. in 1280 Theilen Wasser, weshalb eine bei niedriger Temperatur bereitete Lösung in der Siedhitze einen großen Theil des Kalkhydrates in kleinen Krystallen absetzt. Diese Auflösung des Kalkes ist unter dem Namen Kalkwasser, Aqua Calcis s. Calcariae s. Calcariae ustae, Aqua cum Calce, Solutio Calcis s. Oxydi Calcii, Calcaria pura liquida, Aqua adstringens Pharm. Lusit., officinell und wird auf die Weise bereitet, daß man gut gebrannten Kalk mit der Hälfte seines Gewichtes löset, das erhaltene Kalkhydrat mit der 50fachen Gewichtsmenge reinen Wassers übergießt und das Ganze unter öfterem Umrühren oder Umschütteln an einem kühlen Orte einige Zeit stehen läßt, dann der Ruhe überläßt und die helle, vollkommen klare Flüssigkeit in gut zu verschließende kleinere Flaschen abgießt. Auf den Bodensatz kann nach Bedarf wiederum dieselbe Quantität Wasser gegossen und nach einiger Zeit als Kalkwasser benutzt werden. Dieser zweite Ueberguß ist sogar dem ersten für den medicinischen Gebrauch vorzuziehen, indem nach den Untersuchungen Kuhlmann's und A. Vogel's der kohlensaure Kalk der verschiedensten Formationen immer Kali- und Natronsalze enthält, welche an das zuerst auf den Kalk gegossene Wasser äzendes, salzsaures und schwefelsaures Kali und Natron abgeben und dieses dadurch einen stärkeren alkalischen Geschmack und stärkere alkalische Reaction erhält. Das Kalkwasser schmeckt und reagirt wie das Kalkhydrat, überzieht sich an der Luft mit einer Rinde von kohlensaurem Kalk, Kalkrahm genannt, die nach einiger Zeit zu Boden sinkt und sich so oft erneuert, bis aller Kalk durch die Einwirkung der Kohlensäure niedergeschlagen ist und reines Wasser zurückbleibt.

Prüfung. Falls ein chemisch reiner Kalk zu irgend einem Zweck verlangt werden sollte, so muß er sich mit Wasser übergossen leicht lösen und in verdünnter Salzsäure vollständig und ohne Brausen oder Entwicklung einer riechenden Materie, z. B. Schwefelwasserstoff oder Blausäure, auflösen; die neutrale salzsaure Auflösung darf weder durch Blutlaugensalz blau noch durch Ammoniak weiß gefällt werden.

Das Kalkwasser muß stark alkalisch schmecken und reagiren, vollkommen hell sein, kein Bodensatz haben, beim Kochen sich trüben (vergl. oben) und durch kohlensaures Wasser und jede Lösung eines kohlensauren Salzes stark weiß und durch Sublimatlösung stark roth gefällt werden.

Anwendung. Der Kalk wirkt destruirend auf die mit ihm in unmittelbare Berührung kommenden organischen Gewebe und tödtet bei zu starker Einwirkung; er wird jetzt nur noch äußerlich als Aetzmittel zur Zertheilung der Muttermäler benutzt. Das Kalkwasser wirkt säurehebend, steinauflösend, harntreibend, lösend und flüssigmachend, und wird innerlich gegen Säure in den ersten Wegen, verbunden mit Schlassheit der Verdauungswerkzeuge, dadurch bedingter, selbst bis zur Trommelsucht gesteigerter Luftentwicklung, Koliken, und Diarrhöen, gegen Schleimflüsse, mit Schlassheit und damit verbundener krankhafter Empfindlichkeit des afficirten Organs, vorzüglich bei zum Grunde liegender gichtischer, scrophulöser, krätziger, flechtenartiger Verdorbenheit der Säfte und namentlich bei derartigen Schleimflüssen des Nasendarms, der Nieren, der Blase, der männlichen und weiblichen Geschlechtsorgane, der Athmungswerkzeuge und bei anderen Profluvien, gegen Vereiterungen innerer Organe, Sichts- und Steinkrankheit, Drüsenkrankheiten und chronischen Hautleiden angewendet; äußerlich benutzt man

es als Wasch-, Verband-, Umschlag-, Augen-, Mund- und Gurgel-Wasser und als Einspritzung gegen chronische Hautauschläge, besonders gegen Kopfgründflechtenauschlag, Milchborke, Mundschwämmchen der Kinder, Ohrenschleimfluß der Kinder, Kupferauschlag, syphilitische, kaltbrandige, schwammige und krebsartige Geschwüre, Schleimflüsse und Bereiterungen der Blase und des Mastdarms, Scheidentzitel in Folge daselbst vorhandener Spulwürmer, Samen- und weißen Fluß, Balanites und besonders gegen Verbrennungen. — Sonst dient der Kalk in der Pharmacie noch zur Darstellung verschiedener Präparate, wie des Nizammoniake, des Neskalis und Natrons, und in der Technik zur Darstellung der verschiedenen Mörtel.

B a r i a.

Oxydum Barii s. barieum, Baryta caustica s. pura, Barium s. Baryum oxydatum, Barytum causticum, Terra penderosa caustica; Baria, Baryt, Aegbaryt, Barium- oder Baryumoxyd, Baryterde, Schwererde. Pharm. havar., hass. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Der Baryt findet sich wie die übrigen alkalischen Dryde, niemals rein, aber häufig mit Schwefelsäure und Kohlensäure verbunden. Er wurde von Scheele 1774 zufällig bei der Untersuchung einer Braunsteinsorte entdeckt und im folgenden Jahr von Gahn als ein Bestandtheil des Schwerpaths, den man bis dahin als schwefelsauren Kalk betrachtete, erkannt, was Bergmann bestätigte und dieser die neue Substanz Schwererde nannte, welcher Namen aber durch die von Kirwan vorgeschlagenen Namen Baryt verdrängt wurde. Hope ermittelte 1795 nicht allein viele Eigenschaften des Barytes, sondern auch ein bestimmtes und genaues Verfahren zur Darstellung desselben aus dem Schwerpath; Bauquelin und Fourcroy entdeckten 1797 ebenfalls mehrere Eigenschaften des Barytes und ermittelten die sehr einfache Darstellung desselben aus salpetersauren Baryt; d'Anfrye, d'Arcet und Vogel lehrten seine Darstellung aus dem Schwefelbarium mittels Kupferoxyd.

Darstellung. Nach Hope wird möglichst fein gepulverter Schwerpath mit Kohle vermengt einem starken Glühfeuer ausgesetzt, die Masse mit Wasser behandelt, der wässerige Auszug so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, dieser gut ausgewaschen, getrocknet, mit Kohlenpulver vermengt zu Kugeln geformt, diese in einem Schmelztiegel einer heftigen Glühhitze ausgesetzt und nach dem Glühen mit kochendem Wasser behandelt, die erhaltene Auflösung heiß filtrirt und dann der Abkühlung überlassen, wobei der Baryt mit Wasser verbunden auskrystallisirt. — Wasserhaltigen Baryt erhält man auch nach der von Vogel angegebenen Methode, welche darin besteht, daß man 9 Theile höchst fein gepulverten Schwerpath mit 2 Theilen Kienruß oder fein gepulverter Holzkohle und ein wenig Baumöl vermengt, das Gemenge in einen heftigen Schmelztiegel fest einstampft, hier mit einer Lage Kohlenpulver bedeckt und in einem gut ziehenden Windofen 2 Stunden lang heftig glüht, die dadurch erhaltene blaß leberfarbige Masse nach dem Erkalten pulverisirt, das Pulver mit der 8 bis 10fachen Gewichtsmenge Wasser ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang kocht, die Flüssigkeit noch heiß in einem geräumigen Kolben filtrirt, dieselbe hier bis zum Sieden erhitzt und so lange mit schwarzem Kupferoxyd — pulverisirtem und durch nochmaliges Erhitzen

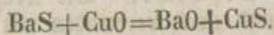
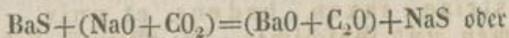
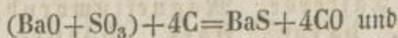
vollkommen oxydirtem Kupferhammerschlag — vermischet bis sie ganz wasserhell geworden ist und eine Probe derselben Bleisalze nicht mehr farbig niederschlägt. Man filtrirt die Flüssigkeit nochmals, läßt sie erkalten und entfernt das sich hierbei etwa ausscheidende Barythydrat, welches zwischen Saugpapier getrocknet und in gut geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, während die überstehende Flüssigkeit, so wie auch die nach dem Hope'schen Verfahren erhaltene, als Barytwasser aufbewahrt wird. — Die Zerlegung des Schwerspathes durch Kohle in Tiegeln erfordert eine lang andauernde Erhitzung und einen großen Aufwand von Feuermaterial, vortheilhafter ist es, das Gemenge von Schwerspath- und Kohlenpulver mit Mehlkleister zu einem steifen Teig anzustößen und aus diesem etwa 6 bis 8 Zoll lange und 1 Zoll starke Stangen zu formen, welche getrocknet und nachher in einem gutziehenden Windofen mit Kohlenstücken geschichtet werden, indem man zuerst auf den Kofst eine gehörig hohe Schicht nußgroße Kohlenstücke, dann eine Lage Schwerspathstangen, dann wieder nußgroße Kohlenstücke u. s. f. gibt, bis der Ofen angefüllt ist oder so weit die Stangen reichen, worauf man die Kohlen von unten herauf in Brand setzt und unter Mithilfe eines guten Zuges verbrennen läßt; so wie die Kohlen verbrannt sind und die Stangen auf den Kofst zusammenfallen, werden alle Züge des Ofens vollkommen geschlossen und nach dem Erkalten die Stangen und deren Stücke herausgenommen und mit Wasser und weiter, wie oben angegeben ist, behandelt. Was sich nicht löst, wird als Schwerspath für eine spätere Arbeit benutzt.

Wasserfreien Baryt erhält man nach Vauquelin aus dem salpetersauren Baryt, indem man denselben im gepulverten Zustand in einem silbernen, porcellanen oder hessischen Tiegel, welcher nur zur Hälfte davon angefüllt sein darf und mit einem Deckel versehen sein muß, damit keine Kohle hineinfallen kann, zwischen Kohlenfeuer erhitzt. Schon vor dem Glühen beginnt die Zerlegung, wobei der salpetersaure Baryt schmilzt und schäumt; so lange dieses dauert, gibt man nur schwaches Feuer, bis die Salzmasse dicklich wird und einsinkt, worauf man nach und nach die Hitze bis zum starken Rothglühen verstärkt und hierin so lange erhält, bis der Inhalt des Tiegels zu einer erdigen, porösen Masse erstarrt ist und kein Sauerstoffgas mehr ausgiebt, was man daran erkennt, daß ein in den halb geöffneten Tiegel gehaltener glimmender Spahn nicht in Flamme ausbricht. Man läßt hierauf den Tiegel erkalten und bringt den Inhalt desselben in ein mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Gefäß. Bleibt in dem Tiegel viel Baryt hängen, so gießt man destillirtes Wasser hinein, bringt dieses zum Kochen, gießt es, wenn sich Alles gelöst hat, in eine gut zu verschließende Flasche und bewahrt es als Barytwasser auf.

Nach Belletier erhält man den Aezbaryt aus dem kohlen-sauren Baryt auf die Weise, daß man diesen mit $\frac{1}{10}$ Kienruß vermengt, mit fettem Del oder Traganthschleim zu einem Teig anmacht und diesen in einen mit Kienruß ausgefütterten, gut verschlossenen Tiegel längere Zeit der Weißglühitze aussetzt; nach dem Erkalten wird die erdige Masse, welche jedoch noch etwas Kohlen-säure enthalten kann, in gut zu verschließende Gläser gethan. Nach Abich verliert auch der kohlen-saure Baryt alle Kohlen-säure, wenn er im Platintiegel dem heftigen Essenfeuer bis zum Schmelzen ausgesetzt wird.

Erklärung. Der Schwerspath ist eine Verbindung aus gleichen

Mischungsgewichten Baryt und Schwefelsäure; wird derselbe mit 4 Mischungsgewichten Kohlenpulver vermischet einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, so entzieht diese sowohl den Baryt als auch der Schwefelsäure allen Sauerstoff, wodurch Kohlenoxydgas und Schwefelbaryum gebildet werden; ersteres entweicht, letzteres bleibt als eine in Wasser lösliche Substanz zurück. Wird die Auflösung desselben mit kohlensaurem Natron vermischet, so verbindet sich der Baryum des Schwefelbaryums mit dem Sauerstoff des Natrons zu Baryumoryd und dieses mit der kohlenäure zu unlöslichem kohlensaurem Baryt, das Natrium aber mit dem Schwefel zu Schwefelnatrium, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt; kommt hingegen die Lösung des Schwefelbaryums mit Kupferoryd zusammen, so verbindet sich der Schwefel mit dem Kupfer zu unlöslichem Schwefelkupfer und der freigewordene Sauerstoff mit dem Baryum und bleibt als Baryt im Wasser gelöst. Diese verschiedenen Prozesse lassen sich durch folgende Formeln verständlichen



Beim Glühen des kohlenäuren Baryts mit Kohle wird diese von der Kohlenäure aufgenommen, indem sich Kohlenoxydgas bildet, welches entweicht und Baryt bleibt zurück, dem $(\text{BaO} + \text{CO}_2) + \text{C} = \text{BaO} + 2\text{CO}$; beim Erhitzen des kohlenäuren Baryts für sich wird, wie Abich angegeben hat, zwar auch schon die Kohlenäure entfernt, aber die Gegenwart von Kohle beschleunigt die Zersetzung. — Wird der salpetersäure Baryt erhitzt, so zerfällt die Salpetersäure in Stickstoffgas und Sauerstoffgas, welche entweichen, und reiner Baryt bleibt zurück, der aber nicht an offener Luft weiter erhitzt werden darf, indem er dann noch Sauerstoff anzieht und sich in Baryumhyperoxyd verwandelt.

Eigenschaften. Der reine Baryt stellt eine grauweiße, poröse, leicht zerreibliche Masse dar oder ist, wenn er nach Abich dargestellt worden ist, fest zusammenhängend und hat dann eine bläuliche Oberfläche; sein spec. Gewicht ist nach Fourcroy = 4,0, nach Karsten aber ungefähr 4,7322; er schmilzt erst in dem heftigsten Essenfeuer oder von dem Knall- und Sauerstoffgasgebläse zu einer bleifarbenen Schlacke; an der Luft zerfällt er zu einem weißen Pulver, indem er sehr begierig Wasser und Kohlenäure anzieht. Tropfbares Wasser schlürft er zischend ein und verbindet sich damit unter starker, oft bis zum Glühen und Schmelzen gesteigerten Erhitzung zu Barythydrat, welches 10,5% Hydratwasser enthält, im Feuer schmilzt, ohne sein Wasser zu entlassen, und sich in 20 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser löst; aus der heiß bereiteten Lösung schießt beim Erkalten der größte Theil des aufgelösten Baryts in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen an, welche nach Bucholz 50% Krystallwasser enthalten. Die gesättigte Lösung des Baryts in kaltem Wasser heißt Barytwasser, Aqua Barytae, Baryta pura liquida; sie ist wasserhell, hat einen schrumpfenden alkalischen Geschmack, reagirt stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlenäure an, wodurch sich nach und nach aller Baryt abscheidet und reines Wasser zurückbleibt. Der Baryt ist, abgesehen von seinen ägenden Wirkungen, giftig; Gegenmittel sind Schwefelsäure und deren im Wasser löslichen Salze.

Prüfung. Ganz reiner Baryt löst sich vollständig in Wasser; seine Lösung darf auf essigsaures Blei nicht färbend wirken und muß von kohlenfauere Ammoniak so zerlegt werden, daß die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit sich vollkommen verdampfen läßt.

Anwendung. Das Barytwasser dient nur als Reagens (in welcher Beziehung es auch von den angegebenen Pharmacopöen aufgenommen worden ist, auf Schwefelsäure und Kohlensäure und deren Salze.

M a g n e s i a .

Oxydum Magnesii s. magnesieum, Magnesium oxydatum, Magnesia calcinata s. pura s. usta, Talcia, Terra muriatica, Panacea anglica; Magnesia, Bittererde, gebrannte, reine oder calcinirte Magnesia oder Bittererde, Talkerde, Magnesiumoxyd, Meersalzerde, Pharm. Würt., bavar., Hass., boruss., slesv. - hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Magnesia findet sich im Mineralreich ziemlich häufig und zwar verbunden mit Wasser als Hydrat, mit Kohlensäure als Magnesit, mit Salpetersäure in der Mutterlauge des Salpeters, mit Bor säure im Boracit, mit Kieselsäure in dem Talk, Meerschamm, Speckstein, Serpentin und in anderen Mineralien und mit Phosphorsäure in dem Saft und den Samen vieler Pflanzen und in den Knochen und anderen festen thierischen Theilen. Man kennt diese Erde seit dem Anfange des vorigen Jahrhunderts, wo ein Canonicus in Rom ein Heilmittel unter dem Namen Magnesia alba, welches gegen alle Krankheiten dienen sollte, verkaufte; 1722 lehrte Fr. Hoffmann die Darstellung desselben aus dem Bittersalze und der Mutterlauge der Salinen und 1755 wies Black nach, daß die Magnesia eine eigenthümliche Erde sei, was Marggraff und Bergmann bestätigten und die chemische Natur derselben genauer erforschten.

Darstellung. Man stellt die reine Magnesia auf die Weise dar, daß man die officinelle kohlen saure Magnesia, am besten in Stücken, in einem hessischen Tiegel gibt, hier fest einstampft, den Tiegel mit einem gut passenden Ziegelstück bedeckt und denselben in einem gut ziehenden Windofen nach und nach bis zum starken Rothglühen, bei welcher Temperatur man das Feuer so lange unterhält, bis eine aus der Mitte des Tiegelinhaltes herausgenommene Probe der Magnesia beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust, worauf man das Feuer ausgehen und den Tiegel erkalten läßt und die geglähte Magnesia in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man kann auch die kohlen saure Magnesia in größeren Stücken in einem gut ziehenden Ofen zwischen glühende Kohlen bringen und nach dem Brennen die anhängenden Schmutztheile durch Abschaben entfernen.

Erklärung. Die kohlen saure Magnesia ist eine Verbindung von Magnesia, Kohlensäure und Wasser, welche beide letzteren durch die beim Erhitzen stattfindenden Temperaturerhöhung ausgetrieben werden.

Eigenschaften. Die gebrannte Magnesia stellt ein zartes, sehr lockeres, weißes Pulver dar, welches nach Kirwan ein spec. Gew. von 2,3, nach Richter von 3,07 und nach Kastner von 3,2 hat; sie schmilzt

nur in den heftigsten Feuergraden oberflächlich zu einer porcellanartigen Masse, ist geruch- und geschmacklos, erhitzt sich nicht in Berührung mit Wasser, entglüht aber, wenn sie im frisch geglühten Zustand mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird, und löst sich nach Fyfe in 5000 Theilen kaltem und 36000 Theilen kochendem Wasser; die Lösung reagirt schwach alkalisch, wird jedoch nicht von Kohlensäure getrübt; an der Luft zieht sie nach und nach Kohlensäure an.

Prüfung. Die gebrannte Magnesia kann, außer einem Rückhalt an Kohlensäure, auch Kalk, schwefelsaure Salze und Chloride enthalten. Man erkennt diese Verunreinigungen auf die Weise, daß man ohngefähr 10 Gran in verdünnter Schwefelsäure auflöst; entsteht hierbei ein Aufbrausen, so ist Kohlensäure vorhanden, und bleibt ein pulveriger Rückstand, so ist Kalk vorhanden, welcher mit der Schwefelsäure schwerlöslichen Gyps gebildet hat, welcher sich nur in vielem heißen Wasser löst und aus seiner Lösung durch saures oralsaures Kali (Bitterklee Salz) niedergeschlagen wird. Eine andere Probe der Magnesia behandelt man mit kochendem Wasser und filtrirt sie nachher; in der wässerigen Flüssigkeit darf Barytwasser und salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag bewirken; löst sich der durch Baryt erzeugte Niederschlag theilweise oder gänzlich unter Aufbrausen in Säuren auf, so ist auch ein kohlen-saures Alkali vorhanden.

Anwendung. Die Wirkungen der gebrannten Magnesia sind die der kohlen-sauren Magnesia (vergleiche diese) und sie wird ganz wie diese in der Medicin benutzt, nur zieht man sie bei blähsüchtigen Personen der letztern vor, da diese wegen ihrer starken Entwicklung von Kohlensäure die derartigen Zufälle vermehrt.

Alumina.

Oxydum Aluminii s. aluminicum, Terra Aluminis s. argillacea, Argilla; Alaunerde, Aluminiumoxyd, Thonerde. Pharm. saxon. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Alaunerde findet sich mit Schwefelsäure im Alaun, mit Kieselerde im Thon und mit verschiedenen andern sauren Stoffen in mehreren Mineralien, und wurde zuerst im Jahr 1754 von Marggraf als eine eigenthümliche Erde erkannt.

Darstellung. Die Thonerde kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, nämlich entweder durch Fällung des Alauns oder der salzsauren Thonerde mit kohlen-saurem Kali oder Ammoniak, durch Glühen des Ammoniakalauns oder der salzsauren Thonerde u. s. w. Nach der Pharm. saxon. soll roher Alaun in der hinreichenden Menge Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali in Wasser vermischt werden, als noch ein Niederschlag entsteht; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und der Niederschlag so lange mit reinem Wasser gewaschen, bis alle salzigen Theile entfernt sind, worauf er in gelinder Wärme getrocknet wird. Nach der Pharm. univ. wird der durch kohlen-saures Kali in der Alaunlösung erzeugte Niederschlag noch einige Zeit mit der Flüssigkeit digerirt, dann auf ein Filter gebracht, mit heißem Wasser ausgewaschen, hierauf in verdünnter reiner Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung die Thonerde durch überschüssigen Salmiakgeist niedergeschlagen, worauf diese wiederum ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird.

Erklärung. Der Alaun ist eine Verbindung von 1 Mischungsgewicht schwefelsaurem Kali und 3 Mischungsgewichten schwefelsaurer Thonerde mit 24 Misch. Gew. Krystallwasser, und wird bei der Berührung mit kohlensaurem Kali so zersetzt, daß sich die Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali verbindet, die Thonerde aber, so wie auch die Kohlenäure, jene als Niederschlag, diese als Gas, abgeschieden wird. Die auf diese Weise abgeschiedene Thonerde enthält aber noch etwas kohlensaures Kali, welches bei der darauf folgenden Lösung in Salzsäure und Fällung mit Salmiakgeist in der Flüssigkeit bleibt. Der Salmiakgeist kann nicht unmittelbar zur Fällung des Alauns benützt werden, da dadurch eine basisch schwefelsaure Thonerde niedergeschlagen wird, deren Säure durch das Ammoniak nicht angezogen wird, und selbst aus der salzsauren Auflösung der Thonerde wird ein basisches Salz niedergeschlagen, wenn nicht sogleich überschüssiges Aehammoniak angewendet wird.

Eigenschaften. Die auf die obige Weise dargestellte Thonerde ist ein Hydrat und stellt ein weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches sich nicht in Wasser, aber in Säuren und der ägenden firen Alkalien löst. Beim Glühen entläßt sie das Wasser, zieht sich dabei bedeutend zusammen, schmilzt aber erst vor dem Knallgasgebläse, wo sie so hart wird, daß sie am Stahl Funken giebt.

Anwendung. Die Alaunerde wird für sich nicht angewendet, in Verbindung mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali stellt sie aber den officinellen Alaun dar, in Verbindung mit andern Säuren oder in Kalioder in Natronlauge gelöst dient sie als Beizmittel, und in Verbindung mit Kiesel Erde zur Befertigung der Töpferwaaren, des Porcellans, Steinguts u. s. w., zum Walken, Fleckenausmachen u. s. w.

Mehrere ihrer natürlichen Verbindungen sind jetzt noch officinell, wie der weiße und rothe Bolus, das Steinmark u. s. w.

Ferrum oxydulatum.

Oxydum ferrosum, Oxydum ferroso-ferricum, Oxydum Ferri nigrum, Oxydulum Ferri, Ferrum oxydulatum nigrum, Ferrum oxydoxydulatum, Hypoxodes Ferri, Protoxydum Ferri, Aethiops martialis s. ferricus Lemery, Aethiops martialis praecipitatus; Eisenorydul, schwarzes Eisenoryduloryd, Eisenoryduloryd-Hydrat, Eisenmohr, gefällter Eisenmohr, schwarzer Eisenfösch. Pharm. havar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Eisenorydul findet sich in der Natur sehr häufig, aber nicht rein, sondern verbunden mit Eisenoryd im Magneteisenstein, mit Chromoryd im Chromeisenstein und mit mehreren Säuren, wie Schwefelsäure, Kohlenäure u. s. w. Es scheint zuerst von Lemery, welcher bei der längeren Berührung des Eisens mit Wasser die Umänderung von jenem in eine schwarze Materie beobachtete, als eigenthümlicher Körper unterschieden worden zu sein und wurde von diesem Eisenmohr benannt. Im Jahr 1757 machte Majault ein kürzeres Verfahren zur Darstellung dieses Präparates bekannt, welches darin bestand, Olivenöl zu wiederholten Malen über rothem Eisenoryd abzubrennen und von Jacquin dahin abgeändert und verbessert wurde, das

Eisenoxyd mit Del zu einem feuchten Pulver angerieben in einem Tiegel bis zur völligen Zerfetzung des Oeles zu erhitzen. Vauquelin schlug 1792 vor, es aus dem rothen Eisenoxyd und metallischem Eisen durch Theilung des Sauerstoffes darzustellen, wozu er auf 1 Theil des ersteren und 2 Theile des letzteren annahm, was aber Bucholz auf 71 Theile rothes Eisenoxyd und 20 Theile Eisen berichtigte. Letzterer Chemiker empfahl auf die Darstellung dieses Präparates aus Eisen, welches in glühendem Zustand mit Wasserdämpfen in Berührung kommt, und Löwig fand dieses Verfahren als dasjenige, wodurch immer das gleichmäßigste Präparat erhalten werde. Preuß lehrte 1838 seine Darstellung aus Eisenoxyd und metallischem Eisen in Berührung mit Wasser, eine Methode, die Wöhler als die beste empfiehlt und selbst seiner von der Pharm. badens. aufgenommenen (s. unten) vorzieht.

Darstellung. Nach Lemery's ursprünglicher Vorschrift wird reine Eisenfeile auf möglichst flachen Gefäßen oder Tellern von Fayence oder Porcellan einige Linien hoch ausgebreitet und mit so viel Wasser übergossen, daß sie ohngefähr eine Linie hoch bedeckt wird, worauf man das Ganze unter öfterem Umrühren 4—6 Wochen lang an der Luft stehen läßt, dabei immer das verdunstete Wasser ersetzt und hierauf den gebildeten Eisenmoor durch Schlämmen mit Wasser von dem noch vorhandenen metallischen Eisen trennt, diesen nach dem Absetzen zwischen vielfach zusammengelegtem Filzpapier großen Theils und dann in gelinder Wärme möglichst schnell austrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Wird die Eisenfeile nur mit Wasser befeuchtet und locker angehäuft in einem offenen Gefäße der Luft ausgesetzt, so fängt die Masse bald an sich zu erwärmen und die Bildung des Eisenmoors schreitet rasch vor; fällt die Temperatur wieder auf die der umgebenden Luft, so ist der Proceß beendet und der Moor wird abgeschlämmt und möglichst schnell getrocknet. Diese verbesserte Lemery'sche Methode wird von der Pharm. slesv.-hols. und univ. vorgeschrieben; letztere hebt noch hervor, daß zur Beschleunigung des Trocknens und zur Beseitigung der dabei eintretenden höheren Drydation der feuchte Eisenmoor auf dem Filter mit Alkohol behandelt wird, welcher das Wasser verdrängt und sich beim nachherigen Trocknen schneller und leichter verflüchtigt. — Nach der durch Jacquin verbesserten Majault'schen Methode wird eine beliebige Quantität Eisenoxydhydrat (*Crocus martis aperitivus*) mit so viel Olivenöl (nach der Pharm. bavar. Leinöl) vermischt, daß dadurch eine ölig-feuchte Masse entsteht, welche man in einem Tiegel, welcher nachher verschlossen wird (noch besser aber in einem mehr hohen als weiten, mit einem Speckstein- oder Kreidestöpsel zu verschließenden Medicinglas, das in einen Tiegel gesetzt und hier mit Sand umgeben wird), so lange glüht, als die Masse noch Rauch oder brennbares Gas entwickelt, worauf man die Masse in dem Tiegel erkalten läßt, dann zerreibt und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Nach diesem Verfahren, welches außer der Pharm. bavar. auch von der Pharm. hass., horuss., hannov. und saxon. vorgeschrieben wird, erhält man immer ein Präparat, welches eine mehr oder minder große Menge höchst feinzertheilte Kohle beigemischt oder gebunden enthält. — Nach Bucholz werden 71 Theile reines rothes Eisenoxyd mit 20 Theilen reiner feingepulverter Eisenfeile (N. W. Döbereiner gibt in seiner Ausgabe der Bucholz'schen Theorie und Praxis, Leipz. 1831, das Verhältniß von 59 Theilen

des ersteren und $1\frac{1}{2}$ Theil des letzteren an) aufs Innigste vermengt; das Ganze wird in einem hessischen Tiegel fest eingestampft, hier mit einem gut passenden, unmittelbar auf dem Gemenge ruhenden Deckel bedeckt, der Tiegel ausserdem noch mit einem durch Lehm lufdicht verschlossenem Ziegelstück belegt und in einem gut ziehenden Windofen bei nach und nach verstärktem Feuer $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang lebhaft roth oder schwach weiss geglüht; man nimmt dann den Tiegel heraus, umschüttet ihn, um den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes auf das heiße Präparat zu verhindern, augenblicklich mit Kohlenpulver, läßt ihn hier erkalten und zerreibt dann den Inhalt desselben in einem Mörser von Eisen, Porphyr oder Calcedon zum feinsten Pulver, welches noch gebeutelt und in lufdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Nach dieser Methode, welche in keiner der angegebenen Pharmacopöen aufgenommen worden ist, wird bei Befolgung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln und bei Verwendung bestimmter Gewichtsverhältnisse ein gleichmäßiges Präparat erhalten. Das zweite von Bucholz angegebene Verfahren, welches ebenfalls durch keine der angegebenen Pharmacopöen sanctionirt worden ist, beruht auf die in der Wärme größeren Affinität des im Wasser enthaltenen Sauerstoffes zum Eisen, worüber man S. 8 und 9 und die Erklärung S. 10 dieses Bandes nachsehen kann. — Das Wöhler'sche, von der Pharm. badens. angenommene Verfahren zur Darstellung des Eisenmohrs besteht darin, daß man zwei gleiche Mengen oxydfreien Eisenvitriol abwägt, die eine Quantität in der 3—12fachen Gewichtsmenge durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst und in der Siedhitze so lange mit Salpetersäure in kleinen Antheilen vermischt, als noch salpetrige Säure entwickelt wird, und bis die Flüssigkeit eine rein gelbbraune Farbe hat; die andere Gewichtsmenge Eisenvitriol wird in möglichst luftfreiem Wasser aufgelöst, die Lösung mit der ersten vermischt und das Gemische noch heiß, und wo möglich, sogleich mit einem Ueberschuß von Ammoniak vermischt, worauf der gebildete braunschwarze Niederschlag noch einige Minuten mit der Flüssigkeit gekocht, dann abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. — Nach Preuß soll man 5 Theile Eisenoryd und 4 Theile feingepulvertes reines Eisen mit der 2—3fachen Gewichtsmenge Wasser so lange bei einer bis zum Sieden der Flüssigkeit gesteigerten Temperatur digeriren, bis der Inhalt der Flasche schwarz geworden und die Flüssigkeit sich klar von dem Niederschlag abscheidet, worauf man den gebildeten Eisenmohr von dem überschüssigen Eisen abschlämmt, auf einem Filter sammelt, das Wasser davon ablaufen läßt und in erhitzter Luft trocknet.

Erklärung. Beim Uebergießen der Eisenselle mit Wasser und längerem Stehen wird das Eisen größtentheils auf Kosten des Sauerstoffes der Luft, welche selbst im Wasser vorhanden ist, oxydirt und erst später wird das Eisen durch das zuvor entstandene Dryd-Drydul so positiv elektrisch, daß es auf das Wasser wirkt und diesem den Sauerstoff entzieht, weshalb sich immer etwas Wasserstoffgas entwickelt. Noch energischer ist die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf das Eisen, wenn dieses nur befeuchtet dem Einfluß der Luft ausgesetzt wird, wodurch eine solche Temperaturerhöhung und dadurch verstärkte Affinität des Eisens zum Sauerstoff entsteht, daß die Bildung des Eisenmohrs in 3—4 Tagen beendigt ist; daß aber auch das Wasser durch das in Berührung mit Eisenoryd positiv elektrisch gewordene Eisen, wenn es nach der Preuß'schen Vorschrift

geschieht, zerlegt wird, zeigt die hierbei stattfindende starke Entwicklung eines widerlich metallisch riechenden Wasserstoffgases. — Wird Eisenoryd mit Del bei einer nur schwachen Glühitze behandelt, so wird jenes durch den Wasserstoff und Kohlenstoff des letzteren partiell, unter Bildung von Wasser und Kohlenäure und Entwicklung dieser mit den Verfohlungsprodukten des überschüssigen Deles desorydirt und bleibt mit etwas Kohle vermengt als schwarzes Pulver zurück. Würde eine höhere Temperatur auf dieses Gemenge einwirken, so wirkte dann die Kohle noch weiter desorydierend und es würde neben metallischem Eisen zugleich Kohlenstoffeisen erhalten. — Beim Glühen eines Gemenges von Eisenoryd und metallischem Eisen beabsichtigt man die theilweise Ueberführung des Sauerstoffes des ersteren zu letzterem, und es würde nach Döbereiner's Angabe der Gewichtsverhältnisse reines Eisenorydul, nach Bucholz's Angaben aber ein etwas sauerstoffreichereres Präparat erhalten werden; es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß sich hierbei bloß ein Gemenge von Eisenoryd-Drydul und metallischem Eisen bildet. — Bei der Befolgung der Wöhler'schen Methode wird eine bestimmte Verbindung von Eisenoryd und Eisenorydul beabsichtigt; wird nämlich die eine Hälfte des in Wasser gelösten Eisenvitriols mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt sich das in ihm enthaltene Eisenorydul in Eisenoryd und behandelt man diese Lösung mit der anderen Hälfte des in Wasser gelösten Eisenvitriols mit Ammoniak, so wird sowohl dem gebildeten Drydsalz, als auch dem reinen Drydsalz die Säure entzogen und beide Dryde fallen mit einander und mit Wasser verbunden als eine schwarze, beim Trocknen und Zerreiben bräunlichschwarze Masse nieder.

Eigenschaften und Prüfung. Das Eisenorydul ist in isolirter Form unbekannt, denn das auf die oben angegebenen Weisen dargestellte Präparat ist nach den Untersuchungen Bucholz's, Gay-Lussac's und Berzelius eine Verbindung von Eisenoryd und Eisenorydul. Nach Bucholz soll jedoch das Eisenorydul reiner bei der Einwirkung von Wasserdämpfen auf glühendes Eisen erhalten werden und dann eine schwarze, öfters metallisch glänzende, spröde und in sehr hoher Temperatur schmelzbare Masse darstellen, welche vom Magnet gezogen wird und selbst magnetisch werden kann. Das officinelle Präparat muß ein feines, sammtartig glänzendes, rein schwarzes Pulver darstellen, welches noch vom Magnet gezogen wird und sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Entwicklung von Wasserstoffgas löst; findet dieses dennoch statt, so enthält es noch metallisches Eisen; ist die Lösung braungelb, so enthält es zu viel Eisenoryd; die Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, gibt zwar wegen ihres Gehaltes an Drydsalz einen weißen Niederschlag, der aber auf Schwefelzink untersucht werden muß. Wenn das Präparat nach der Majault-Jacquin'schen Methode bereitet worden ist, so hinterläßt es beim Lösen in Säuren einen schwarzen Rückstand, der von der beigemengten Kohle herrührt, aber nicht zu groß sein darf; nach den übrigen Vorschriften bereitet, muß sich das Präparat vollständig in verdünnter Schwefelsäure lösen. Das nach der Pharm. badens. bereitete Präparat, welches aus gleichen Mischungsgewichten Eisenorydul, Eisenoryd und Wasser besteht, darf an Wasser keine löslichen Theile abgeben.

Anwendung. Der Eisenmohr ist ein mildwirkendes, weit leichter assimilirtbares, nicht so bedeutende Digestionsstörungen verursachendes und

viel weniger nachtheilig auf ein schwaches Nervensystem einwirkendes Präparat als die Eisenfeile, während er nach Berends weit schwieriger verdaut wird und eher dyspeptische Zufälle herbeiführt, als das reine Eisen. Diese verschiedenen Beobachtungen können jedoch nur dadurch herbeigeführt worden sein, daß sie mit verschiedenartig dargestelltem Eisenoxyd gemacht wurden. Er wird in Pulver und pulveraufnehmenden Formen in allen den Fällen, aber jetzt seltener, benutzt, wie das reine Eisen, und von Hufeland vorzüglich gegen atonische Unterleibs- und Fortaderstocungen, Leber- und Mesenschwellungen, in hartnäckigen Quartanfiebern und den dadurch bedingten Wassersuchten, von Brera bei ausbleibender monatlicher Reinigung und Bleichsucht mit allgemeiner Schwäche, und von Wende gegen Scrophelkrankheit und englische Krankheit empfohlen. Das Eisenoxydul gibt in Verbindung mit Säuren mehrere wichtige Heilmittel.

Ferrum oxydatum.

Oxydum Ferri s. ferricum, Tritoxydum Ferri s. ferricum, Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens s. vitriolatus, Crocus Ferri adstringens s. vitriolatus; Eisenoxyd, rothes Eisenoxyd, rother adstringirender Eisensafran. Pharm. würt., bavar., boruss., slesv. hols., saxon. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Eisenoxyd ist ein im Mineralreich sehr häufig vorkommender Körper und findet sich theils rein als Eisenglanz und Rotheisenstein, theils verbunden und zwar mit Wasser im Brauneisenstein, mit Eisenoxydul als oktaedrisches Eisenerz und Magnet-eisenstein und mit verschiedenen anderen Substanzen eine große Anzahl Mineralien darstellend. Er war schon Geber im achten Jahrhundert bekannt; Kunkel stellte es durch Glühen der Eisenfeile an der Luft und Zwölfer durch Verpuffen des Eisenvitriols mit Salpeter dar.

Darstellung. Nach der Pharm. würt. wird künstlich bereiteter reiner Eisenvitriol entwässert und calcinirt. Nach der Pharm. bavar. wird Eisenvitriol in der 20fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und die Lösung so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel ausgeglüht wird; die Pharm. würt. gibt eine ganz gleiche Vorschrift zu einem Präparat, welches sie Crocus Martis aperitivus vulgaris nennt. Nach der Pharm. boruss., slesv.-hols. und saxon. wird ein Gemenge von 12 Theilen Eisenvitriol und 1 Theil Salpeter in einem heftigen Tiegel erst gelinde und dann stärker und so lange erhitzt, als noch Dämpfe entweichen und bis die Masse eine rothe Farbe angenommen hat; der Rückstand wird mit destillirtem Wasser ausgekocht und gewaschen, getrocknet und gut aufbewahrt. Die Pharm. univ. läßt das trockne Eisenoxydhydrat glühen.

Erklärung. Bei der Darstellung des Eisenoxydes aus Eisenvitriol durch Glühen wird die Schwefelsäure von dem durch die Calcination gebildeten Eisenoxyd ausgetrieben, wie schon oben bei dem Artikel Schwefelsäure angegeben worden ist. Wird Eisenvitriollösung durch ein kohlen-saures Alkali niedergeschlagen, so wird zuerst ein schwefelsaures Alkali und kohlen-saures Eisenoxydul gebildet; dieses zieht aber aus der Luft sehr begierig Sauerstoff-

gas an, entläßt seine Kohlensäure und nimmt statt deren Wasser chemisch auf, welches beim Erhitzen wieder ausgetrieben wird. Beim Erhitzen des Eisenvitriols mit Salpeter wird der in jenem enthaltene Eisenoxydul durch die Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, welches dann bei weiterer Erhitzung die Schwefelsäure entläßt, die sich zum Theil mit dem Kali des Salpeters verbindet, zum größten Theil aber mit Salpetergas vermengt entweicht.

Eigenschaften. Das Eisenoxyd, auf dem Wege der Kunst dargestellt, stellt ein braunrothes, beim Glühen vorübergehend dunkler und oft schwarz erscheinendes Pulver dar, welches nicht mehr magnetisch ist, in der Weißglühhitze einen Theil seines Sauerstoffs entläßt, geruch- und geschmacklos ist und sich nicht in Wasser, wohl aber jedoch nur schwierig in den Säuren löst. Das mittels Salpeter bereitete, welches früherhin auch unter dem Namen Zwölferischer Eisensafran bekannt war, enthält nach Jahn geringe Spuren von Schwefelsäure, die ihm durch Kochen mit Kalilauge entzogen werden kann. Prüfung, siehe Nachfolgendes.

Anwendung. Das Eisenoxyd wird seiner Schwerlöslichkeit wegen nur wenig in der Medicin benützt, doch soll es äußerlich gegen syphilitische Geschwüre treffliche Wirkungen haben. Häufig wird es als Malerfarbe, zum Poliren weicher Metalle und des Glases und zur Darstellung von Eisenoxydsalzen benützt. Für gewöhnliche Malereien wird der mehr oder minder gereinigte Rückstand von Schwefelsäurefabrikation aus Eisenvitriol benützt, welcher im Handel unter dem Namen Colcothar s. Caput mortuum Vitrioli, Englisch-Roth, Juwelirroth, auch sonst unter dem Namen Gilla Theophrasti, Terra Vitrioli dulcis, Chalcitis oder Chalcanthum rubefactum bekannt ist. Zum Poliren benützt man vorzüglich das natürlich vorkommende Eisenoxyd, den Blutstein, Haematis s. Lapis Haematis, sowohl ganz als im präparirten Zustand.

Ferrum oxydatum hydratum.

Oxydum Ferri s. ferricum hydricum, Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis s. Ferri aperiens s. aperitivus Stahl; Eisenoxydhydrat, braunes Eisenoxyd, Stahl's eröffnender Eisensafran (fälschlich auch Ferrum carbonicum s. subcarbonicum, Carbonas s. Subcarbonas Ferri s. ferricus, kohlenfaures Eisenoxyd, Eisen-carbonat genannt). Pharm. hass., horuss., hannov., saxon., badens. et univ.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Das Eisenoxydhydrat findet sich in der Natur als Brauneisenstein und bildet sich bei der Zersetzung der Eisenoxydsalze durch reine oder kohlenfaure Alkalien auf nassem Wege und bei der Berührung des künstlichen kohlenfauren Eisenoxyduls mit Sauerstoffgas. Es wurde zuerst von Stahl durch Zerlegung seiner Stahlkultur mit Säuren dargestellt, wer aber zuerst die bessere Art seiner Darstellung desselben durch Zerlegung des Eisenvitriols mit kohlenfauren Alkalien angegeben hat, ist unbekannt, sie findet sich aber schon in Westrumb's Apothekerbuch von 1798 angegeben. Eine große Wichtigkeit erhielt das Eisenoxydhydrat in neuester Zeit durch die Entdeckung seiner Wirkungen gegen Arsenikvergiftungen durch Berthold und Bunsen, welche allseitig bestätigt und erweitert wurde.

Darstellung. Nach der Pharm. boruss. und slesv. - holst. wird das Eisenorydhydrat auf die Weise dargestellt, daß man reinen Eisenvitriol in überschüssigem Wasser löst und die Lösung so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher gehörig ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird. Die Pharm. hannov. läßt die durch Lösen von Eisen in hinreichendem Königswasser erhaltene Eisenslösung durch kohlensaures Natron zerlegen. Das Ferrum carbonicum der Pharm. austriac. und saxon., welches von diesen auch als Crocus Martis aperitivus angeführt ist, enthält wirkliches kohlensaures Eisenorydul und gehört daher an einen andern Ort. — Nach einer neueren Verordnung der höchsten preussischen Medicinalbehörde, so wie auch nach der Pharm. saxon. und badens. muß das Eisenorydhydrat, behufs seiner Anwendung gegen Arsenvergiftungen, im feuchten Zustand aufbewahrt werden. Dieser Eisenorydhydratbrei, Liquor Ferri oxydati hydrati, wird nach der Verordnung des Rheinischen Medicinalcollegii auf die Weise bereitet, daß man 5 Unzen reinen Eisenvitriol in Wasser löst, die Lösung mit einer halben Unze Schwefelsäure vermischt und in der Siedhize so lange mit Salpetersäure behandelt, bis kein Salpetergas mehr auftritt und die Flüssigkeit gelb erscheint; sie wird dann filtrirt und nach dem Erkalten durch etwas überschüssiges Aetzammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag mit heißem, etwas ammoniakhaltigem Wasser digerirt, die Flüssigkeit abgeseiht und dieses einige Male wiederholt, worauf der ausgewaschene Niederschlag in ein Glas gebracht und hier mit so viel Wasser vermischt wird, daß das Ganze ein Pfund wiegt. Die königliche Regierung zu Potsdam hat späterhin ein anderes Verfahren zur Darstellung des Eisenorydhydratbreies bekannt gemacht: Vier Unzen Eisenchloridlösung von 1,500 spec. Gewicht werden mit 96 Unzen Wasser verdünnt und mit so viel Aetzammoniakflüssigkeit vermischt, als zur vollständigen Fällung des Eisenorydes nothwendig ist und wozu ohngefähr $7\frac{1}{2}$ Unze des officinellen Salmiakgeistes erforderlich sind. Der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen und nach dem Abtropfen des Wassers in ein tarirtes mit weitem Stöpsel versehenes Glas gebracht, wo er mit so viel Wasser vermischt wird, daß das Ganze 16 Unzen beträgt. Nach der Pharm. saxon. werden 5 Unzen und 9 Gran reiner Eisenvitriol in 24 Unzen Wasser gelöst, die Lösung durch eine hinreichende Menge Salpetersäure oxydirt, nach dem Erkalten mit 9 Unzen oder der zur Fällung des Eisenorydes erforderlichen Menge Aetzammoniak vermischt, der Niederschlag ausgefüßt und mit so viel reinem Wasser vermischt, daß das Ganze 22 Unzen wiegt. Nach der Pharm. badens. wird eine beliebige Menge mit hinreichendem Wasser vermischte Eisenchloridlösung durch Aetzammoniak gefällt, der Niederschlag gehörig mit Wasser ausgewaschen und dann mit so viel Wasser vermischt, daß ein halbflüssiger Brei gebildet wird.

Erklärung. Diese stimmt mit der bei Ferrum oxydatum rubrum für die Zerlegung des Eisenvitriols durch kohlensaures Alkali. Wird hingegen eine Eisenorydlösung durch kohlensaures Alkali zerlegt, so wird die Kohlenensäure desselben in Freiheit gesetzt und Eisenorydhydrat sogleich abgeschieden.

Eigenschaften. Das trockene Eisenorydhydrat stellt ein gelblichbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches sich sehr leicht in Säuren löst; es enthält gewöhnlich Spuren von dem Fällungsmittel und

auch etwas kohlensaures Eisenorydul, wenn es aus Eisenvitriol und kohlensaurem Alkali bereitet worden ist.

Prüfung. Das Eisenorydhydrat, so wie auch das Eisenoryd, muß sich in Salzsäure ohne Brausen und vollständig zu einer braungelben Flüssigkeit lösen, die weder durch Chlorbarium gefällt werden, noch blankes Eisen verkupfern darf und mit einem Alkali neutralisirt durch bernsteinsaures Natron vollständig gefällt werden muß, d. h. beim Vermischen der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit mit einem kohlensauren Alkali oder Schwefelammonium diese nicht weiter verändert werden darf. Das Eisenorydhydrat und Eisenoryd dürfen beim Erhitzen weder saure noch alkalische Dämpfe, und letzteres auch kein Wasser ausgeben, und bei der Behandlung mit Wasser an dieses nichts abgeben. Auch der Eisenorydhydratbrei darf, abgesehen von seinem Wassergehalt, nichts Fremdartiges enthalten und wird wie die beiden anderen Präparate geprüft.

Anwendung. Das Eisenorydhydrat ist eins der vortrefflichsten Heilmittel, indem es intensiver und tiefer in die thierische Organisation eindringt, als die übrigen Eisenpräparate, und weit weniger die Digestionsorgane afficirt, leichter verdaulich und weniger erhitzend ist, als diese, jedoch fast immer Hartleibigkeit zu Folge hat. Es wird vorzüglich in Pulver und pulveraufnehmenden Formen gegen Krebs, besonders gegen Krebs der weiblichen Brust und des Uterus, gegen Gesichtsnervenschmerz, Hüftweh, nervösen Kopfschmerz, Ohrenschmerz, Herzweh, Uterinkolik, Weistanz und Starrkrampf empfohlen und auch gegen schwächende Blut- und Schleimflüsse angewendet. In der neuesten Zeit hat es noch dadurch eine große Wichtigkeit erlangt, daß es als das sicherste Gegenmittel bei Arsenvergiftungen erkannt und als solches schon mit dem glücklichsten Erfolg angewendet worden ist.

Zincum oxydatum.

Oxydum Zinci s. zincicum, Zincum oxydatum album, Oxodes Zinci; Zinkoryd, Zinkkalk.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Das Zinkoryd findet sich im Mineralreich mit mehreren Säuren und bildet sich beim Verdampfen des Zinkes an der atmosphärischen Luft durch Verbrennung, auf welche Weise zuerst Hallot 1755 ein genaues Verfahren zu seiner Darstellung gab; Crell lehrte es 1776 auf nassem Wege darstellen und J. W. Döbereiner, Thomson, Proust, Gay-Lussac und Berzelius wiesen seine chemische Zusammensetzung nach. Die Methoden seiner Darstellung, besonders der auf nassem Weg, sind von verschiedenen Chemikern und Pharmaceuten verbessert worden, wie von Bucholz, Herrmann, Karsten, Wackenroder, Buchner, Dulk u. s. w.

1) Zincum oxydatum via sicca s. per calcinationem paratum, Oxydum Zinci per se, Flores Zinci, Nihilum album, Lana philosophica, Pompholix, Luna fixata, Zincum calcinatum, Magisterium Zinci ustum, Calx Zinci; auf trockenem Weg bereitetes Zinkoryd, Zinkblumen, Pharm. würt., bavar., hass., boruss., hannov., austriac., saxon. et univ.

Darstellung. Man gibt in einen geräumigen hessischen Schmelztiegel, welcher in einem gut ziehenden Windofen zwischen glühenden Kohlen etwas schief gestellt worden, eine beliebige Menge reines ostindisches

oder durch Destillation nochmals gereinigtes Zink in gröberen Stücken und erhitzt es bis zum starken Hellrothglühen. Das schon früher schmelzende Zink bedeckt sich bei dieser Temperatur durch Aufnahme von Sauerstoff mit einer Lage Dryd; wird dieses mittels eines eisernen Spates oder einer Thonpfeifenröhre entfernt, so entzündet sich das darunter befindliche glänzende Zink durch Aufnahme des atmosphärischen Sauerstoffes, brennt mit blendender gelb-, grün- und bläulich-weißer Flamme und verwandelt sich in weißes Zinkoryd, welches sich zum Theil in wolligen Flokken in der Luft verdichtet und früherhin, mit einer Schmetterlingsklappe aufgesammelt, als philosophische Wolle bekannt war, zum Theil aber auch in größerer Menge entweder in den oberen Theil des Tiegels oder in einem zu diesem Zweck nicht luftdicht aufgesetzten anderen Tiegel als eine weiße flockige Masse ansammelt, welche von der Oberfläche des Zinkes immer entfernt wird, damit dieses in fortwährender Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff verbleibt, wobei selbst ohne äußere Erwärmung das Verbrennen des Zinkes durch die dabei stattfindende Temperaturerhöhung fortbauert. Ist die Temperatur des schmelzenden Zinkes endlich so weit herabgesunken, daß keine weitere Verbrennung desselben mehr statt findet, so gibt man die mit dem Zinkoryd herausgenommenen Zinktheile in den Tiegel zurück, erhitzt sie von Neuem und fährt so fort, bis alles Zink verbrannt ist. Das sämtliche erhaltene Zinkoryd wird nun von den mechanisch eingemengten Zinktheilchen durch Schlämmen gereinigt, indem man es in einem Serpentin- oder Porcellanmörser zu wiederholten Malen mit einer hinreichenden Menge reinem Wasser abreibt und die entstehende milchige Flüssigkeit von den zu Boden liegenden schwereren Zinktheilen durch Abgießen und Abblasen durch ein feines Haarsieb trennt, was man so oft wiederholt, als sich aus dem immer grauer werdenden Rückstand noch weißes Dryd auf- und abschlämmen läßt. Die sämtlichen rein weißen Flüssigkeiten überläßt man der Ruhe, gießt die über dem dabei sich abscheidenden reinen Dryd sich befindliche helle Flüssigkeit ab, trocknet das Dryd auf Fließpapier in warmer Luft und bewahrt es in gut verschlossenen, gegen den Zutritt der Kohlensäure geschützten Gefäßen an einem dunklen Ort auf.

Erklärung. Wenn Zink einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in Dampf, welcher in Berührung mit der atmosphärischen Luft schnell Sauerstoff aus derselben anzieht und sich dabei entzündet; die dabei auftretende intensive Lichterscheinung wird dadurch bedingt, daß das gebildete Zinkoryd verdichtet und in diesem Moment bis zum Weißglühen erhitzt wird.

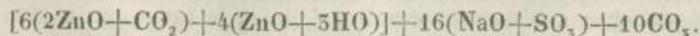
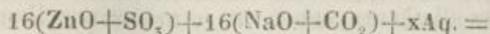
2) *Zincum oxydatum via humida paratum, Magisterium Zinci;* Auf nassem Wege bereitetes Zinkoryd, gefällttes Zinkoryd; Pharm. boruss., hannov., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Diese ist auf diesem Wege mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wenn ein reines Dryd erhalten werden soll. Nach der Pharm. boruss. soll man 9 Theile getrocknetes schwefelsaures Zinkoryd mit 1 Theil gereinigtem Salpeter innigst vermengen und das Gemenge in einem heftigen Tiegel so lange glühen, bis eine in Wasser gelöste und filtrirte Probe beim gleichzeitigen Zusatz von Gallustinktur und Ammoniakflüssigkeit einen weißlichen Niederschlag gibt, der selbst nach längerem Stehen nicht ins Violette übergeht. Ist dieser Punkt eingetreten, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, läßt ihn erkalten, nimmt seinen Inhalt

heraus und übergießt ihn mit dem Zehnfachen seines Gewichtes heißem Wasser und digerirt ihn hiermit unter öfterem Umschütteln, bis alles Lösliche gelöst und das Eisen, wenn von diesem noch etwas vorhanden war, sich abgeschieden hat. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und so lange mit einer Auflösung von gereinigtem kohlensaurem Natron in Wasser vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher sehr gut ausgewaschen, getrocknet und in einem bedeckten hessischen Tiegel so lange geglüht wird, bis eine herausgenommene Probe beim Uebergießen mit einer Säure nicht mehr braust, worauf man den Tiegel so weit erkalten läßt, daß man seinen Inhalt noch warm in gut zu verschließende Gläser bringen kann. — Diese Vorschrift ist schon von der im Jahr 1815 erfolgten Herausgabe der preussischen Pharmacopöe aufgenommen worden, während früherhin der aus der Lösung des gewöhnlichen schwefelsauren Zinkes in Wasser durch kohlen-saures Kali erhaltene Niederschlag geglüht werden sollte, und Bucholz bestätigte 1816 die Zweckmäßigkeit jenes Verfahrens, aber neuere Erfahrungen haben gelehrt, daß auf diese Weise noch kein reines Zinkoryd erhalten werde. Auch ist die Prüfung auf die Gegenwart von Eisen durch gleichzeitiges Zusetzen von Gallustinktur und Ammoniak täuschend, da bei einem geringen Ueberschuß des letzteren auch ohne Gegenwart von Eisen ein gefärbter Niederschlag erhalten werden kann und es nach Dulk besser ist, zuerst so viel Ammoniak zuzusetzen, als zur Fällung des Zinkorydes nothwendig ist, und dann erst die Gallustinktur zuzumischen oder überhaupt ohne Ammoniak nur mit Gallustinktur zu prüfen. Um ein reines Zinkoryd zu erhalten, wurden nun verschiedene Methoden zur Darstellung eines reinen schwefelsauren Zinkorydes angegeben und von den angegebenen Pharmacopöen aufgenommen, weshalb wir auf den Artikel „schwefelsaures Zinkoryd“ verweisen. Die Pharm. hannov. schreibt vor, reines schwefelsaures Zinkoryd in der 20fachen Gewichtsmenge kochendem Wasser zu lösen und die Lösung mit kohlen-saurem Natron zu fällen, den Niederschlag auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen. Es ist hier, wie von der preussischen Pharmacopöe kohlen-saures Natron zur Fällung vorgeschrieben worden, weil es leicht reiner darzustellen ist, als das kohlen-saure Kali, welches immer etwas Kiesel-erde enthält, die beim Füllen der Zinklösung mit in den Niederschlag übergeht. Aber auch bei Anwendung des kohlen-sauren Natrons kann das Zinkoryd noch eine andere Verunreinigung beibehalten, nämlich basisches schwefelsaures Zinkoryd, wenn die Fällung nicht in der Siedhize und mit einem geringen Ueberschuß von kohlen-saurem Natron vorgenommen wird, Wackenroder empfiehlt deshalb den Zinkvitriol in der 20fachen Menge kochendem Wasser zu lösen und die Flüssigkeit in einer Porcellanschale kochend mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron bis zur entschiedenen alkalischen Reaction zu vermischen. Mohr gibt in seiner Pharm. univ. als das zweckmäßigste Verfahren an, 1 Theil gereinigtes kohlen-saures Natron in einer Porcellanschale in 6 Theilen kochendem destillirtem Wasser zu lösen und unter fortwährendem Kochen dieser Lösung in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 1 Theil krystallirtem schwefelsaurem Zinkoryd in 3 Theilen Wasser zuzusetzen und nach jedesmaligem Zusatz so lange zu warten, bis der anfangs voluminöse und flockige Niederschlag durch das Kochen in einen pulverförmigen verwandelt hat; auf diese Weise wird der Bildung des basisch schwefelsauren Zinkorydes vorgebeugt und man kann so lange Zink-

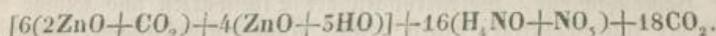
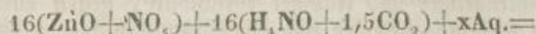
vitriollösung zusetzen, bis alle alkalische Reaction verschwunden ist. Der Niederschlag läßt sich dann wegen seiner pulverigen Beschaffenheit auch weit leichter auswaschen, als der auf andere Weise erhaltene, welcher oft auf gewöhnliche Weise gar nicht ausgewaschen werden kann, sondern zu verschiedenen Malen ausgepreßt und immer wieder mit Wasser übergossen werden muß. — Da bei der Fällung des Zinkvitriols mit kohlenstoffsaurem Natron selbst beim besten Auswaschen des Niederschlages ein geringer Rückhalt von Natron nicht gut vermieden werden kann, so schreiben die Pharm. saxon. und badens. kohlenstoffsaures Ammoniak zur Fällung der Zinklösung vor, und zwar letztere aus einer reinen Zinkvitriollösung, erstere aus einer Lösung von salpetersaurem Zinkoryd, welche auf die Weise dargestellt wird, daß man Zink in Salpetersäure löst, diese etwas vorwalken läßt und die Flüssigkeit fürerst mit einer hinreichenden Menge metallischem Zink und dann mit frisch gefälltem Zinkoryd digerirt, die bei Anwesenheit von Blei mit etwas schwefelsaurem Natron vermischt und bei Anwesenheit von Cadmium so lange in ihrem mit Salpetersäure angesäuerten Zustand mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, als noch ein Niederschlag, dieser entfernt, hierauf mit der 6fachen Gewichtsmenge desillirtem Wasser vermischt und dann so lange mit einer Auflösung von kohlenstoffsaurem Ammoniak vermischt, bis alkalische Reaction eintritt, worauf der abgeschiedene Niederschlag von der Flüssigkeit, welche auf salpetersaures Ammoniak benutzt werden kann, getrennt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird. Ist die Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas nothwendig gewesen, so muß sie vor der Fällung mit kohlenstoffsaurem Ammoniak durch Kochen von dem Schwefelwasserstoff befreit werden, weil sonst bei Zusatz des ersteren durch die Bildung von Schwefelammonium auch Schwefelzink abgeschieden werden kann.

Erklärung. Wenn eisenhaltiger Zinkvitriol, wie er gewöhnlich im Handel vorkommt oder durch Lösen von Zink in Schwefelsäure ohne weitere Reinigung erhalten wird, mit Salpeter der Glühhitze ausgesetzt wird, so wird das Eisenorydulsalz durch die Salpetersäure in Drydsalz verwandelt und dieses durch freigewordene Kali zerlegt, indem sich schwefelsaures Kali bildet und Eisenoryd abgeschieden wird. Kommt der so gereinigte oder jeder andere Zinkvitriol, so wie überhaupt jedes lösliche Zinksalz in seinem in Wasser gelösten Zustande mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Alkali zusammen, so verbindet sich die Säure des Zinksalzes mit dem Alkali und das dadurch freiwerdende Zinkoryd nimmt $\frac{1}{8}$ der Kohlenensäure, welche mit dem feuerbeständigen Alkali (bei kohlenstoffsaurem Ammoniak findet ein anderes Verhältniß statt) verbunden war und zugleich so viel Wasser chemisch auf, daß eine Verbindung von kohlenstoffsaurem Zinkoryd und Zinkorydhydrat gebildet wird, in welcher sich der Sauerstoffgehalt des Hydratwassers und der der Kohlenensäure gleich ist; $\frac{1}{8}$ der Kohlenensäure wird gasförmig abgeschieden; der Proceß wird durch folgende Formel verdeutlicht:



Diese Verbindung von kohlenstoffsaurem Zinkoryd und Zinkorydhydrat entläßt beim Glühen sowohl die Kohlenensäure als auch das Hydratwasser, und

reines Zinkoryd bleibt zurück. Die Behandlung der salpetersauren Zinklösung mit metallischem Zink und Zinkoryd hat zum Zweck, die fremden Metalle durch die größere Affinität des Zinkorydes zu den Säuren abzuscheiden, was in Beziehung auf Blei und Kadmium durch die Behandlung mit schwefelsaurem Natron und Schwefelwasserstoffgas vollständig bewerkstelligt wird. Kommt diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, einer Verbindung von 1 Misch. Gew. Ammoniumoryd und $1\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Kohlensäure in Berührung, so ist das feste Produkt dasselbe, aber es wird mehr Kohlensäure in Freiheit gesetzt; denn:



Eigenschaften. Das Zinkoryd stellt ein weißes, lockeres, leichtes Pulver mit einem nur schwachen Stich ins Citronengelbe dar, verliert seine lockere Beschaffenheit selbst in der heftigsten Glühfeuer nur wenig und wird schon bei gewöhnlicher Glühhitze gelb, verliert aber diese Farbe wieder während des Erkaltes (s. Bd. 2). Es ist von 5,60 spec. Gewicht, geruch- und geschmacklos und unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Säuren, in den ätzenden Alkalien und in kohlensaurem Ammoniak. An der Luft zieht es nach und nach Kohlensäure an.

Prüfung. Das reine Zinkoryd muß die angegebenen Eigenschaften haben und sich in verdünnten Säuren ohne Brausen und vollständig auflösen; findet Aufbrausen statt, so ist Kohlensäure vorhanden, die entweder von unvollständigem Ausglühen und schlechtem Aufbewahren, oder auch von schlechtem Auswaschen des kohlen-sauren Zinkorydes herrühren kann; und löset es sich nicht vollständig in Säuren, so sind erdige Beimengungen vorhanden, die sich noch deutlicher beim Lösen des Zinkorydes in Aetzalkalilauge zu erkennen geben, worin sich Kreide, Magnesia, Gyps u. s. w. nicht lösen. Hat es einen salzigen Geschmack, so gibt sich die Anwesenheit solcher löslichen Substanzen durch Behandeln mit Wasser und die Anwendung geeigneter Reagentien, wie Chlorbarium, zu erkennen. Die Anwesenheit von Ammoniak wird durch Uebergießen mit Aetzlauge durch den stechenden Geruch erkannt. Die etwas saure salpetersaure Lösung darf durch Schwefelwasserstoff weder geschwärzt noch gefällt werden, sonst ist Blei oder Kupfer vorhanden; wird sie aber gelb gefärbt oder gefällt, so ist Kadmium vorhanden; durch Schwefelwasserstoffammoniak darf nur ein rein weißer Niederschlag gebildet werden, ist er schwärzlich, so ist, wenn Schwefelwasserstoff nicht darauf gewirkt hat, Eisen vorhanden. Die neutrale Lösung des Zinkorydes muß durch Blutlaugensalz weiß mit einem Stich ins Gelbliche gefällt werden; ist aber der Niederschlag bläulich, so ist Eisen vorhanden und bei röthlicher Färbung Kupfer. Aetzammoniak bildet in der Lösung des Zinkorydes einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak vollständig löst; bei Gegenwart von Eisen bleiben bräunliche Flocken zurück, und bei Anwesenheit von Kupfer bildet sich eine blaue Färbung.

Anwendung. Das Zinkoryd ist eins der wichtigsten Heilmittel; es wirkt innerlich krampfsstillend und wurmwidrig und äußerlich reizmildernd, gelinde adstringirend und austrocknend. Man gibt es innerlich in Pulvern

und pulveraufnehmenden Formen in den Krampfkrankheiten der Kinder, bei hitzigen Hautausschlägen und Pocken, in der Zahnungsperiode, in Hydrocephalus acutus, gegen durch freie Säure in den ersten Wegen bedingte Krämpfe, bei Herzweh und Darmschmerzen, bei allgemeinen Zuckungen und epileptischen Zufällen der Kinder, besonders bei der Wurmepilepsie, gegen Weistanz und überhaupt gegen bizarre Zufälle der in der Pubertätsperiode befindlichen Mädchen, gegen Krampfkrankheiten der Athmungswerkzeuge und gegen Bluthusten. Außerlich benützt man das Zinkoryd zur Zusammenhaltung schlecht eiternder, umschiffressender Geschwüre, veralteter Fußgeschwüre, flechtenartiger und krätziger Geschwüre, gegen entzündete, nässende, eiternde Gesichtsgeschwüre und Gesichtsausschläge, veraltete flechtenartige Hautausschläge, Vereiterungen der Brustwarzen und wundte Lippen und in der Augenheilkunde gegen feuchte Augenentzündungen, Augenlieder-Verletzungen, Entzündungen der Meibomschen Drüsen, besonders mit krätziger und scrophulöser Unterlage, chronische Augenkrätze, Hornhautflecke und Hornhautgeschwüre.

Früher waren noch zwei Zinkoryd-haltige Hüttenprodukte officinell, welche sich bilden, wenn Zinkerze geröstet oder Galmei mit Kupfer zu Messing verschmolzen werden; das sich hierbei versüchtigende Zinkoryd legt sich zum Theil an den obersten Theilen des Ofens und der Gefäße als ein weißer, feiner Ueberzug an, welches den Namen Nihilum album, Pompholix, weißes Nicht, Augennicht, führt, theils tiefer in den Ofen in festen gelblichen Stücken antrifft, die den Namen Tutia, Cadmia, Nihilum griseum, Tutia, Ofenbruch führt. Da die Bedingungen zur Erzeugung dieser Produkte, wegen der jetzt üblichen verbesserten Proceße, nicht mehr vorhanden sind, so kommen unter diesem Namen fast nur Kunstprodukte in den Handel, die mitunter keine Spur von Zink enthalten.

Das Unguentum Zinci s. de Nihilo albo s. Diapompholygos s. ophthalmicum, Zinksalbe, weiße Zinksalbe, wird nach der Pharm. hass. und hannov. aus 1 Theil Zinkblumen und 8 Theilen einfachem Cerat, nach der Pharm. boruss. aus 1 Theil Zinkblumen und 9 Theilen einfacher Salbe, nach der Pharm. slesv.-hols. aus 1 Theil Zinkblumen und 9 Theilen Wachsalsbe, nach der Pharm. saxon. aus 1 Theil Zinkblumen und 8 Theilen einfacher Salbe, nach der Pharm. badens. aus 1 Theil Zinkblumen und 8 Theilen Wachsalsbe, und nach der Pharm. univ. aus 1 Theil Zinkblumen und 8 Theilen gewaschenem Schweinefett zusammengesetzt. Das Unguentum Nihili ad oculos der Pharm. würt. wird aus einer Unze präparirter Tutia, ebensoviel Augennicht, einer halben Unzen präparirten rothen Corallen, ebensoviel präparirter Perlmutter, einer Drachme zerriebnem Kampfer und zwölf Unzen gewaschenem Schweinefett zusammengesetzt. Diese Salben müssen weiß und ganz glanzartig, auch nicht ranzig sein; die letztere hat wegen der Tutia ein minder weißes Ansehen.

Stibium oxydatum.

Oxydum Stibii s. Antimonii s. stibicum, Stibium oxydatum griseum s. luteo-album, Stibium s. Antimonium oxydatum purum, Calx, Flores s. Nix Antimonii, Spießglanzoryd, reines Spießglanz-

oder Antimonorydul, Spießglanzblume, Spießglanz oder Antimonfalk. Pharm. boruss., hannov., badens. et univ.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Das Spießglanzoryd findet sich in der Natur rein als Antimonblüthe und verbunden mit Schwefelantimon als Rothspießglanzery; es bildet sich beim Glühen von metallischem oder Schwefel-Antimon an der Luft, wo es als weißer Nebel aufsteigt, der sich an kalten Gegenständen als ein lockeres Pulver oder in glänzenden Nadeln verdichtet, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die beiden genannten Körper, beim Vermischen des Antimonchlorürs mit Wasser und beim Glühen der antimonigen Säure oder der Antimonsäure mit metallischem oder Schwefel-Antimon. Im unreinen Zustand scheint Ped. Dioscorides das Spießglanzoryd schon im ersten Jahrhundert nach Christi Geburt gekannt zu haben, doch sprechen erst Aetius im sechsten und Geber im achten Jahrhundert bestimmt davon; Basilius Valentinus lehrte zwei spießglanzorydhaltige Präparate, das Vitrum Antimonii und den Crocus Metallorum darstellen, doch erst 1802 wurden von Proust Methoden der Darstellung von reinem Spießglanzoryd und später eine andere von Bucholz angegeben.

Darstellung. Die Pharm. hannov. hat die erste Proust'sche Vorschrift aufgenommen. Sie besteht darin, daß man die salzsaure Spießglanzflüssigkeit (Liquor Stibii muriatici) in einem Glascolben mit der 16fachen Menge oder so viel heißer, destillirtem Wasser vermischt, als zur Fällung nothwendig ist, den gebildeten Niederschlag sogleich durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, gut auswäscht und in gelinder Wärme trocknet; 8 Theile von diesem trocknen Niederschlag werden in einem Glascolben mit einer Auflösung von 1 Theil reinem kohlensauren Kali (oder 2 Theilen krystallisirtem, kohlensaurem Natron) in 6 (oder 8 — 12) Theilen reinem Wasser einige Stunden lang digerirt, wobei das verdunstete Wasser immer wieder ersetzt wird; nach der Abkühlung wird die helle Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis diesem keine alkalische Reaction mehr mitgetheilt wird oder es auf salpetersaures Silberoryd wirkt, worauf er getrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Das zweite Proust'sche Verfahren, welches jedoch von keiner der angegebenen Pharmacopöen aufgenommen worden ist, besteht darin, daß man 4 Theile Antimonium diaphoreticum ablutum, welches durch Behandeln mit Schwefelsäure von allem Kali befreit worden ist, mit 3 Theilen chemisch reinem Antimon innigst vermengt, das Gemenge in einem hessischen Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt, ihn nach und nach erwärmt und hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt, wobei die Masse bald in Fluß kommt und hierin unter öfterem Umrühren mit einem Thonpfeisenrohr $\frac{1}{4}$ Stunde gelassen wird. Man läßt dann den Tiegel erkalten, trennt den Inhalt desselben von dem am Boden sitzenden überschüssigen, metallischen Antimon und zerreibt den oberen schlackigen Theil zum feinsten Pulver. — Das Bucholz'sche Verfahren besteht im Wesentlichen darin, daß reines metallisches Antimon mit Salpetersäure oxydirt und das sich ausscheidende weißliche Dryd durch kohlensaures Natron von der Säure befreit wird. Nach der Pharm. boruss. werden 4 Theile höchst feinpulverisirtes käufliches Spießglanzmetall mit 8 Theilen Salpetersäure und 32 Theilen Wasser, nach der Pharm. univ. 8 Theile Spießglanzkönig mit 9 Theilen

concentrirter Salpetersäure und 60 Theilen Wasser in einem Glascolben bei +60 bis 70° C. unter öfterem Umschütteln so lange in Digestion gestellt, bis alles Metall in eine weiße pulverige Masse verwandelt ist, welche erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mit einer Auflösung von $\frac{1}{2}$ oder 1 Theil kohlensaurem Natron in der hinreichenden Menge Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, dann wieder mit Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet wird.

Nach der Pharm. badens. soll man zu einer in einer Porcellanschale zum Kochen gebrachten Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 4 Theilen destillirtem Wasser in kleinen Portionen so lange höchst fein gepulvertes, gereinigtes Antimon setzen, als sich noch salpetrige Säure entwickelt und das Metall in ein weißes Pulver verwandelt, die dabei dicklich gewordene Masse mit der hinreichenden Menge Wasser verdünnen, das etwa vorhandene überschüssige Antimon durch Zusatz einer neuen Menge Salpetersäure und Erhitzung vollständig oxydiren, die Flüssigkeit abgießen, den Bodensatz mit Wasser abwaschen, dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron (1 $\frac{1}{2}$ Unze auf 12 Unzen der verwendeten Säure oder der hinreichenden Menge) in Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang kochen, so daß die Flüssigkeit immer alkalisch reagirt, und den abcolirten Niederschlag gehörig mit Wasser auswaschen und trocknen.

Erklärung. Beim Vermischen der salzsauren Spießglangflüssigkeit, welche eine Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure ist, mit Wasser, wird ersteres größtentheils zerlegt, indem sich Salzsäure und Antimonoryd bildet, denn $2\text{SbCl}_3 + 3\text{HO} = 2\text{SbO}_3 + 3\text{HCl}$; ein sehr kleiner Theil Antimonchlorür fällt jedoch mit dem Dryd verbunden nieder und wird durch die Behandlung mit kohlensaurem Alkali vollständig zerlegt. — Wird Antimonium diaphoreticum ablutum, welches eine Verbindung von Antimonensäure und antimoniger Säure ist, mit metallischem Antimon zusammenschmelzen, so wird den sauren Dryden so viel Sauerstoff durch das Metall entzogen, daß sie sich, so wie ein Theil des Metalles, in basisches Dryd verwandeln. — Bei der Behandlung des Antimons mit verdünnter Salpetersäure wird jenes theils durch den Sauerstoff der Salpetersäure, theils durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt; der frei werdende Wasserstoff verbindet sich aber sogleich mit freiverdendem Stickstoff zu Ammoniak und dieses mit der noch unzerlegten Salpetersäure und Wasser zu salpetersaurem Ammoniak, während sich ein sehr kleiner Theil Salpetersäure mit dem gebildeten Dryd zu einem basischen Dryd verbindet, welches durch die nachherige Behandlung mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt wird.

Eigenschaften. Das auf nassem Wege dargestellte Antimonoryd stellt ein weißes, häufiger ein graulich- oder gelblichweißes Pulver dar, welches beim Erhitzen gelb wird, leicht in schwacher Rothglühitze schmilzt und beim Erkalten zu einer grauweißen, strahlig krystallinischen, seidenglänzenden Masse erstarrt, sich in höherer Temperatur in weißen, geruchlosen Nebeln verflüchtigt, die sich an kälteren Gegenständen zu weißen, glänzenden, nadel förmigen Krystallen verdichten, beim Erhitzen an der Luft in antimonige Säure verwandelt wird, geruch- und geschmacklos ist, aber brechend-erregend wirkt und sich leicht in Essigsäure und Salzsäure, und bei Gegenwart von Wasser auch in Weinstein (Brechweinsteinbereitung) löst.

Prüfung. Das Antimonoryd muß in der Hitze leicht schmelzen, darf dabei keine erstickenden Nebel von Antimonchlorür ausgeben, beim

Kochen mit Säuren an diese kein Kali abgeben, muß sich vollständig in mäßig concentrirter Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit lösen, die durch Wasser weiß und durch Schwefelwasserstoff orangeroth gefällt wird, und sich überhaupt frei von allen Beimengungen zeigen, welche auf die beim Antimon angegebene Weise ermittelt werden.

Anwendung. Das Spießglanzoryd wird für sich nicht als Arzneimittel angewendet; in der Pharmacie wird es zur Darstellung einiger Antimonialpräparate und besonders zur Darstellung des Brechweinsteins und des Antimonchlorürs verwendet.

Plumbum oxydatum.

Oxydum Plumbi s. plumbicum, Plumbum oxydatum citrinum s. semivitrum, Lithargyrium, Lithargyrius, Lithargyrum; Bleioryd, gelbes oder halbverglastes Bleioryd, Bleifalk, Massicot, Glätte. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Allgemeines. Das Bleioryd findet sich in der Natur nur mit Säuren verbunden (s. Plumbum) und bildet sich beim Erhitzen des Bleis an der Luft, beim Glühen des salpetersauren oder kohlen-sauren Bleiorydes u. s. w. Im unreinen Zustand, als Glätte, kannte man es schon in den älteren Zeiten und Bas. Valentinus das gelbe, reine Oryd im 15. Jahrhundert. Es wird im Großen, jedoch nicht ganz, aber für alle pharmaceutischen Zwecke hinreichend rein beim Abreiben des silber- und goldhaltigen Bleis als Nebenprodukt erhalten, woher auch seine Namen Goldglätte und Silberglätte rühren.

Eigenschaften. Das nicht geschmolzene Bleioryd stellt ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches beim Reiben roth und beim Erhitzen bräunlichroth wird und den Namen Bleigelb, Cerussa citrina, führt. Das gewöhnliche Bleioryd des Handels, die Bleiglätte, stellt eine röthliche, zum Theil gelblichweiße, glänzende, schuppige, leicht zerreibliche Masse dar; das Bleioryd ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in vielen Säuren und auch etwas in Alkalien; in starker Hitze schmilzt es zu einem beim Erkalten honiggelben Glas.

Prüfung. Die im Handel vorkommende Bleiglätte hat immer Beimengungen von Eisen- und Kupferoryd, zuweilen etwas Silber und fast immer mehr oder weniger Kieselerde, welche, wenn sie nicht in zu großer Menge vorhanden sind, seiner Anwendung zur Bereitung von Bleipflastern und Salzen nichts schaden; sie werden auf die beim Blei angegebene Weise ermittelt. Da die Bleiglätte beim Liegen an der Luft nach und nach Kohlen-säure anzieht, und sollte diese für manche Zwecke schädlich sein, so kann sie vor dem Gebrauch einer gelinden Hitze ausgesetzt werden, wobei die Kohlen-säure entweicht.

Anwendung. Das Bleioryd wirkt austrocknend, blutstillend und innerlich giftig, wird jedoch für sich nicht als Heilmittel benutzt, sondern dient zur Darstellung der Bleipflaster und verschiedener Bleisalze. Ueber Vergiftungen mit diesem Körper s. Blei.

Hydrargyrum oxydulatum.

Oxydum hydrargyrosum, Oxydulum Hydrargyri, Mercurius solubilis Pharm. suec. Quecksilberorydul. Pharm. austriac. et univ.

Geschichte. Das Quecksilberorydul wird zwar häufig, aber selten rein als Arzneimittel verordnet. Saunder lehrte zuerst die Darstellung eines Präparates, welches durch mehrstündiges Zusammenreiben von 1 Theil Quecksilberchlorür und 2 Theilen kohlensaurem Ammoniak mit wenig Wasser, Waschen und Trocknen bereitet, als aus Quecksilberorydul, Quecksilberchlorür und Chlorammonium bestehend betrachtet und Mercurius praecipitatus s. cinereus Saunderi genannt wurde. Später wurde diese Methode der Darstellung dahin verbessert, daß man frisch bereiteten Calomel mit der vierfachen Gewichtsmenge Aegammoniak mehrere Stunden lang schüttelnd in Bewegung erhielt, wobei sich aber neben Quecksilberorydul auch Amid bildet, welches in die Verbindung eingeht. Black gab ebenfalls eine Vorschrift zu einem ähnlichen Präparat, welches durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberorydul mit kohlensaurem Ammoniak erhalten, und Mercurius cinereus Blackii genannt wurde. Keines dieser Präparate ist jedoch noch officinell, sondern nur noch das von Moscati eingeführte, welches durch Behandlung von Calomel mit Aeglauge dargestellt und Mercurius cinereus s. praecipitatus s. solubilis Moscati genannt wird, und nach Fr. Döbereiner reines Quecksilberorydul ist. Gewöhnlich wird der von Hahnemann eingeführte Mercurius solubilis Hahnemanni von den Pharmacopöen als Hydrargyrum oxydulatum aufgeführt.

Darstellung. Die ursprünglich von Moscati eingeführte Methode der Darstellung des Quecksilberoryduls besteht darin, daß man 1 Theil höchst feingeriebenen Calomel mit einer Auflösung von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theilen Aegkali in Wasser auf einmal übergießt und hiermit mehrere Stunden lang ununterbrochen zusammenreibt, worauf die Masse gehörig mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand an einem dunklen Orte und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Die Pharm. austriac. schreibt hierzu 2 Theile Calomel, 6 Theile reine Aeglauge und 12 Theile Wasser vor, die schwedische Pharmacopöe von 1817 bestimmt nur einen Ueberschuß von Kalilauge, wie er auch in den beiden obigen Vorschriften statt findet und nach der Pharm. Edingb. von 1830 soll $\frac{1}{2}$ Unze Calomel mit 5 Pfund Kalkwasser gekocht werden.

Erklärung. Kommt Calomel, eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Quecksilber und Chlor, mit Kali zusammen, so tritt der Sauerstoff von diesem an das Quecksilber zu Quecksilberorydul, welches in Wasser unlöslich ist, und das Chlor an das Kalium zu Chlorkalium, welches sich in dem Wasser löst, denn: $\text{HgCl} + \text{KO} = \text{HgO} + \text{KCl}$. Der Ueberschuß von Kali verhindert nach Donovan's Beobachtung das Zerfallen eines Theils des gebildeten Quecksilberoryduls in Quecksilber und Quecksilberoryd.

Eigenschaften. Das reine Quecksilberorydul stellt ein schweres, grau- oder vielmehr olivenschwarzes Pulver dar, welches geruch- und geschmacklos ist, sich nicht in Wasser löst und leicht zerfällt wird, indem es

schon am Sonnenlicht oder bei der Temperatur des kochenden Wassers in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt.

Prüfung. Das Quecksilberoxydul muß die angegebene Farbe haben, in der Hitze sich vollständig verflüchtigen und in Salpetersäure ohne Brausen lösen. Die salpetersaure Lösung muß durch Kochsalzlösung vollständig gefällt werden; wird hingegen die abfiltrirte Flüssigkeit durch Negfali noch gelb gefärbt oder gefällt, so war Quecksilberoxyd vorhanden.

Anwendung. Das reine Quecksilberoxydul wird für sich sehr selten angewendet, häufiger das Hahnemann'sche Präparat (vergleiche dieses) und mehrere Drydul-*Salze*.

Hydrargyrum oxydatum.

Oxydum hydrargyricum s. Hydrargyri, Deutoxydum s. Peroxydum Hydrargyri, Oxydum Hydrargyri rubrum s. nitratum, Hydrargyrum oxydatum s. calcinatum rubrum, Hydrargyrum nitratum rubrum, Mercurius praecipitatus s. corrossivus ruber, Panacea Mercurii rubra, Pulvis Johannis de Vigo s. Principis; Quecksilberoxyd, rothes Quecksilberoxyd, rothes Quecksilberpräcipitat, rother Präcipitat oder Quecksilberfalk, rothcalcinirtes Quecksilber. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Bildung und Geschichte. Das Quecksilberoxyd bildet sich beim Erhitzen des Quecksilbers an der Luft bis zum Siedepunkt desselben, und beim Erhitzen desselben mit überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure. Es ist unbekannt, auf welche Weise und von wem das Quecksilberoxyd entdeckt worden ist, jedoch war es schon im 8. Jahrhundert bekannt. Raymond Lull beschrieb schon im 13. Jahrhundert seine Bereitung durch Zerlegung des salpetersauren Quecksilbers, und im 17. Jahrhundert führte Boyle seine Darstellung durch bloßes Erhitzen des Quecksilbers an. Das Verfahren seiner Darstellung aus dem Quecksilbersalpetere, als das raschere, wurde 1799 von van Mons verbessert, indem er die dabei freierwerdende und sonst verloregehende Salpetersäure zur Drydation einer größeren Menge Quecksilbers benutzte, welche Erfahrung von Fischer bestätigt wurde. Brugnatelli ermittelte endlich noch ein drittes Verfahren, welches aber nicht sehr ökonomisch ist, wenn schon dabei ein Präparat erhalten wird, welches in medicinischer Beziehung den übrigen vorzuziehen wäre.

Darstellung. Früher wurde das Quecksilberoxyd für medicinische und pharmaceutische Zwecke auf die Weise dargestellt, daß man in eine langhalsige mit flachem Boden versehene Phiole einige Linien hoch Quecksilber gab und den Hals der Phiole entweder zu einer engen Röhre auszog oder denselben durch eine aufgesetzte Barometerröhre verlängerte. Mehrere so beschickte und vorgerichtete Phiolen wurden in einem Sandbad Tag und Nacht so stark und so lange erhitzt, daß das Quecksilber fortwährend in gelindem Sieden befindlich war und bis es sich vollständig durch den langsam zutretenden Sauerstoff der atmosphärischen Luft in ein dunkelrubinrothes Pulver verwandelt hatte, welches als Mercurius praecipitatus per se bekannt war. Diese Darstellungsweise ist aber eine sehr langwierige und erfordert ein mehrere Monate hindurch dauerndes fortwährendes Erhitzen des Quecksilbers; sie ist auch in keiner der oben angegeb-

nen Pharmacopöen aufgenommen worden. — Die alte von Lull zuerst beschriebene Methode der Darstellung des Quecksilberoxydes ist noch von der Pharm. würt. und austriac. im Wesentlichen aufgenommen worden. Es soll nämlich reines Quecksilber in der hinreichenden Menge reiner, verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung aus einer Glasretorte im Sandbad bis zur Trocne abdestillirt, der trocne Inhalt aber dann bei nach und nach verstärktem Feuer so lange erhitzt werden, bis es eine vollkommene rothe Farbe angenommen hat; der pulverige Rückstand wird nach der Pharm. würt., wenn er keine schöne rothe Farbe hat, in einer offenen Schale nochmals erhitzt und nach der Pharm. austriac., nachdem er zum feinsten Pulver zerrieben worden ist, mit kochendem, destillirtem Wasser vollkommen ausgewaschen. — Die übrigen oben angeführten Pharmacopöen, mit Ausnahme der hannöver'schen, welche das im Handel vorkommende Quecksilberoxyd durch Kochen mit $\frac{1}{2}$ kohlen saurem Natron und der hinreichenden Menge destillirtem Wasser zu reinigen vorschreibt, und der sächsischen, welche es nur als chemische Droge auführt, haben die Van Mons-Fischer'sche Methode aufgenommen, nach welcher auf folgende Art verfahren wird. Eine beliebige Menge reines Quecksilber wird in einem Kolben mit so viel Salpetersäure in der Siedhize behandelt, als zur Lösung des ersteren erforderlich ist; man gibt die Salpetersäure nur in kleinen Portionen zu dem Quecksilber, damit die Einwirkung nicht zu stürmisch wird (ist die Lösung des Quecksilbers bewerkstelligt, so wird nach der Pharm. hadens. eine kleine Portion der Lösung durch Salzsäure auf Drydulsalz geprüft, und entsteht dadurch eine weiße Trübung oder Fällung, so wird die Flüssigkeit noch so lange mit Salpetersäure behandelt, bis diese Erscheinung bei Zusatz von Salzsäure nicht mehr eintritt). Die Lösung, zu welcher auf 1 Theil Quecksilber gewöhnlich nur 2 Theile Salpetersäure von 1,20 — 1,25 erforderlich sind, wird dann in einer Porcellanschale oder einem anderen, dichten und gläsernen, irdenen Gefäße bis zur Trocne verdunstet und der salzige Rückstand mittels eines porcellanen oder gläsernen Püttles mit so viel metallischem Quecksilber, als zur Lösung verwendet worden war, bis zum Verschwinden desselben zusammengerieben, wobei man das Gemenge nöthigen Falles von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser befeuchtet. Ist die Vermengung vollständig, so wird die Masse bei gelinder Wärme ausgetrocknet, in eine geräumige, bis zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllt werdende Glasretorte, nach einigen Angaben aber in einen Tiegel oder einer Schale gebracht, jene mit einer Vorlage versehen und hierauf anfangs vorsichtig mäßig durchwärmt und dann einer schnell steigenden Hitze ausgesetzt. Je nach der Menge der in Arbeit genommenen Salzmasse zeigen sich nach einigen Minuten oder im Verlauf einer halben bis einer ganzen Stunde rothe Dämpfe von salperriger Säure und Sauerstoffgas, wobei die Masse eine weißgraue Farbe annimmt, die bald ins Dunkelbraunrothe übergeht. Ist der richtige Punkt der Erhizung getroffen und diese gehörig lang fortgesetzt worden, bis keine farbigen Dämpfe mehr auftreten, sondern reines Sauerstoffgas, erkennbar an seiner Eigenschaft, einen glimmenden Holzpahn zur Entzündung zu bringen, entwickelt wird, so findet sich am Boden der Retorte das Quecksilberoxyd, welches heiß dunkelbraunroth, beim Erkalten aber lichtroth und als ein feines Pulver erscheint. Hat dieses nach dem Erkalten noch nicht die gehörige feurige Röthe, so wird es nochmals in derselben Retorte kurze Zeit, aber rasch

und bis zur Entwicklung von Sauerstoffgas erhitzt. — In dem Retortenhals und an den Wänden der Vorlage bildet sich während dieses Prozesses ein oft sehr verschieden gefärbter Sublimat von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit überschüssigem Dryd, welchem zuweilen etwas metallisches Quecksilber beigemischt ist, weshalb es auch grau gefärbt erscheinen kann; auch kann er Quecksilberchlorid enthalten, wenn die zur Lösung verwendete Salpetersäure salzsäurehaltig war; er wird durch Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. auf Dryd benützt. In der Vorlage befindet sich eine gelbliche, bisweilen auch bläulich gefärbte Flüssigkeit, welche salpetrige Salpetersäure ist, etwas salpetersaures Quecksilberoxyd und die übrigen flüchtigen Stoffe enthält und zur Lösung neuer Quantitäten Quecksilbers benützt werden kann. — Das erhaltene Quecksilberoxyd wird zum feinsten Pulver zerrieben und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. — Eine beliebte Form des Quecksilberoxydes ist die schuppig-krySTALLINISCHE, wie sie sich an dem in Holland fabrikmäßig bereiteten zeigt. Man erreicht diese Form nach Berzelius, wenn man das trockne, krySTALLISIRTE salpetersaure Quecksilberoxyd in einen Tiegel bringt, der zwischen zuvor angebrannten Kohlen so gestellt wird, daß der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer der verbrennenden Kohlen bedingt; je langsamer nun die Erhitzung statt findet, um so schöner wird das Präparat, besonders wenn man darauf sieht, daß die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht bis zur Zersetzung des Drydes gesteigert wird.

Nach Brugnatelli erhält man höchst fein zertheiltes Quecksilberoxyd, wenn man höchst feingeriebenes salpetersaures Quecksilberoxyd mit 5 Theilen kochendem Regenwasser übergießt, wobei sich eine weiße, unauflöslliche Substanz abscheidet, welche noch so oft mit der 12- bis 20fachen Menge kochendem Wasser übergossen wird, bis die gleich beim ersten Aufgießen sich zeigende Scharlachfarbe höchst intensiv geworden ist und das Wasser nichts mehr löst; das gebildete Dryd wird dann auf Fließpapier gebracht und an einem mäßig warmen, dunklen Orte getrocknet und, wie überhaupt jedes Quecksilberoxyd, in einem undurchsichtigen Gefäße aufbewahrt. — Die wässerigen Flüssigkeiten enthalten saures salpetersaures Quecksilberoxyd und können durch Behandlung mit Quecksilber und Verdampfen auf salpetersaures Quecksilberoxydul und den daraus zu verfertigenden Präparaten benützt werden.

Erklärung. Das Quecksilber macht den Uebergang von den unedlen zu den edlen Metallen, denn wird es bis zum Sieden erhitzt, so wird es positiv elektrisch und entzieht der es umgebenden atmosphärischen Luft den Sauerstoff; die Verlängerung der Röhren der Phiolen hat zum Zweck, daß sich das beim Sieden ohne Drydation verflüchtigende Quecksilber in ihnen verdichten und wieder zurückfallen kann. — Wird das Quecksilber mit Salpetersäure in der Siedhitze behandelt, so nimmt es aus dieser so viel Sauerstoff auf, als zur Bildung von Dryd nöthig, welches sich mit einem andern Theil Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxyd verbindet; wird dieses einer höheren Temperatur ausgesetzt, so zerfällt die Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas und reines Dryd hinterbleibt; wird hingegen das salpetersaure Quecksilberoxyd mit Quecksilber zusammengerieben, so theilt sich der Sauerstoff des Drydes und es wird salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet, welches in höherer Temperatur ebenfalls die Salpetersäure entläßt, diese aber einen Theil des

Sauerstoffes an das Quecksilberoxydul abgibt und es wiederum in Quecksilberoxyd verwandelt. — Wird neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul mit kochendem Wasser behandelt, so wird ersteres in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz verwandelt, welches letztere durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Wasser vollständig zersetzt wird, indem das Wasser immer saures Salz löst und zuletzt reines Dryd hinterbleibt.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxyd stellt entweder ein gelbrothes und glanzloses Pulver oder eine scharlachrothe, glänzende, schuppig-kristallinische Masse dar, welche durch Zerreiben ebenfalls gelbroth und glanzlos wird; es hat ein spec. Gewicht von 11,074, wird beim Erhitzen dunkelroth oder fast schwarz, beim Erkalten wieder hellroth und zerfällt in noch höherer Temperatur in Quecksilber und Sauerstoffgas, was auch, aber nur höchst langsam, das Licht bewirkt, weshalb es in gegen den Einfluß der Lichtstrahlen geschützten Gefäßen und Orten aufbewahrt werden muß. Es ist geschmacklos, erregt aber, wenn es einige Zeit auf der Zunge erhalten wird, einen eigenthümlichen, herben, widerlich metallischen Geschmack; es löst sich auch etwas in Wasser, was man früher einem Rückhalt von salpetersaurem Quecksilberoxyd zuschrieb; Marchand und Otto haben aber dargethan, daß jedes Quecksilberoxyd, es möge auf die eine oder die andere Art dargestellt und vollkommen frei von jenem Salz sein, in Wasser löslich sei.

Prüfung. Da das Quecksilberoxyd gewöhnlich aus Fabriken bezogen und es im Handel mitunter verfälscht wird, so muß es für den medicinischen Gebrauch einer strengen Prüfung unterworfen werden. Eine bloße Berunreinigung, die aber auch nicht statt finden darf, ist die mit noch unzersetztem Quecksilbersalz, welches man daran erkennt, daß eine Probe in einer kleinen Retorte oder einer Glasröhre erhitzt, salpetrige Säure ausgibt. Die Verfälschungen, die vorgekommen sind, bestehen in rothem Bleioxyd, Ziegelmehl, Eisenoxyd und anderen feuerbeständigen Körpern, geben sich also leicht dadurch kund, daß man das Präparat in einer Röhre stark erhitzt, wo es vollkommen in Sauerstoffgas und Quecksilber zerfallen muß; bleibt nach längerem Erhitzen ein unveränderlicher Rückstand, so ist das Präparat zu verwerfen. Verfälschung mit Zinnober, wie sie von Einigen beobachtet worden ist, giebt sich durch den violettrothen, auf dem Strich rothen Sublimat beim Erhitzen in einer Glasröhre zu erkennen. Das schuppig-kristallinische Präparat des Handels soll nach Winkler nicht selten Salpeter enthalten, der durch Behandeln mit Wasser ausgezogen und erkannt werden kann. Uebrigens muß sich das Dryd leicht und ohne Brausen in Salzsäure oder Salpetersäure lösen und die Lösung sich wie reines Quecksilberoxydsalz verhalten.

Anwendung. Das rothe Quecksilberoxyd wirkt giftig und stimmt in seinen ägenden Eigenschaften mit dem Sublimat überein; es wird in sehr kleinen Gaben innerlich, ausschließlich gegen tief eingewurzelte, sich auf die fibrösen Häute, das Knochensystem reflectirende und darin krankhafte Veränderungen hervorbringende syphilitische Affectionen angewendet; häufiger ist sein äußerlicher Gebrauch, indem man es als Aegmittel gegen schmerzliche, sehr hartnäckige, mit kallösen Rändern versehene, umschriebene Chanker, Feigwarzen, syphilitischen Knochenfraß und der Wunde des Bisses toller Hunde, gegen phagedänische Geschwürformen und als Salbe gegen verschiedene Augenkrankheiten benützt.

Quecksilberhaltige Heilmittel sind:

Aqua phagedaenica, Aqua muriatico-mercurialis rubra, Hydrochloras Calcis solutus Hydrate Deutoxydi Hydrargyri mixtus, Liquor Muriatis Deutoxydi hydrargyro-calcarei, Solutio Muriatis Calcis hydrargyrata, Aqua aurea, Lotio flava s. lutea Hydrargyri; Phages dänisches Wasser, Altschadenwasser. Pharm. würt., hass., boruss., hannov., slesv.-hols., saxon. et univ.

Dieses nur zum Umschlag dienende Wasser wird aus 24 Gran Sublimat und 16 Unzen Kalkwasser bereitet, wobei sich durch Einwirkung des Kalkes auf den Sublimat (Quecksilberchlorid) Chlorcalcium und Quecksilberoxydhydrat bildet, welches sich als orangegelbes Pulver abscheidet und beim jedesmaligen Gebrauch aufgeschüttelt werden muß. Es enthält nach der obigen Vorschrift immer etwas freien Kalk und muß daher in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Unguentum Hydrargyri oxydati, Unguentum Hydrargyri rubrum s. Oxydi Hydrargyri s. hydrargyrici, Unguentum mercuriale s. Mercurii rubrum, Unguentum cathaereticum s. corrodens s. ophthalmicum rubrum, Balsamum ophthalmicum rubrum s. de Yvio s. St. Yvii s. Yvianum, Balsamum mercuriale, Pomatum de Praecipito rubro s. ophthalmicum. Rothe Quecksilber- oder Mercurialsalbe, rothe Augensalbe, rother Augenbalsam, St. Yves Augenbalsam. Pharm. würt., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., saxon., badens. et univ.

Für dieses Mittel bestehen sehr verschiedene Vorschriften; für den Yves'schen Augenbalsam schreibt die Pharm. würt. vor: 3 Unzen frische, nicht gesalzene Butter mit $\frac{1}{2}$ Unze weißem Wachs zusammenzuschmelzen und nach dem Erkalten $2\frac{1}{2}$ Drachmen rothen Präcipitat, 2 Drachmen Zinkblumen und 2 Scrupel mit Eieröl abgeriebenen Campher innigst zuzumischen, eine Vorschrift, welche auch von der Pharm. hass. und univ. eingeführt worden ist; die der Pharm. badens. weicht hiervon etwas ab, indem sie $\frac{1}{5}$ weniger Präcipitat und gar keinen Campher verordnet. Nach der Pharm. saxon. werden 280 Gran gereinigtes Schweinefett mit 48 Gran weißem Wachs zusammen geschmolzen und dem erkalteten Gemische 30 Gran rothes Quecksilberoxyd, 12 Gran Zinkblumen und 10 Gran in Mandelöl gelöster Campher zugefegt. Nach der Pharm. hass., slesv.-hols. und hannov. wird $\frac{1}{2}$ Unze rothes Quecksilberoxyd mit 5 Unzen Schweinefett, nach der Pharm. boruss. aber 1 Theil mit 8 Theilen einfacher Salbe vermischt; nach der Pharm. saxon. soll auch ein Gemische von 5 Unzen Mandelöl, 3 Unzen weißem Wachs und 80 Gran rothem Quecksilberoxyd vorrätzig sein.

Aurum oxydatum.

Oxydum Auri s. auricum, Calx s. Crocus Auri, Bezoardicum metallicum; Goldoxyd, Goldlack, Goldsafran. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Goldoxyd ist schon lange bekannt und wurde schon im vorigen Jahrhundert genau von Marggraf und in neuerer Zeit von Pelletier untersucht, nach welchem es am besten auf die Weise bereitet wird, daß man 100 Theile trocknes Goldchlorid in 1000 Theilen Wasser löst, zu der Lösung 30 Theile gebrannte Magnesia gibt und hier-

mit mehrere Stunden lang bis zum Sieden erhitzt, worauf man den Niederschlag von der Flüssigkeit trennt, einige Male auswäscht und ihn an einem dunklen Orte mit 200 Theilen Salpetersäure von 1,18 specifischem Gewicht etwa eine Stunde lang digerirt; endlich vermischt man das Ganze mit vielem Wasser, bringt Alles auf ein Filter und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, welcher nachher zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt und dann auf einem Ubrglase an einem dunklen, mäßig warmen, gegen den Zutritt ammoniakalischer und brennbarer Dämpfe geschützten Orte getrocknet wird. Das erhaltene Goldoryd ist ein Hydrat und muß in einem dunklen Glase aufbewahrt werden. — Seine Bildung wird dadurch erklärt, daß das Magnium der Magnesia das Chlor des Goldchlorides anzieht, das frei werdende Gold und der Sauerstoff sich aber unter einander und zugleich mit Wasser verbinden, was durch die Formel $\text{AuCl} + 3\text{MgO} + \text{HO} = 3\text{MgCl} + (\text{AuO}_2 + \text{HO})$ ausgedrückt wird. Das Dryd löst sich nicht in Salpetersäure und kann dadurch von der überschüssigen Magnesia getrennt werden; es wird jedoch leicht am Licht zerlegt und zieht sehr begierig Ammoniak an, Knallgold bildend, weshalb es unter obigen Vorsichtsmaßregeln getrocknet und aufbewahrt werden muß. Es stellt als Hydrat eine kastanienbraune, im Bruch glasige Masse dar, welche sich nicht in Wasser und den Sauerstoffsäuren, aber in den Wasserstoffsäuren löst. Bei seiner Prüfung hat man darauf zu sehen, daß es sich vollständig in Salzsäure löst, ohne metallisches Gold oder Chlorüber zu hinterlassen, daß es in der Wärme ohne Verpuffung in metallisches Gold und Sauerstoffgas zerfällt, und daß es an Salpetersäure nichts angibt. Es wird in neuerer Zeit, mit Stärkmehl oder Zucker vermengt, gegen venerische Krankheiten angewendet.

2) Saure Dryde.

Acidum stibicum.

Materia perlata, Magisterium Antimonii diaphoretici; Antimonensäure, Kerkring's Perlmaterie. Pharm. würt. et univ.

Allgemeines. Die Antimonensäure findet sich natürlich als Antimonöcher und wurde zuerst von Berzelius rein dargestellt; sie bildet sich beim Verpuffen des Antimon's mit überschüssigem Salpeter, beim Erhitzen des salpetersauren Antimonorydes bis zur Entfernung aller Säure und beim Vermischen des Antimonsuperchlorides mit Wasser. Sie ist jetzt nur selten oder gar nicht im Gebrauch, häufiger noch in ihrer Verbindung mit Kali und antimoniger Säure als schweißtreibender Spießglanz (s. Kali stibioso-stibicum) und wird nach der Pharm. univ. auf die Weise dargestellt, daß man das Waschwasser des schweißtreibenden Spießglanzes so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, und diesen dann auswäscht und in gelinder Wärme trocknet. Es ist Antimonensäurehydrat und stellt ein zartes, weißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches Lakmus röthet.

Acidum arsenicosum.

Oxydum Arsenici album, Arsenicum album; arsenige Säure, weißes Arsenoryd, Arsenblumen, weißer oder weißes Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch. Pharm. würt., hass., boruss., sleäv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Allgemeines. Die arsenige Säure, welche schon seit dem 11. Jahrhundert bekannt ist, und in der Natur als Arsenblüthe vorkommt, bildet sich beim Erhitzen des metallischen Arsens oder arsenhaltiger Erze an der Luft und wird im Großen beim Erhitzen der letzteren, besonders der arsenhaltigen Kobalterze in Oefen, die mit langen gekrümmten Rauchfängen oder sogenannten Giftfängen versehen sind, gewonnen und durch nochmalige Sublimation in eisernen Gefäßen gereinigt.

Eigenschaften. Die arsenige Säure stellt entweder ein zartes weißes Pulver oder eine spröde, geschmolzene, glasartige und im frischen Zustand vollkommen durchsichtige Masse dar, welche mit der Zeit weiß und porcellanartig wird. Sie kann auch in zwei verschiedenen, nicht aufeinander zurückzuführenden Formen, nämlich entweder in dünnen, sechsseitigen, biegsamen, perlmutterglänzenden Tafeln oder in regelmäßige Oktaedern und Tetraedern krystallisiren; specifisches Gewicht = 3,69 bis 3,73 nach Guiburt. Die arsenige Säure hat einen schwach süßlichen Geschmack, reagirt schwach sauer und löst sich nicht sehr leicht in Wasser; sie schmilzt in verschlossenen Gefäßen bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen geht, zu einer durchsichtigen Masse, verflüchtigt sich in weißen, geruchlosen Nebeln und entwickelt erst in Berührung mit Kohle die bekannten knoblauchartig riechenden Dämpfe. Aus diesen Eigenschaften lassen sich auch leicht die Verfälschungen, die mitunter mit der im Handel vorkommenden arsenigen Säure als Pulver oder sogenanntes Giftmehl vorgenommen werden, erkennen, indem diese, wie z. B. Gyps, Schwerspath u. s. w. als feuerbeständige Körper beim Erhitzen zurückbleiben. Salva Coho

Anwendung. Die arsenige Säure wird allgemein als eins der heftigsten Gifte gehalten, ist jedoch in sehr kleinen Gaben von mehreren Aerzten bei verschiedenen Krankheiten mit Erfolg angewendet worden und zwar insbesondere und hier über die China geschätzt, bei äußerst hartnäckigen, mit einem hohen Grad von Schwäche in den Unterleibsorganen verbundenen und mit dem Quartantypus auftretenden Wechselstiefern, ferner gegen hartnäckige Nervenkrankheiten, eingewurzelte Vegetationskrankheiten und veraltete scrophulöse, rhachitische, syphilitische, krebshafte Verderbtheit der Säfte; äußerlich wendet man sie als ausgezeichnetes Heilmittel gegen Hautkrebs, ferner gegen phagedänische und fressende Geschwüre und als zerstörendes Mittel gegen Afterbildungen an. Allgemeiner, jedoch wegen der Gefährlichkeit um so verwerflicher, ist ihre Anwendung zur Vertilgung der Ungeziefer, wie Ratten, Mäuse u. s. w.; wegen der Aehnlichkeit mit Zucker und andern, im gemeinen Leben häufig im Gebrauch kommenden Substanzen, soll sie Behufs ihrer Anwendung zur Vertilgung des Ungeziefers aus den preussischen Apotheken nur in nachstehender Form und zwar immer nur gegen obrigkeitliche Erlaubniß oder schriftliche Eingabe bekannter Männer verabreicht werden:

Nimm 8 Loth feingepulverten Arsenik,

7 " feines Weizenmehl,

1 " feinste Kohle oder Kienruß,

1 Gran Bisam mit Weingeist abgerieben.

Diese Substanzen werden innigst gemischt und in wohlverschlossenen Krügen zu zwei Loth, mit einem Todtenkopf, drei Kreuzen und dem Worte „Gift“ bezeichnet, unter Siegel aufbewahrt. Ferner wird die arsenige Säure noch angewendet als Mittel ausgestopfte Thiere gegen Insekten zu schützen, als Zuschlag bei der Smalte- und Glasbereitung, als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Waxes, als Zusatz zu den Stearinkerzen, in der Rattendruckerei und zur Darstellung verschiedener Farben.

Wirkungen. Die arsenige Säure soll in sehr kleinen Dosen nach Bogt ein behagliches Wärmegefühl im Magen erregen, die Gslust steigern und die Darmsekretion fördern; vom Darmkanal aus sollen sich diese erregenden Wirkungen auf den Gesamtorganismus verbreiten und auf diese Weise angewendet, könne sie nicht nur ohne die geringste Beeinträchtigung des individuellen Gesundheitszustandes längere Zeit fortgebraucht werden, sondern auch stärkend auf die gesammte assimilativen Funktionen und den ganzen plastischen Akt in der organischen Metamorphose wirken; bei etwas stärkerer Einverleibung bewirkt sie jedoch schon mannichfache Störungen der Digestionsfunction, Mangel an Gslust, Magenschwäche, ein leichtes Brennen im Magen, Neigung zum Brechen und wirkliches Erbrechen, Darm-schmerzen, Stuhlzwang, flüssigen Stuhl und der ängstlich aufgeregte Kranke klagt über große Trockenheit im Munde, heftigen Durst, fliegende Hitze, besonders in der Stirngegend, und große Mattigkeit; der Puls schlägt nicht zeitgemäß und auch treten schon leichtere krampfartige Zustände ein. Wird die arsenige Säure länger fortgebraucht, so stellen sich die Symptome der chronischen Arsenikvergiftung ein; die Haut wird erdfahl, trocken und schilfrig, das Gesicht bleich und aufgedunsen; ferner blaue Ringe um die Augen, Ausfallen der Haare, Dedem der Füße, heftiges Fieber mit kleinen, unordentlichen Pulsen, Darniederliegen des Verdunstungs-geschäftes und aller plastischen Funktionen, Diarrhöe mit Verstopfung wechselnd, heftige Leibschmerzen und Stuhlzwang, Respirationsbeschwerden, Brustschmerzen, quälender Durst bei verstärkter Thätigkeit der Speichelorgane, vorschreitende Körperzehrung, übelaussehende und geschwürige Hautausschläge, Schmerzen in den Gelenken, bedeutende Apathie, Stumpf-sinn, partielle Lähmungen, besonders der Unterextremitäten. Bei noch größeren Gaben stellen sich die Symptome der acuten Arsenikvergiftung ein, nämlich äußerst bleiches von Angst gefoltertes Gesicht, blaue Ringe um die Augen, blaue Lippen, Hinschwunden der Kräfte, unlösbarer Durst, heftiges Würgen, Brennen im Munde, Schlunde und Magen, ungestümes, anhaltendes Erbrechen schleimiger, gelblicher oder grünlicher, bisweilen mit Blutstreifen durchzogener oder auch ganz blutiger Stoffe, worin sich oft noch Arseniktheile befinden, mit Blut vermischte, äußerst übelriechende, mit Zwang verbundene Darmausleerungen, auf das Heftigste gesteigerte, brennende, schneidende, reißende, zusammenschnürende, bei der äußeren Berührung sich mehrende Schmerzen im Unterleib, die bezeichnetesten Zufälle einer rasch brandig werdenden Magen-Darmentzündung, meist reichliche Harnabscheidung, bisweilen jedoch heftiger Blasenzwang, Harnzwang, Harnverstopfung, Blutharnen, Anschwellung der Zeugungs-theile, anhaltende und

krampfhaftes Stenzen, sehr kleine, äußerst frequente, zuckend zusammengezogene, unregelmäßige und aussehende Pulse, äußere Kälte bei innerer verzehrender Hitze, unsägliches Angstgefühl, auf dem höchsten Punkt bis zur wahren Verbrecherangst steigend, die äußerste Verzagtheit, Schluchzen, äußerste Niederschlagung der Kräfte, Zerrüttung der Sinnesorgane, Irreden, zerrüttete, klanglose Stimme bis zur gänzlichen Sprachlosigkeit, Zuckungen, namentlich starkes Zittern und Krämpfe in den Gliedmaßen, häufige Ohnmachten und endlich unter fortschreitender Erlahmung der sinnlichen und reagirenden Funktionen der Tod. Mitunter kommen auch solche Fälle der Arsenikvergiftung vor, wo das Gift, besonders in großer Menge, bei nüchternem Magen und in flüssiger Form genommen, ungemein rasch absorbiert wird, ins Blut übertritt und durch krankhafte Mischungsveränderung in demselben und lähmende Einwirkung auf das Nervensystem tödtet, ohne eine örtliche Verletzung der Magendarmorgane veranlaßt zu haben; das auffallendste Symptom ist hier die äußerste Schwäche verbunden mit der äußersten Angst, Krampf in den Untergliedmaßen und andere Krampfszufälle, Kälte der Extremitäten, Erstarrung der sinnlichen Funktionen und Lähmungen, und der Tod schon nach einigen Stunden erfolgend. Bei noch anderen Fällen, wo entweder der Arsenik nur in geringer Menge genommen und durch reichliches Erbrechen wieder ausgeleert, oder auch bei vollem Magen genommen worden ist, treten ebenfalls die Magendarm entzündlichen Zufälle in Hintergrund oder gehen, wenn sie vorhanden, sehr rasch in das zweite oder nervöse Stadium über, in welchem sich vorzüglich die unvollkommene Lähmung der Gliedmaßen, der Schlagfluß, die epileptischen und Starr-Krämpfe und die Schlassucht bemerklich machen.

Erst in der neuesten Zeit ist das vorzüglichste und sicherste Gegengift des Arseniks von Berthold und Bunsen in dem Eisenorydhydrat entdeckt worden; dieses Mittel, welches am besten in dem noch feuchten, schlammigen Zustand (s. d. Art. Ferrum oxydatum) angewendet wird, wirkt doppelt, indem es nicht nur jede Spur der aufgelösten arsenigen Säure zu unlöslichem und unschädlichem arsenigsaurem Eisenoryd niederschlägt und die weitere Auflösung der noch etwa in dem Magen befindlichen festen arsenigen Säure verhindert, sondern auch als roborirendes und abstringirendes Mittel die Aufhäufung der in dem Magen und Darmkanale befindlichen Chylus- und Blutgefäße mindert; selbst nach stundenlanger Einwirkung der arsenigen Säure wirkt das Eisenorydhydrat noch sicher. Man hat auch vorgeschlagen, in Ermangelung des Eisenorydhydrates die Ablagerung des Löschwassers der Schmiede und Schlosser bei Vergiftungen mit arseniger Säure anzuwenden, wogegen aber Duflos und Hirsch warnen, indem nach deren Versuchen nur Eisenorydhydrat im schlammigen, frisch gefällten (d. h. nicht getrockneten) Zustand alle arsenige Säure vollkommen niederschlägt, während trocknes Eisenorydhydrat, geglühtes Eisenoryd, Eisenmoor und Eisenhammerschlag selbst nach mehrtägiger Digestion mit einer Auflösung der arsenigen Säure diese nicht vollständig niederschlagen. Ist aber die Vergiftung durch ein arsenigsaures oder arsenisaures Salz, z. B. durch arsenigsaures oder arsenisaures Kali bedingt worden, so wirkt der Eisenorydhydratbrei gar nicht; in solchen Fällen muß eine Auflösung von basisch essigsaurem Eisenoryd, der Liquor Ferri oxydati acetici, in sehr verdünntem Zustand gegeben werden. Früherhin wendete man Kohle, Kaltwasser, gerbstoffhaltige Substanzen, Schwefelwasserstoff-

wasser und Schwefelleberlösung als Gegenmittel an; sie sind aber unwirksam und letztere sogar schädlich, da der Arsenik dadurch in Schwefelarsen umgeändert, dieses aber durch einen anderen Theil der Schwefelleber wieder gelöst wird, und dieses Schwefelarsen-Schwefelkalium gewiß auch sehr nachtheilig auf den thierischen Organismus wirkt. Im Nothfall kann man viel Eiweiß mit lauwarmem Wasser verdünnt, Seifen-, Honig- und Zuckerwasser oder laue Milch trinken lassen und äußerlich Delklystiere beibringen. — Nach Entfernung der arsenigen Säure durch das Eisenorydhydrat werden gegen die Magendarmentzündung antiphlogistische Mittel angewendet.

Erkennung des Arsens *. Das Arsen nimmt unter den metallischen Giften ohne Zweifel die erste Stelle ein; besonders seine Verbindungen mit Sauerstoff und namentlich die oben abgehandelte arsenige Säure sind die gewöhnlichen Vergiftungsmittel, und Bunsen und Berthold nehmen fast $\frac{1}{10}$ der vorkommenden Vergiftung als durch Arsenik herbeigeführt an. Wir haben deshalb die pathologischen Symptome der Vergiftung mit Arsen und namentlich mit arseniger Säure oben aufgenommen, da sie beim Eintreten derselben an kranken Individuen eine Vergiftung vermuthen lassen, die aber durch chemische Untersuchungen constatirt werden muß, da jene zur Beweisführung allein unzulänglich sind, während letztere das Corpus delicti vor Augen führen kann und muß. Es ist deshalb für den Mediciner sowohl, welchem die erste Gelegenheit zur Beobachtung einer Arsenikvergiftung geboten wird, als auch für den Pharmaceuten, der in vielen Fällen aufgerufen wird, die Vermuthungen über eine stattgefundene Vergiftung durch die chemische Untersuchung zu bestätigen oder zu widerlegen, von der größten Wichtigkeit, die Mittel zur Entdeckung des Arsens zu kennen und sie gehörig anzuwenden zu können. In den meisten Fällen sind Arsenvergiftungen durch arsenige Säure, seltner durch deren Verbindungen mit Basen oder durch Arsensäure und deren Verbindungen herbeigeführt worden, jedoch muß bei der Untersuchung immer auch auf letztere Rücksicht genommen werden. Die wichtigsten Reagentien auf diese Verbindungen sind folgende:

1) Schwefelwasserstoffwasser bringt in einer Lösung der arsenigen Säure eine opalisirende gelbe Färbung hervor; überläßt man die gemischte Flüssigkeit einige Stunden der Ruhe oder erwärmt man sie etwas, so bildet sich ein flockiger gelber Niederschlag; dieser Niederschlag wird sogleich gebildet, wenn man die Lösung der arsenigen Säure mit etwas Salzsäure vermischt und ist selbst dann noch sichtbar, wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{100000}$ Arsen enthält. Dieser Niederschlag ist Schwefelarsen und zeichnet sich dadurch aus, daß er in reinem, kohlensaurem und schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak löslich ist; ihm ähnliche Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoffwasser erhalten:

- a) in Lösungen der Cadmiumsalze, welche aber schon ohne Zusatz von Salzsäure, jedoch einen dem Schwefelarsen täuschend ähnlichen Niederschlag geben, der sich jedoch nicht in reinem, kohlensaurem und schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak löst, aber in

* Die Erkennung und Ermittlung des Arsens ist ausführlich erzählt in „das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen u. s. w. von Duflos und Hirsch, Breslau 1842,“ welcher Monographie wir in Nachstehendem vorzüglich gefolgt sind.

Salzsäure löslich ist, während Schwefelarsen dadurch noch mehr abgefordert wird.

- b) in Antimonlösungen, die einen mehr orangeröthen, in reinem Ammoniak schwer löslichen, in kohlensaurem Ammoniak unlöslichen und in Schwefelwasserstoffammoniak leicht löslichen Niederschlag bilden.
- c) in Zinnorydlösungen, welche einen blaßgelben, in reinem und kohlensaurem Ammoniak unlöslichen, in schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag bilden.
- d) in Flüssigkeiten, deren Substanzen in Folge einer Wechselwirkung den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff abscheiden, wie z. B. Chlor, schwefelige Säure, Salpetersäure, Eisenoryd u. s. w., welche meist einen bläulichweißen, zuweilen aber auch schön gelben, in reinem und kohlensaurem Ammoniak unlöslichen, in schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak löslichen Niederschlag bilden.
- e) in Flüssigkeiten, welche gewisse organische Substanzen aufgelöst enthalten, die einen schmutzig blaßgelben oder auch citronengelben, in reinem, kohlensaurem und schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak löslichen Niederschlag bilden und deshalb leicht zu Täuschungen führen können.

Um ein gewisses Resultat von der Gegenwart des Arsens in solchen Flüssigkeiten, die durch Schwefelwasserstoffwasser mit den oben angegebenen Erscheinungen gefällt werden, versährt man auf nachstehende Weise. Man übergießt einen Theil des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen und wohl ausgewaschenen Niederschlages noch feucht in einem Porcellanschälchen mit der 10fachen Gewichtsmenge reiner Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gewicht, trocknet das Ganze im Sandbad bei $+80$ bis 100° C. ein, wodurch der durch organische Substanzen bedingte Niederschlag zerstört, der durch andere Substanzen hervorgebrachte Niederschlag vollkommen oxydirt wird, vermischt den Rückstand mit dem 4—6fachen schwarzem Fluß, rührt das Ganze mit wenig Wasser zu einem Teig an und streicht diesen auf einen Glasplitter, wo er mit Wasserstoffgas behandelt wird. Dieses wird aus möglichst reinem Zink und Salzsäure entwickelt und zuerst durch eine Röhre geleitet, in welcher sich mit Quecksilberchloridlösung getränkte Baumwolle befindet (durch das Quecksilberchlorid wird nämlich das möglicher Weise auftretende Arsenwasserstoffgas zerlegt); mit dieser Röhre steht zu Entwässerung des nun arsenfreien Wasserstoffgases eine Chlorcalciumröhre und mit dieser eine etwa 3 Linien weite und ungefähr 6 Zoll lange, an beiden Seiten offene und an dem äußeren Ende zu einer Spitze ausgezogenen Röhre in Verbindung, welche zur Aufnahme des mit dem Teig bestrichenen Glasplitters dient; die Entbindungsflasche des Wasserstoffgases ist mit einem langhalsigen Trichter versehen, um die zur Entwicklung des Gases nöthige Menge Salzsäure nach und nach zu gießen zu können. Ist der Apparat gehörig zusammengesetzt, so läßt man die Entwicklung des Wasserstoffgases langsam beginnen, und erwärmt dabei denjenigen Theil der letztern Röhre, in welcher sich der Teig befindet, durch umgelegten warmen Sand so lange, bis aus der Oeffnung keine Wasserdämpfe mehr ausströmen, was man durch Vorhalten einer kalten Glasplatte, woran sich die Dämpfe verdichten würden, erkennt. Tritt kein Wasserdampf mehr auf,

so entfernt man den Sand und erhitzt nun dieselbe Stelle durch die Flamme einer doppelzügigen Weingeistlampe im Anfang vorsichtig, aber schnell steigend bis zum starken Glühen, wobei, wenn der Schwefelniederschlag Arsen oder Antimon enthält, alsbald in dem kälteren Theil der Röhre ein spiegelndes, metallisch glänzendes Sublimat erscheint, aber nichts der Art auftritt, sobald der Niederschlag von Zinn, Schwefel oder einer organischen Substanz herrührt. Ist irgend ein Metallspiegel aufgetreten, so sucht man durch weitere Erhitzung die Menge desselben zu vermehren, und ist keine Vermehrung mehr zu beobachten, so sucht man sich durch folgende Versuche zu überzeugen, ob der Anflug aus Arsen oder aus Antimon besteht:

- a) Arsen läßt sich in der Röhre durch die Flamme einer Weingeistlampe leicht hin und her sublimiren, während Antimon minder flüchtig ist;
- b) der aus der stark erhitzten Röhre steigende Dampf des Arsens hat den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch, der dem des Antimons fehlt;
- c) Arsen und Antimon werden zwar beim Erhitzen an der Luft beide oxydirt, aber letzteres bildet dabei kein in Wasser lösliches Dryd, während Arsen dabei in arsenige Säure verwandelt wird; um auf diese Weise die Gewißheit zu erhalten, ob man Arsen oder Antimon vor sich hat, schneidet man den Theil der Röhre, in welchem sich der Metallspiegel befindet, mit einer scharfkantigen Feile ab und schiebt dieses Stück in die Mitte einer anderen, etwa 6 Zoll langen, an beiden Seiten offenen Röhre, welche nur so weit ist, daß jenes hineinpaßt; man hält die Röhre möglichst aufsteigend und erhitzt sie von unten mittels der Flamme einer doppelzügigen Weingeistlampe bis zu der Stelle, wo sich der Metallspiegel befindet, wobei sich durch den erhitzten Luftstrom das Metall oxydirt und als Dryd an dem oberen Theile der Röhre abgelagert; dieser Theil der Röhre wird dann abgeschnitten, mit reinem Wasser in einer Probirröhre digerirt und die filtrirte Flüssigkeit, welche nun, wenn Arsen vorhanden war, eine Lösung von reiner arseniger Säure ist, muß mit Schwefelwasserstoffwasser die oben angegebenen Erscheinungen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak einen zeisiggrünen Niederschlag geben, während, wenn Antimon vorhanden war, keine dieser Erscheinungen eintritt, indem das gebildete Antimonoxyd unlöslich in Wasser ist.

Wird durch Schwefelwasserstoffwasser ein dunkler Niederschlag in Flüssigkeiten hervorgebracht, in denen man Arsen vermuthen muß, so ist die Färbung noch kein Zeichen der Abwesenheit des Arsens, indem die eigenthümliche Farbe des Schwefelarsens durch die Gegenwart der dunkelfarbigten Verbindungen des Schwefels mit Kupfer, Blei u. s. w. maskirt sein kann. Man behandelt dann den entstandenen Niederschlag wie oben mit Salpetersäure, dunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf, entfernt das etwa Unlösliche, wie z. B. bei Gegenwart von Blei das gebildete schwefelsaure Bleioxyd durch Filtriren, versetzt die Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak, setzt zu derselben, ohne den etwa entstandenen Niederschlag zu entfernen, ein gleiches Volumen schwefelwasserstoffsaures Ammoniak und digerirt hiermit in einem verschlossenen Gefäße unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang, filtrirt dann die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser aus, vermischt die vereinigte Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, läßt die Mischung in einem lose bedeckten Glase 24 Stunden hindurch in

der Wärme stehen und sammelt den sich abscheidenden Niederschlag auf dem Filter, worauf er, wie oben angegeben worden ist, mit schwarzem Fluß, Wasserstoffgas u. s. w. behandelt wird, um sich von dem Dasein des Arsens zu überzeugen.

Die in Wasser löslichen arsenigsauren Salze werden weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gefällt oder gefärbt; setzt man aber nachher starke Mineralsäuren zu, so scheidet sich ebenfalls Schwefelarsen ab. Ist die arsenige Säure hingegen mit einem basischen Dryd zu einem im Wasser unlöslichen Salze verbunden, und ist dieses Dryd nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar, so kocht man die Verbindung der arsenigen Säure einige Zeit mit Salzsäure von 1,08 spec. Gewicht und prüft dann dieselbe Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, wo bei Gegenwart des Arsens augenblicklich Schwefelarsen niedersinkt; ist die arsenige Säure aber mit einem Metalloryd verbunden, das durch Schwefelwasserstoffgas ebenfalls gefällt wird, so wird die salzsaure Flüssigkeit, wie eben angegeben, mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelwasserstoffammoniak digerirt und die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren mit Säure vermischt, der dadurch gebildete Niederschlag aber wieder durch Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit eingedampft und mit schwarzem Fluß, Wasserstoffgas u. s. w. behandelt. Auf dieselbe Weise können auch arsenverdächtige Farbmaterialien, selbst wenn sie schon auf Papier, Holzwaaren, Gewebe u. s. w. aufgetragen sind, und überhaupt alle Gegenstände, welche beim Verbrennen einen knoblauchartigen Geruch verbreiten, durch Kochen mit Salzsäure, Sättigen mit Azammontak, Digeriren mit Schwefelwasserstoffammoniak, Versetzen der filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure und Behandeln der eingetrockneten Masse mit schwarzem Fluß und Wasserstoffgas in der Wärme auf Arsen untersucht werden.

Mitrochemisch kann man die arsenige Säure wenigstens wahrscheinlich nachweisen und darauf den Grund zur weiteren Untersuchung bauen, wenn man in eine Lösung der arsenigen Säure einen Streifen weißes Papier taucht und dann diesen in eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas, wie sie sich z. B. über in verschlossenen Gefäßen aufbewahrtem, möglichst gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser vorfindet; nach einigen Secunden nimmt man eine deutlich gelbe Färbung des Theiles des Papiers wahr, welcher in die Lösung der arsenigen Säure eingetaucht worden war; bringt man dann das Papier in eine Atmosphäre von Ammoniakgas, so verschwindet die Färbung, tritt aber augenblicklich wieder hervor, wenn man das Papier in den Dampf einer leicht flüchtigen Säure bringt. Dieses Auftreten des Schwefelarsens mit seinen charakteristischen Eigenschaften wird selbst bei Gegenwart farbiger organischer Stoffe deutlich wahrgenommen und ist deshalb für die erste Untersuchung von höchster Wichtigkeit für den Arzt, da er mit wenigen Mitteln an Ort und Stelle bei verdächtigen Fällen sich leicht von der Gegenwart der arsenigen Säure in Speisen, Getränken, Medicamenten, Ausleerungen u. s. w. überzeugen kann. Zwei kleine Flaschen, jede vielleicht von einer Unze Inhalt, sind erforderlich, um das für diese Versuche nöthige Material bei sich zu haben; die eine Flasche wird zur Hälfte mit einer Mischung aus 1 Theil Aeskalk und 2 Theilen Salzmial, die andere mit einer etwas angefeuchteten Mischung aus 1 Theil gepulvertem Schwefeleisen und 3 Theilen gepulvertem saurem schwefelsau-

rem Kali gefüllt und beide Flaschen immer gut verschlossen; schon bei gewöhnlicher Temperatur wird langsam in ersterer durch die Einwirkung des Kaltes auf den Salmiak Ammoniakgas, in letzterer durch die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalk auf das Schwefeleisen und Wasser Schwefelwasserstoffgas entwickelt, die aber nicht entweichen können. Kommt nun dem Arzt ein verdächtiger Fall vor, so taucht er einen schmalen Streifen weißes Papier in die zu untersuchende Flüssigkeit und bringt ihn erst in die Schwefelwasserstoff- und, wenn hier die gelbe Färbung hervortritt, in die Ammoniakatmosphäre, wo die gelbe Färbung wieder verschwinden muß, wenn sie durch Arsen bedingt war. Wir haben selbst gesehen, daß Chokolade und sehr dunkelfarbige Biere, die absichtlich mit geringen Mengen einer Arseniklösung vermischt worden waren, die oben angeführten Erscheinungen darboten, müssen uns aber dagegen verwahren, daß Arsen jedesmal die Ursache dieser Erscheinung sei, wie aus dem oben Angeführten hervorgeht. Da aber bei der eintretenden Erscheinung die Vermuthung auf Gegenwart von Arsen gefaßt werden muß, die ganze Operation höchst einfach und leicht ausführbar ist, bei der Befolgung derselben großem Unglück vorbeugt werden kann, so ist gewiß zu erwarten, daß der Arzt sich dieser kleinen, aber dankbaren Mühe unterwerfe.

Auf die Arsensäure wirkt der Schwefelwasserstoff nicht so energisch, wie auf die arsenige Säure; wird eine Lösung derselben mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, so tritt selbst bei Zusatz von Salzsäure keine Reaction ein; erst nach längerem Stehen bildet sich eine gelbliche Trübung und nach und nach ein gelber Niederschlag. Schneller wirkt die schwefelwasserstoffhaltige Hahnemann'sche Weinprobe. Wird aber die reine Arsensäure mit schwefeliger Säure so lang gekocht, bis deren Geruch verschwunden ist, so wird die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt, und Schwefelwasserstoffwasser bewirkt dann die Bildung des Schwefelarsens. Die arsenisauren Salze werden in ihren durch Salzsäure angesäuerten Lösungen, wenn diese nicht zu sehr verdünnt sind, augenblicklich, aus verdünnten Lösungen aber erst nach längerem Stehen oder nach gelindem Erwärmen hellgelb gefällt. In diesem Schwefelarsen muß man sich aber ebenfalls wie oben durch Drydation mit Salpetersäure, Eindampfen, Vermischen mit schwarzem Fluß und Behandeln mit Wasserstoffgas von der Gegenwart des Arsens überzeugen.

2) Kalkwasser bewirkt in der Auflösung der arsenigen Säure einen weißen Niederschlag, der sich selbst bei 4000facher Verdünnung in geringer Menge zeigt. Dieser Niederschlag löst sich aber nicht allein in jeder Säure und in arseniger Säure selbst, weshalb diese in das Kalkwasser und nicht umgekehrt das Kalkwasser zur arsenigen Säure gegossen werden muß, sondern auch, mit Ausnahme des phosphorsauren und kohlen-sauren Ammoniaks, in allen Ammoniaksalzen. Die arsenigsauren Salze werden durch Kalkwasser um so leichter gefällt, da hier keine Säure die Auflösung des Niederschlages verursachen kann; Gegenwart ammoniakalischer Salze verhindert die Bildung des Niederschlages. Die Arseniksäure verhält sich gegen das Kalkwasser wie die arsenige Säure, nur daß in der freien Säure eine große Menge Kalkwasser zur Bildung des Niederschlages erforderlich ist. — Da viele andere Substanzen mit Kalkwasser weiße Niederschläge geben, so muß der Niederschlag weiter geprüft werden, entweder auf nassem Wege, wie schon oben angeführt, durch Auflösen in Salzsäure,

Vermischen mit Ammoniak, Digeriren mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak, Zersetzen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Behandlung des erhaltenen Niederschlages mit Salpetersäure, schwarzem Fluß, Wasserstoffgas u. s. w., oder auf trockenem Wege, wie unten angeführt wird.

3) Silberoxydlösung, wozu sich am besten die essigsaure oder eine sehr verdünnte Auflösung des salpetersauren Silberoxydes eignet, die bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlages mit verdünntem Ammoniak vermischt worden ist. Durch diese Reagentien wird in den Lösungen der arsenigen Säure ein blaßgelber Niederschlag gebildet, der in der reinen Lösung selbst bei $\frac{1}{100000}$ arseniger Säure entsteht, aber durch das Vorhandensein verschiedener Stoffe, wie z. B. von freier Säure, Ammoniak, essigsaurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak und mehreren anderen Salzen, mehr oder minder verlarvt oder verhindert wird. Da aber auch mehrere andere Stoffe, wie gewisse phosphorsaure Salze und organische Stoffe durch Silberoxydlösungen der arsenigen Säure täuschend ähnlich gefällt werden und, wie eben angeführt, mehrere Stoffe das Ausbleiben des Niederschlages bei Gegenwart arseniger Säure verhindern, so ist das Entstehen oder Ausbleiben des Niederschlages noch kein Beweis für die Gegenwart oder Abwesenheit der arsenigen Säure, wenn man nicht die Gewißheit hat, mit reinen Körpern zu arbeiten. Auch bilden die Silberlösungen mit vielen anderen Substanzen weiße Verbindungen, wodurch das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gänzlich maskirt werden kann. Es mag nun irgend ein Niederschlag entstehen, so muß dieser mit sehr verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure von 1,08 spec. Gewicht und 8 Theile Wasser) digerirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden; erst wenn nach mehreren Stunden kein Niederschlag entsteht, kann man überzeugt sein, daß keine arsenige Säure vorhanden ist; entsteht aber ein Niederschlag, so wird dieser, wie oben, mit Salpetersäure und dann unter Zusatz von schwarzem Fluß mit Wasserstoffgas behandelt. — Reine Arsensäure wird durch die neutralen Silbersalze nicht gefällt, da das arsenigsaure Silberoxyd in freien Säuren löslich ist; die arsenigsauren Salze werden aber braun gefällt; der Niederschlag löst sich sowohl in Säuren, als auch in Ammoniak; essigsaures oder salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak bringen aber auch in den verdünnten Lösungen der freien Arsensäure den braunrothen Niederschlag hervor, wenn jene Reagentien keinen Ueberschuß an Ammoniak haben.

4) Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak bewirkt in den Auflösungen der arsenigen Säuren einen gelbgrünen Niederschlag und selbst bei $\frac{1}{100000}$ arseniger Säure entsteht noch eine grünliche Trübung. Dieser Niederschlag ist aber in so vielen Substanzen löslich, daß bei unreinen Flüssigkeiten die Nichtentstehung desselben kein Beweis der Abwesenheit der arsenigen Säure ist, und umgekehrt werden mehrere andere Stoffe, wie z. B. ein Auszug von Zwiebeln oder grüne Kaffeebohnen der arsenigen Säure so täuschend ähnlich gefällt, daß das Entstehen des Niederschlages in unreinen Flüssigkeiten kein Zeichen der Gegenwart der arsenigen Säure ist. Ein in solchen Flüssigkeiten entstandener Niederschlag muß daher nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Ammoniak übersättigt, mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak digerirt und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Salzsäure zerlegt werden. — Die Arsensäure

wird durch schwefelsaures Kupferoryd-Ammoniak blaugrünlich niedergeschlagen. Das arsensaure Kupferoryd, so wie auch das arsensaure Silberoryd müssen, wenn man die völlige Ueberzeugung von der Gegenwart des Arsens haben will, auf folgende Weise geprüft werden; der Niederschlag wird gehörig ausgewaschen mit dem 10fachen Theil eines geglühten Gemenges von Kohle und Borax vermengt, mit wenig Wasser zu einer bröcklichen Masse gebracht, diese wieder getrocknet und in eine, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogenen und hier zugeschmolzenen Röhre in den ausgezogenen Theil derselben geschüttet, dann den Inhalt der Röhre durch Einlegen derselben in heißem Sand vollständig getrocknet und zuletzt in der Röhrohrflamme stark geglüht, wobei, wenn Arsensäure vorhanden war, diese erst abgeschieden und dann durch die Thätigkeit der Kohle reducirt wird, und das metallische Arsen in dem weiteren Theile der Röhre als ein metallisch glänzender Anflug erscheint; dieser Theil der Röhre wird abgeschnitten, in eine weitere und längere Röhre gebracht, hier, wie oben angegeben ist, durch starkes Glühen oxydirt, den Dryd mit Wasser digerirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser u. s. w. geprüft.

Die hier angeführten Reagentien sind, wenn die angegebenen Nebenversuche angestellt werden, auf nassem Wege die sichersten zur Erkennung des Arsens und stellen, wenn sie mit einem gehörigen Ueberblick und wahrer Gewissenhaftigkeit ausgeführt worden sind, schon einen ziemlich standhaften Beweis von der Gegenwart oder der Abwesenheit des Arsens dar. Noch sicherer wird aber dieser durch die Reductionsversuche des Arsens aus seinen Lösungen, wobei auf folgende Weise verfahren wird.

1) Durch Kohle; ein $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll langer, 1 Linie dicker und zuvor ausgeglühter Kohlensplitter wird zur Hälfte in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, dann in eine Röhre gebracht und hier durch Einlegen in heißem Sand scharf ausgetrocknet, wobei man die an den Wänden der Röhre sich verdichtenden Wasserdämpfe durch einen zusammengelegten Streifen Löschpapier entfernt. Der vollkommen ausgetrocknete Kohlensplitter wird dann mit der zuvor in die Flüssigkeit eingetaucht gewesenen Spitze nach unten, in eine zu einer Spitze ausgezogenen und hier zugeschmolzenen Glasröhre gebracht, und hier über der Flamme einer doppelzügigen Weingeistlampe so erhitzt, daß die nicht in die Flüssigkeit eingetaucht gewesene Spitze der Kohle zuerst ins Glühen gebracht und dann erst auch das andere Ende erhitzt wird. Ist arsenige Säure vorhanden, so wird diese durch die Kohle reducirt und Arsen stellt sich als Metallanflug dar. Ist dieser nicht deutlich genug oder gar nicht wahrzunehmen, so wiederholt man die Operation mit demselben Kohlensplitter, zuvor wird aber die Flüssigkeit concentrirt. Selbst wenn die arsenige Säure an Basen gebunden ist, gelingt dieser Versuch, und nur die Gegenwart von Quecksilberoryd und Cadmiumoryd, so wie auch die verkohlbaren Substanzen, wirken störend ein, da die beiden ersten ebenfalls metallische Anflüge geben und letztere wegen der auftretenden Verkohlungsprodukte den metallischen Anflug verlarven.

2) Durch die einfache elektrische Kette; man bedient sich hierzu ganz desselben Apparates, wie er Bd. 3, S. 9 zur Darstellung des chemisch reinen Wasserstoffgases beschrieben worden ist, etwa nur mit der Abänderung, daß statt der dort angegebenen Platinspirale ein Platindraht, welcher unten etwas breitgeschlagen ist, in die Röhre gesetzt wird. Nachdem der äußere Cylinder mit Salmiaklösung versehen worden ist, gibt man

in die innere Röhre die zu untersuchende Flüssigkeit, welche mit Salpetersäure bis zum schwachfäuerlichen Geschmack versetzt worden ist, und bringt das Zink und Platindraht in unmittelbare Berührung. Ist Arsen vorhanden, so schlägt sich dieses, bei Gegenwart geringer Mengen, als ein mattglänzender Anflug an das Platin, bei größeren Mengen als ein schön metallisch glänzender Ueberzug nieder, während zugleich arsenhaltiges Wasserstoffgas entweicht, welches zur weiteren Nachweisung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet wird. So lange Gasentwicklung bemerkbar ist, wird der Apparat zusammengelassen, dann aber der Platindraht herausgenommen, abgespült und getrocknet; da andere Metalle ebenfalls an das Platin niedergeschlagen sein können, so erhitzt man einen kleinen Theil des Drahtes, wo sich bei Gegenwart von Arsen der bekannte knoblauchartige Geruch einstellt; die salpetersaure Silberlösung ist durch das auftretende Arsenwasserstoffgas zum Theil oder gänzlich zersetzt worden, indem Silber reducirt und arsenige Säure gebildet wird; sie wird durch Salzsäure nöthigen Falles vollständig zersetzt, das metallische und Chlor-Silber abfiltrirt und die Flüssigkeit eingedampft, wobei die arsenige Säure durch die vorhandene Salpetersäure in Arsensäure verwandelt und diese weiter geprüft wird.

Auf eine einfachere Weise, jedoch nicht mit der Sicherheit, erkennt man auch das Vorhandensein der arsenigen Säure, wenn man in die verdächtige, etwas mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit einen Streifen Platinblech bringt und an dieses ein Stück Zink legt; durch die gebildete galvanische Kette schlägt sich auch hier ein Theil der arsenigen Säure als metallisches Arsen an das Platin nieder, während ein anderer Theil des reducirten Arsens mit dem Wasserstoff verbunden entweicht; wegen der giftigen Eigenschaften dieses Gases muß bei diesem Versuch mit großer Vorsicht verfahren und dürfen nur kleine Mengen in Arbeit genommen werden. Der Niederschlag an dem Platin wird durch Erhitzen auf Arsen untersucht.

5) Durch Umwandlung des Arsens in Arsenwasserstoff und nachherige Zerlegung dieses Gases oder nach der Marsh'schen Methode. Diese Methode gibt die sichersten Zeichen der Gegenwart von Arsen, wenn man die Gewißheit hat, daß in der verdächtigen Substanz kein Antimon enthalten ist, und die in Anwendung kommenden chemischen Agentien vollkommen frei von Arsen sind; diese Agentien, welche in Salzsäure (oder Schwefelsäure) und Zink bestehen, müssen in denselben Apparat zuvor auf das Vorhandensein von Arsen geprüft werden, und, wenn sie sich nicht als frei von dieser Substanz zeigen sollten, gereinigt oder rein dargestellt werden. Eine Salzsäure, die aber für die meisten anderen Zwecke hinreichend rein sein kann, jedoch $\frac{1}{500000}$ arseniger Säure enthält, gibt diesen Gehalt noch in dem Marsh'schen Apparat zu erkennen und würde bei Anwendung für derartige Versuche falsche Resultate liefern. Man reinigt insbesondere für diesen Zweck die Salzsäure auf die Weise, daß man die in den Apotheken vorrätthige sogenannte reine Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und in einem lose verschlossenen Gefäße mehrere Tage stehen läßt; hat sich dann ein Niederschlag gebildet und dieser gehörig abgeseigt, so gießt man die helle überstehende Flüssigkeit behutsam in eine tubulirte Retorte, destillirt von dem Inhalt $\frac{1}{2}$ ab, wechselt die Vorlage und setzt nun die Destillation so lange fort, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ übrig ist; dieses Destillat ist

rein und von 1,08 spec. Gewicht, und eine derartige Säure darf auch nur bei den oben angegebenen Versuchen verwendet werden. — Noch feltner als die Salzsäure ist das Zink frei von Arsen und es muß mit der größten Genauigkeit in dem Marsh'schen Apparat durch die gereinigte Salzsäure auf Arsen geprüft und bei dem geringsten Zweifel seiner Reinheit verworfen werden; es ist nach der unten beschriebenen Methode ein 10 Minuten langes Erhitzen des auftretenden Gases erforderlich, wenn man die sichere Ueberzeugung von dem Vorhandensein oder der Abwesenheit des Arsens erhalten will. Es ist für diesen Zweck daher am besten, das Zink aus reinem Zinkoryd und Kohle selbst darzustellen; außerdem muß man berücksichtigen, daß bei dem unten zu beschreibenden Verfahren vom Zink etwas Arsen aufgenommen wird, daher ein selbst früher als chemisch rein erkanntes Zink nicht zu einem zweiten Prüfungsversuch auf Arsen benutzt werden darf, weil sonst, wenn zuerst Arsen vorhanden war, dieses sich in dem späteren Versuch auch wieder zeigen würde, selbst wenn die zu untersuchende Flüssigkeit frei von Arsen wäre.

Der modificirte Marsh'sche Apparat und die darauf basirte Methode zur Entdeckung des Arsens besteht nun in Folgendem. Ein Entwicklungsgefäß — eine zweihalsige Woulff'sche oder eine weithalsige gewöhnliche Flasche, welche aber mit einem zweimal durchbohrten Kork verschlossen sein muß, — in welchem sich ein Stück arsenfreies Zink befindet, wird in der einen Oeffnung mit einem langhalsigen, beinahe bis zum Boden reichenden Trichter, und in der andern Oeffnung mit einem rechtwinklig gebogenen und an dem äußeren längeren Schenkel zweimal in Kugeln (wo sich der größte Theil der auftretenden Feuchtigkeit verdichtet) ausgeblasenen Glasrohr versehen und luftdicht verschlossen; an den äußeren Schenkel der rechtwinklig gebogenen Röhre wird eine weitere, mit Chlorcalciumstücken gefüllte und an diese eine 8—12 Zoll lange, $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie weite, etwa in der Mitte rechtwinklig aufwärts gebogene und an dem äußeren Ende zu einer stricknadelstarken Oeffnung ausgezogenen Glasröhre befestigt, worauf man den ganzen Apparat auf seinen luftdichten Verschluss prüft. Man gießt hierauf durch den Trichter etwa 2—3 Loth der gereinigten Salzsäure, und läßt das sich entwickelnde Wasserstoffgas so lange entweichen, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, erhitzt dann den einen Theil der engen Röhre mittels der Flamme einer Weingeistlampe, um sich nochmals von der Reinheit des Zinks und der Salzsäure zu überzeugen und, im Fall sich hier schon Arsen zeigen sollte, den Versuch aufzuheben und ihn mit neuen, reinen Agentien wieder einzuleiten. Hat sich die Abwesenheit des Arsens dargethan, so gibt man durch den Trichter die verdächtige Flüssigkeit und, wenn es nöthig sein sollte, eine neue Portion Salzsäure; ist nun in jener arsenigen Säure vorhanden, so wird diese desoxydirt und das Arsen tritt in Verbindung mit Wasserstoffgas als ein farbloses, aber höchst tödtlich wirkendes Gas auf, streicht nebst reinem Wasserstoffgas durch die Chlorcalciumröhre, wo es wasserfrei wird und wird an der fortwährend noch erhitzten Stelle in der äußeren Glasröhre wieder in Wasserstoffgas und Arsen zerlegt; letzteres setzt sich in dem kälteren Theil der Röhre als ein schwarzgrauer Metallspiegel an. Als zweiter correspondirender Versuch dient noch der, daß, so lange reines Wasserstoffgas austritt, dieses nach der Entzündung an der Spitze der äußeren Flamme mit fast farbloser Flamme fortbrennt und ein nahe darüber gehaltener kalter Porcellan-

scherben, wenn dessen Glasur frei von Zinnoryd ist, vollkommen rein bleibt; so wie aber die arsenhaltige Flüssigkeit nachgegossen worden ist, wird die Flamme des Wasserstoffgases augenblicklich blau, verbreitet einen starken Knoblauchgeruch und die von der Flamme getroffene Stelle des Porcellanscherben wird mit einem schwarzgrauen Metallring bedeckt. — Das Eintreten dieser metallischen Abscheidungen ist jedoch noch kein Beweis für die Gegenwart des Arsens, da auch Antimon die Eigenschaft hat, sich mit im Entwicklungsproceß befindlichem Wasserstoffgas zu verbinden und aus dieser Verbindung wieder durch Erhitzen abgeschieden zu werden. Um beide zu unterscheiden, bringt Marsh einen Tropfen Wasser auf irgend einen Porcellanscherben und hält diesen umgekehrt etwa einen Zoll hoch über die Flamme des fraglichen Wasserstoffgases; das aufgenommene Metall oxydirt sich und das Dryd wird von dem Wasser aufgenommen und untersucht auf die Weise, daß man einen Tropfen salpetersaures Silber und noch weniger Ammoniak daneben bringt und dann den das Dryd enthaltenden Tropfen und die beiden Reagentien mittels eines Glasstabes in einander überzieht, wo bei Gegenwart von Arsen die Bildung des gelben arsenigsauren Silberoxydes eintritt. Duflos und Hirsch führen eine sichere Methode an, welche darin besteht, daß man eine trichterförmig erweiterte Glasröhre sűrerst über die Dämpfe von kochendem Wasser hält, damit es feucht werde und dann mit der weiten Oeffnung nach unten über die Flamme des Wasserstoffgases stürzt; sind in diesem Arsen oder Antimon enthalten, so oxydiren sich dieselben und die Dryde werden von dem an dem Trichter befindlichen Wasser aufgenommen. Der Trichter wird dann mit einigen Tropfen Wasser abgospült und die helle Flüssigkeit mit Silberlösung geprüft. Diese Methode der Verbrennung eines wirklich arsenhaltigen Wasserstoffgases muß mit großer Vorsicht ausgeführt werden, weil ein Entweichen von arseniger Säure in die Luft nicht vermieden werden kann. Jedensfalls ist es besser, das Arsenwasserstoffgas in der Röhre selbst durch Glühen zu zersetzen und das entweichende Gas, der Sicherheit wegen, in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd streichen zu lassen, worin das noch unzersezte Arsenwasserstoffgas noch vollständig zerlegt wird.

Zur Unterscheidung des Arsens von dem Antimon in dem durch Erhitzen des metallhaltigen Wasserstoffgases in der Röhre gebildeten Metallringes ist von Pottendorf folgendes Verfahren angegeben worden. Die Röhre, in welcher der Metallring befindlich ist, wird an ein Gefäß gesetzt, in welchem Schwefelwasserstoffgas zur Entwicklung gebracht wird (zweckmäßig ist es wohl, das Schwefelwasserstoffgas erst über Chlorcalcium zu leiten, damit es von aller Feuchtigkeit befreit werde); wenn sich so viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt hat, daß der Apparat frei von atmosphärischer Luft ist, erhitzt man den Theil der Röhre, wo sich der Metallring befindet, durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe; besteht der Ring nur aus Arsen, so verwandelt sich dieses augenblicklich in einen schönen gelben Dampf, der sich etwas weiter vorn als das schönste und reinste Schwefelarsen ringsförmig ansetzt; besteht hingegen der Metallring aus Antimon, so wird es durch Erhitzen schön kermesroth und in amorphes Schwefelantimon verwandelt. Neben der Farbenveränderung unterscheiden sich beide Metalle noch dadurch, daß Schwefelwasserstoff auf das Arsen schon bei der Temperatur wirkt, welche die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe gibt, während das Antimon fast erst durch Mithülfe des

Löthrohes gebildet und das kermesfarbene Schwefelantimon durch längeres gelindes Erhitzen in das graue krystallinische Schwefelantimon verwandelt wird. — Sind hingegen beide Metalle in dem Ring enthalten, so trennen sich dieselben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf die Weise, daß das Schwefelarsen sich jederzeit an den Enden des ursprünglichen Beschlages vorn und rückwärts ansetzt, das Schwefelantimon aber in der Mitte bleibt. — Fresenius, welcher diese Methode öfters geprüft hat, ist jedoch zu der Ueberzeugung gekommen, daß sich zwar jedes der Metalle für sich auf diese Weise leicht erkennen lasse, aber sie unsicher sei, wenn beide Metalle zugleich vorkommen; er hat die Methode dahin verbessert, daß man sich zuerst in einer Röhre einen möglichst starken Metallspiegel verschaffen, dann eine andere Röhre ansetzen und hier wieder den möglichst starken Spiegel bilden lassen u. s. f. und diese Röhren dann in ein Gefäß setzen soll in welchem sich trocknes Schwefelwasserstoffgas nur so stark entwickelt, daß es an der äußeren Oeffnung der Röhre nur eben noch fortbrennt, worauf man die Metallspiegel gegen den Gasstrom gehend erhitzt, bis das Metall geschwefelt ist. Dann setzt man die Röhre mit den geschwefelten Metallen an ein anderes Gefäß, in welchem salzsaures Gas durch gelindes Erwärmen aus concentrirter Schwefelsäure und etwas Kochsalz entwickelt und erst durch eine mit Baumwolle locker angefüllte Röhre geleitet wird. Bestand der Beschlag nur aus Antimon, so wird beim gelinden Erwärmen das vorhandene Schwefelantimon, wenn es nur in dünnen Schichten vorhanden ist, augenblicklich oder, bei dickeren Schichten, in wenigen Sekunden in Chlorantimon verwandelt, welches in einem Strom von salzsaurem Gas außerordentlich flüchtig ist; es wird in Wasser geleitet und dieses dann mit Schwefelwasserstoff und anderen Reagentien geprüft. War aber der Metallspiegel Arsen, so wird das Schwefelarsen durch das salzsaure Gas gar nicht verändert. Sind beide Metalle vorhanden gewesen, so entweicht das gebildete Chlorantimon bald aus der Röhre und das Schwefelarsen bleibt zurück, welches nun in Ammoniak aufgelöst und durch Verdampfen auf einem Uhrglase seiner ganzen Menge nach bestimmt werden kann.

Eine wesentliche Verbesserung der Marsh'schen Methode hat schon früher Berzelius angegeben; sie hat zum Endzweck, das Arsen in einem Zustand herzustellen, welcher es möglich macht, die Identität desselben in der kürzesten Zeit nachzuweisen. Sie besteht darin, daß man das trockene Arsenwasserstoffgas über erhitztes Kupferoryd leitet, welches zuvor in einem Strom von atmosphärischer Luft geglüht worden war. Der Apparat wird wie oben angegeben eingerichtet, aber die Kupferorydröhre noch angefügt und die arsenhaltige Flüssigkeit nicht eher zu der das Wasserstoffgas entwickelnden Mischung gegeben, bis das Kupferoryd zu glühen beginnt; das dann auftretende Arsenwasserstoffgas wird durch das Kupferoryd zerlegt, indem sich Wasser bildet und Arsen an das reducirte Kupfer tritt. Das arsenhaltige Kupfer wird nach Beendigung des Processes und dem Erkalten des Apparates mit einer Auflösung von Kupferchlorid in verdünnter Salzsäure digerirt, worin sich das reine Kupfer löst, Arsenkupfer aber zurückbleibt; dieses stellt ein grauweißes Metallpulver dar, wird auf einem Filter gesammelt, erst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet; das Arsen kann an dem knoblauchartigen Geruch beim Erhitzen und dem beim Erhitzen in einer verengten Glasröhre auftretenden und nach oben angegebenen Weisen weiter zu untersuchenden Metallspiegel erkannt werden.

Die Arsensäure kann ganz auf dieselbe Weise durch Reduction in dem galvanischen oder Marsh'schen Apparate aus ihren Lösungen nachgewiesen werden.

In vielen Fällen werden auf dem sogenannten trocknen Wege die sichersten Beweise von der Gegenwart des Arsens erhalten.

Die arsenige Säure entwickelt beim Erhitzen mit Kohle oder Eisen den knoblauchartigen Geruch des dampfförmigen Arsenmetalles. Für sich ist sie in weißen geruchlosen Dämpfen flüchtig; beim Erhitzen mit desoxydierenden Substanzen in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre wird sie reducirt und im oberen kälteren Theile der Röhre bildet sich ein schwarzgraues spiegelndes Sublimat von metallischem Arsen. Dieser letztere Versuch ist bei richtiger Ausföhrung ein entscheidender Beweis für die Gegenwart oder Abwesenheit der arsenigen Säure, wenn nicht organische, im Feuer verkohlende Substanzen ins Spiel kommen. Man verföhrt nach Berzelius auf die Weise, daß man eine Glasröhre an dem einen Ende ungefähr 1 Zoll lang zur Stärke einer starken Stricknadel auszieht und die Spitze zuschmilzt. In dem ausgezogenen Theil gibt man ein Minimum der zu untersuchenden arsenigen Säure und bringt darüber einen ausgeglöhten Kohlenplitter. Hierauf erhitzt man den Theil der Röhre, wo die Kohle liegt, bis zum Glöhen und dann auch den Theil, wo die arsenige Säure liegt, welche sich in Dampf verwandelt und durch die glöhende Kohle reducirt wird; an dem kälteren Theil der Röhre bildet sich ein Spiegel von schwarzem Arsenmetall. Ist die Menge der arsenigen Säure nur sehr geringe gewesen, so bildet sich mitunter nur ein schwarzer Anflug, der durch die Löthrohrflamme jedoch leicht zu einem schmalen Ring zusammengetrieben wird. Die Röhre wird nach dem Erkalten unterhalb des Ringes abgeschnitten und einen Augenblick über der Flamme der Spirituslampe erhitzt, um sich von der Entwicklung des knoblauchartigen Geruches zu überzeugen. Ist hingegen die arsenige Säure mit einer anderen Substanz vermengt, was an dem Gelfärbisein oder der unvollkommenen Verflüchtigung zu erkennen ist, oder ist sie mit einem anderen Körper chemisch verbunden, so wird die zu untersuchende Substanz entweder in Wasser oder, wenn sie hierin unlöslich ist, in Salzsäure aufgenommen und wie früher angegeben ist, durch Sättigen mit Ammoniak, Digeriren mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak und Vermischen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure in Schwefelarsen verwandelt und dieses nach oben angegebenen Regeln weiter untersucht; oder die zu untersuchende Substanz wird entweder mit kleeaurem Kali vermengt und etwas befeuchtet vor dem Löthrohre durch den sich entwickelnden Geruch oder mit der 8 — 10fachen Menge einer geglöhten Mischung aus Borax und Kohle vermengt, in einer spizig ausgezogenen Röhre geglöht, durch das metallische spiegelglänzende Sublimat erkannt. — Auf letztere Weise wird auch die Arsensäure so wohl in ihrem reinen als in dem mit Basen verbundenen Zustand erkannt.

Das gelbe und rothe Schwefelarsen, im Handel unter dem Namen Rauchgelb und Realgar (Sperment und Arsenrubin) bekannt, können mitunter auch Gegenstände der Untersuchung werden. Das gelbe Schwefelarsen wird von den Alkalien unter theilweiser Zersetzung gelöst und durch Salpetersäure und Königswasser in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt. Für sich erhitzt, schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit, gibt einen gel-

ben Rauch und sublimirt als ein durchsichtiger rother Beschlag. Das rothe Schwefelarsen, welches gewöhnlich noch arsenige Säure enthält, löst sich zum Theil in Wasser und Weingeist, auch nur theilweise in Alkalien, schmilzt und verflüchtigt sich leicht und wird durch Königswasser in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt. Im reinen Zustande lassen sich beide Schwefelverbindungen auf die Weise auf Arsen untersuchen, daß man sie mit dem 5 — 6fachen schwarzen Fluß vermengt über der Flamme einer Weingeistlampe in einer Glasröhre zerlegt, wo der metallglänzende Arsenpiegel zum Vorschein kommt. Noch besser eignet sich hierzu nach Kung's Angabe silberhaltige Kohle, welche man auf die Weise erhält, daß man passende Kohlenplitter mit einer Auflösung von essigsaurem Silber kocht und fast zur Trockne verdunstet, dann die Splitter trocknet und sie endlich ohne sie zuvor auszuwaschen, in einer Glasröhre glüht. Beim Gebrauch befeuchtet man sie wenig, damit beim Eintauchen in das pulverige Schwefelarsen etwas haften bleibt, trocknet sie wieder und erhitzt sie endlich in einer unten verengten Glasröhre, wobei der Arsenpiegel zum Vorschein kommt. — Nach der Marsh'schen Methode kann nur dann aus den Schwefelverbindungen des Arsens dieses Metall abgetrennt werden, wenn sie zugleich arsenige Säure enthalten; reine Arsenschwefelverbindungen werden nicht von dem im Entwicklungsproceß befindlichen Wasserstoffgas zerlegt.

Ermittelung des Arsens bei stattgefundenen Vergiftungen.

Sobald der Arzt, als diejenige Person, welche gewöhnlich zuerst die Beobachtung macht, den Verdacht faßt, daß eine Person durch Genuß von Arsenik oder irgend eines anderen Giftes erkrankt oder verstorben sei, hat er sogleich der nächsten Orts- oder Polizeibehörde die Anzeige zu machen, welche dann sükerst die Aufnahme und Versiegelung aller vorhandenen Speisen, Getränke, Medicamente, ausgebrochenen Flüssigkeiten u. s. w. bewerkstelligt, und dann das weitere Verfahren der Criminalbehörde übergibt, welche die aufgenommenen Gegenstände und, wenn bereits der Tod des Vergifteten erfolgt ist, den Magen und Zwölffingerdarm, so wie einige andere innere Theile des menschlichen Körpers, einem Sachverständigen und Bereideten zur chemischen Untersuchung abgibt, während sie sich selbst mit der Ermittlung der Personen, welche die Vergiftung, sie mag zufällig oder absichtlich geschehen sein, veranlaßt haben können, beschäftigt.

Nach der preussischen Criminalordnung wird vorausgesetzt, daß der Arzt die chemische Untersuchung selbst vornehme, der Richter aber darauf zu sehen habe, daß die zu untersuchenden Substanzen nicht vertauscht oder verwechselt werden. Gewöhnlich wird aber die chemische Untersuchung Chemikern oder tüchtigen Pharmaceuten aufgetragen, welche sie in Weisem einer richterlichen Person auszuführen haben, eine Maßregel, die ihrem Zweck gewiß nicht entsprechen würde, wenn der Chemiker nicht durch seine Rechtllichkeit bestimmt wird, die Sache so zu untersuchen, daß aus den Resultaten der Untersuchung der gewisse Beweis einer statt gefundenen Vergiftung gestellt werden kann. Die Gegenwart einer mit dem Gang und der Länge einer chemischen Untersuchung nicht vertrauten Person kann sogar störend sein und es wäre besser, daß allen Criminalbehörden verpflichtete Chemiker beigegeben würden, welchen nicht nur die Ausführung derartiger Untersuchungen, sondern auch allgemeinere Pflichten, wie die Be-

aufsichtigung und Untersuchung der gewöhnlichen Lebensbedürfnisse und andere, das menschliche Wohl betreffende Gegenstände übertragen würde.

Der erste Punkt, worauf der eine gerichtliche Untersuchung auszuführende Chemiker seine Aufmerksamkeit zu richten hat, ist der, daß er sich von der absoluten Reinheit seiner in Anwendung kommenden Reagentien und besonders von der Abwesenheit des Arsens, als denjenigen Körper, welcher in den meisten Fällen als Vergiftungsmittel vorkommt, in denselben überzeugt, wozu insbesondere der Marsh'sche Apparat geeignet ist. Bei dem geringsten Verdacht einer Verunreinigung muß der fragliche Reagens entfernt und durch ein anderes in hinreichender Menge ersetzt werden. Ein zweiter wichtiger Punkt ist der, daß er entweder selbst beim Herausnehmen verdächtiger Massen gegenwärtig gewesen oder sie in Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit dem Siegel und der Aufschrift dieser Zeugen versehen worden ist; hat keiner dieser Umstände statt gefunden, so muß er sich entweder der Untersuchung gänzlich entziehen oder, im Fall er sie ausführt und Gift vorfindet, bei dem schriftlich aufgesetzten Resultat dieses bemerken und besonders hervorheben, daß er nicht entscheiden könne, ob das Gift schon vorhanden gewesen oder erst später hineingebracht worden sei.

Was nun die Ermittlung des Arsens insbesondere betrifft, so unterliegt dieselbe keinen besonderen Schwierigkeiten, wenn die Speisen, Getränke und Medicamente noch vorhanden sind, durch welche dasselbe gegeben worden ist. Diese sind nicht in einem so gemischten Zustande, daß nicht durch eins oder das andere der obigen Reagentien das Arsen in seiner unverkennbarsten Form dargestellt, und namentlich in seinem metallischen Zustand und in arsenige Säure, in welchen Formen es die charakteristischen Eigenschaften hat, übergeführt werden könnte. Die Untersuchung dieser ist aber nicht hinreichend, da diese vergiftet sein können, ohne daß der Verstorbene wirklich Arsen genommen hat. Nur in solchen Fällen, wo der Vergiftete durch schnelle Hilfe gerettet worden und kein anderer Gegenstand der Untersuchung vorhanden ist, können sie allein Aufschluß über beabsichtigte Vergiftung geben.

Die arsenige Säure kann entweder in pulveriger Form oder im aufgelösten Zustande zur Vergiftung gebient haben. Ist ersteres der Fall gewesen, so findet man in dem Inhalte des Magens und Zwölffingerdarms oder an deren inneren Seite und besonders da, wo sich dunkelrothe Flecken zeigen, gewöhnlich weiße Theile der arsenigen Säure, und die Nachweisung derselben ist dann sehr leicht; man leert nämlich den Inhalt des Magens und des Zwölffingerdarms sorgfältig aus, kratzt die inneren Wandungen ab, rührt das Ganze in einem Becherglase mit Wasser an und sucht durch Schlämmen die ungelöste arsenige Säure als schwereren Körper am Boden anzusammeln. Ist dieses gelungen, so wird der aus weißen Körnern oder einem weißen Pulver bestehende Bodensatz auf einem Uhrglase oder einem Porcellanschälchen ausgetrocknet und auf die oben angegebene Weise geprüft, indem man einen Theil in die Spitze einer ausgezogenen und hier zugeschmolzenen Glasröhre gibt, mit der 5fachen Menge schwarzem Fluß überschüttet, die innere Wand der Röhre vollständig reinigt und dann auf die Weise erhitzt, daß der schwarze Fluß zuerst durch die Löthrohrflamme bis zum Glühen erhitzt und dann die unterliegende Substanz zur Verflüchtigung gebracht wird; enthält diese oder ist sie reine arsenige Säure,

so geht diese in Dampfform in den schwarzen Fluß, wird von diesem reducirt und der metallische Spiegel des Arsens tritt an dem kälteren Theil der Röhre hervor; dieser Theil der Röhre wird abgeschnitten und der Spiegel erst gelinde erhitzt, um sich von der Gegenwart des Arsens durch den Geruch zu überzeugen; dann aber wird das Metall in einer längeren Röhre, wie oben beschrieben, oxydirt, das Dryd in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser, salpetersaurem Silberoxyd, ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak geprüft.

Ist die arsenige Säure in irgend einer Lösung als Vergiftungsmittel benutzt worden, so kann sie natürlich nicht durch Abschlänmen als fester Körper aufgefunden und erkannt, und sie muß durch eine zweckmäßige Entfernung der mit ihr vorkommenden organischen Substanzen abgeschieden werden, zu welchem Zweck verschiedene Methoden vorgeschlagen worden sind.

1) Nach Val. Rose kocht man die zu untersuchenden Substanzen mit einer sehr verdünnten Auflösung von Aetzkali (ungefähr 1 Theil Aetzkali und 48 Theile Wasser) in einer Porcellanschale aus, seigt dann die Flüssigkeit ab und wiederholt die Auskochung des Rückstandes nochmals mit einer neuen Quantität schwacher Aetzlauge. Die beiden vermischten Flüssigkeiten werden abermals in einer Porcellanschale bis zum Kochen erhitzt und dann unter fortwährendem Aufkochen so lange in kleinen Portionen mit Salpetersäure vermischt, als sich noch etwas abscheidet und bis die Flüssigkeit rein hellgelb, klar und stark sauer ist. Nach dem Erkalten wird sie filtrirt und mit so viel kohlensaurem Kali versetzt, daß sie nur noch schwach sauer reagirt, worauf sie zur Entfernung der Kohlensäure aufgekocht, nöthigen Falles filtrirt, mit einem Ueberschuß von Kalkwasser vermischt und nochmals aufgekocht wird. Der durch das überschüssige Kalkwasser entstandene Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Kalk und einer geringen Menge organischer Materie und, sobald eine Vergiftung mit Arsenik statt gefunden hatte, aus arsenigsaurem und mitunter auch arsenisaurem Kalk. Er wird bei größeren Mengen auf ein Filter gebracht, vollständig ausgewaschen, scharf getrocknet und mit einem geglähten Gemenge von Kohle und Borax behandelt. Hat man nur eine geringe Menge des Niederschlages erhalten, so vermischt man diesen mit der 8—10fachen der kohligen Mischung, rührt das Ganze mit wenig Wasser zu einer bröcklichen Masse an, läßt diese austrocknen, gibt sie in eine an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogenen und hier zugeschmolzenen Glasröhre, legt diese in heißen Sand, damit die inliegende Masse vollkommen austrockne, reinigt den obern Theil der Röhre von den anhängenden Staubtheilen durch zusammengelegtes Filtrirpapier und erhitzt endlich den Inhalt der Röhre mit der Flamme einer Spirituslampe; hierbei entwickelt sich das Hydratwasser der Kalksalze, und würde nicht nur die Anlegung des Metallspiegels verhindern, sondern auch leicht durch Zurückfließen ein Zerspringen der Röhre und Vereitelung des ganzen Versuches bedingen; um dieses zu verhindern, bringt man in den oberen Theil der Röhre ein Stück zusammengelegtes Saugpapier und erneuert dieses so oft, als noch Feuchtigkeit auftritt; ist aber alles Wasser entfernt, so wird zuletzt der Inhalt mit der Löthrohrflamme erhitzt. Bei einer größeren Menge des Niederschlages bringt man das Gemenge in eine kleine gläserne, mit einer Borlage zu versehenen Retorte, reinigt den Hals derselben vollständig, und erhitzt sie

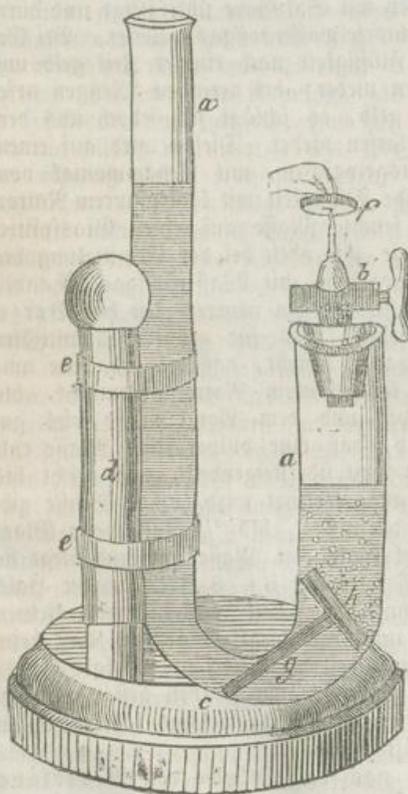
allmählig über Kohlen bis zum Glühen, wobei sich das Arsen, wenn es überhaupt vorhanden war, in der Wölbung der Retorte oder in dem hinteren Theile des Halses derselben als metallischer Anflug darstellt. Man schneidet dann den Theil der Röhre oder Retorte ab und prüft den metallischen Anflug in früher beschriebener Weise. — Diese Methode gibt bei genauer Befolgung der angegebenen Regeln immer ein sicheres Resultat, wenn die Menge der arsenigen Säure in der vergifteten Substanz nicht zu gering war. Kleine Mengen arseniger Säure können indessen darum nach dieser Methode nicht nachgewiesen werden, weil der arsenigsaure Kalk in den Lösungen vieler Salze, namentlich in der des Chlornatriums und selbst auch in der des salpetersauren Kali, welches bei dem angeführten Gange der Analyse in bedeutender Menge vorhanden, löslich ist. Als Hauptlösungsmittel des arsenigsauren Kalk sind aber die Ammonialsalze bekannt und es darf daher nicht, wie von Einigen vorgeschlagen worden ist, zur Sättigung der salpetersauren Flüssigkeit Ammoniak verwendet werden, wenn nicht die ganze arsenige Säure, selbst bei Dasein größerer Mengen derselben, der Abscheidung und Beobachtung entgehen soll.

2) Nach Berzelius wird die Substanz ebenfalls mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit aber mit Salzsäure übersättigt und durch dieselbe anhaltend ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Bei Gegenwart arseniger Säure wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit gelb und später schlägt sich gelbes Schwefelarsen nieder; bei geringen Mengen arseniger Säure wird die Flüssigkeit nur gelb, es schlägt sich jedoch aus derselben beim Eindampfen das Schwefelarsen nieder. Dieses wird auf einem sehr kleinen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, mit Ammoniak vom Filter abgelöst, die dabei durchlaufende Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron vermischt, beinahe eingetrocknet, die feuchte Masse auf einen Glassplitter gebracht und ganz auf dieselbe Weise wie oben bei der Ermittlung des Arsens durch Schwefelwasserstoff angegeben, mit Wasserstoffgas behandelt und das metallische Sublimat untersucht. — In neuerer Zeit hat Berzelius ein Reductionsverfahren angegeben, was für größere Quantitäten Schwefelarsens anwendbar ist und darin besteht, daß die erhaltene ammoniakalische Lösung desselben, mit kohlensaurem Natron vermischt, bis zur starken Syrupconsistenz verdampft und dem Liquidum so viel gut ausgetrockneter Holzkohle zugesetzt wird, daß eine pulverartige Masse entsteht, welche bei einer den Siedepunkt weit übersteigenden, aber nicht bis zum Glühen kommenden Temperatur ausgetrocknet wird. Die Masse gibt man dann in eine, je nach dem Bedürfnis $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhre, zieht diese vor der Lampe oberhalb der Masse aus und biegt sie hier zugleich um, so daß eine Art Retorte mit 6 — 8 Zoll langem Hals gebildet wird. Der die Masse enthaltende Theil wird in einem kleinen Schmelztiegel zwischen Sand gelegt und der Tiegel so gestellt, daß beim nachherigen starken Glühen der größere Theil der Retortenröhre kalt bleibt; ist die Erhitzung vorsichtig eingeleitet und bis zum Glühen gesteigert worden, so wird Kohlenoxydgas und Arsen entwickelt, welches letztere sich in der Röhre verdichtet und weiter geprüft wird.

3) Nach Liebig wird der wie nach der Methode von Berzelius erhaltene Niederschlag von Schwefelarsen von dem Filter mit überschüssiger Kalilauge aufgelöst, die alkalische Lösung zum Kochen gebracht und so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bis

ein Tropfen der Flüssigkeit mit Essigsäure vermischt klar bleibt und keinen gelben Niederschlag mehr bildet; es entsteht hierbei Schwefelsilber und arsensaures Kali; es wird dann so lange Salzsäure zu der Flüssigkeit, die nicht filtrirt worden ist, gesetzt bis sie vorwallt; man filtrirt und dampft entweder die Flüssigkeit zur Trockne, glüht den Rückstand schwach, vermengt ihn mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einer passenden Röhre, oder vermischt zweckmäßiger die Flüssigkeit mit Kalkwasser, wobei arsensaure Kalk niedergeschlagen wird, den man ganz nach der von Val. Rose angegebenen Methode zerlegt; in beiden Fällen tritt metallisches Arsen auf, welches weiter geprüft wird. — Die Lösung des Schwefelarsens in Kalilauge kann auch mit etwas Salpeter vermischt zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer Porcellanschale schwach geglüht, die geschmolzene Masse, aus arsensaurem, schwefelsaurem, salpetersaurem und kohlen-saurem Kali bestehend, in Wasser gelöst, die Lösung mit Kalkwasser vermischt und der erhaltene arsensaure Kalk nach der Rose'schen Methode zerlegt werden.

4) Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wird das Arsen in neben-



stehendem Apparat entdeckt: a ist eine $\frac{3}{4}$ Zoll im Lichten weite heberförmige Röhre, deren kurzer Schenkel 4, der längere 8 Zoll lang und offen, der kürzere aber durch einen gut passenden Kork mit einem, eine höchst feine Oeffnung habenden Hahn b versehen ist. Die Krümmung der Röhre ist etwas in den Fuß e versenkt und der längere Schenkel durch ein paar Kauffschudstreifen ee in die in e geschraubte Säule d befestigt. In die Krümmung der Röhre bringt man ein Stück Glasröhre g, damit das darüber befindliche Stück zusammengelegtes Zinkblech h nicht hineinfalle.

Ist die auf Arsen zu untersuchende Substanz fest oder breiartig, so wird sie hinreichend lang mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit colirt; dicke Flüssigkeiten werden nur mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, dünne Flüssigkeiten aber unmittelbar angewendet. Die erhaltene oder sich vorfindende Flüssigkeit, deren Menge für die Größe des beschriebenen Apparates 2 bis 3 Unzen betragen kann, wird mit $1\frac{1}{2}$ bis 3 Drachmen Schwefelsäure vermischt und, nachdem der Hahn h geöffnet worden ist, in den längeren Schenkel der Röhre eingegossen, so daß sie in dem kürzeren Schenkel nur etwa $\frac{1}{2}$ Linie unter dem die Oeffnung schließenden Kork steht, wobei sogleich die Gasentwicklung beginnt. Die ersten Gasblasen läßt man entweichen, schließt dann den Hahn, worauf die Flüssigkeit durch das auftretende Gas in den längeren Schenkel zurückgedrängt wird, bis sie in den kürzeren Schenkel bis unter das Zink herabgesunken ist. Man öffnet dann den Hahn, entzündet das mit einiger Gewalt hervordringende Gas und hält über die Flamme eine Glas- oder Porcellanscheibe k; sie beschlägt sich anfangs mit Wasser, wird jedoch bald wieder durch die Wärme blank und bedeckt sich, wenn Arsen vorhanden ist, mit einem Häutchen dieses Metalles. Hält man hingegen eine 8—10 Zoll lange und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhre senkrecht über die Flamme, so strömt so viele atmosphärische Luft zu, daß nicht allein der Wasserstoff zu Wasser, sondern auch das Arsen zu arseniger Säure, welche innerhalb der Röhre anschlägt, verbrennen, und hält man die Röhre schief, so beschlägt sie innerhalb, unmitttelbar über der Flamme, mit metallischem Arsen und oberhalb mit arseniger Säure, so daß beide, wenn die Röhre an der Scheidegrenze zerschnitten wird, auf ihre charakteristischen Eigenschaften untersucht werden können. — Ist so viel Gas ausgeströmt, daß die Flüssigkeit in dem kürzeren Schenkel wieder bis in die Nähe des Korkes gestiegen ist, so wird der Hahn geschlossen, bis sich wieder eine hinreichende Menge Gas angesammelt hat u. s. f.

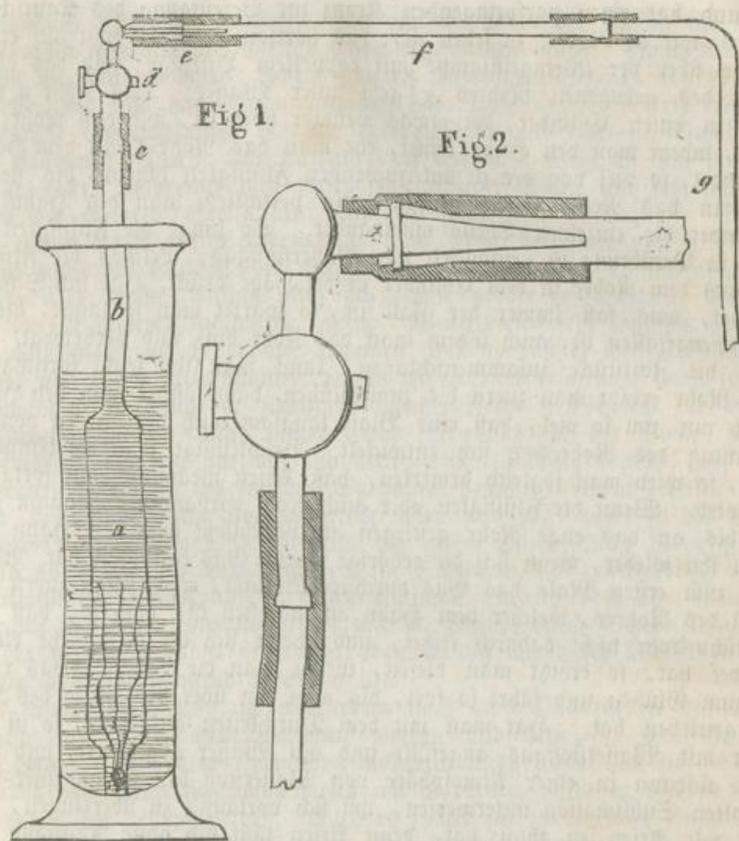
Das bedeutende Schäumen schleimiger und eiweißhaltiger Flüssigkeiten läßt zwar bei diesem Versuche immer nach einiger Zeit nach, kann aber auch dadurch möglichst verhindert werden, daß man die Röhre an den inneren Wänden einölt oder die Oberfläche der Flüssigkeit in dem kürzeren Schenkel mit einigen Tropfen Del oder Weingeist bedeckt. Gewiß alle Experimentatoren haben sich überzeugt, daß diese Vorsichtsmaßregel wenig nützt, und Duflos und Hirsch finden es angemessener und sicherer, die auf Arsen zu prüfende Substanz mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu vermischen, die Flüssigkeit in einem lang- und enghalsigen Kolben im Chlorcalciumbade zu kochen, nach dem Erkalten zu filtriren, den Rückstand mit destillirtem Wasser auszuwaschen und die gesammte Flüssigkeit in den Gasentwicklungsapparat zu bringen. Sehr zweckmäßig ist auch das Austrocknen des auftretenden Gases, indem man es zuvor durch eine Chlorcalciumröhre streichen läßt. Diese Vorsichtsmaßregeln bezwecken, daß die durch die Heftigkeit der Gasentwicklung mit in die Höhe gerissenen Metalltheilchen, wodurch leicht täuschende Niederschläge gebildet werden könnten, zurückgehalten werden. Ein noch größerer Uebelstand bei der einfachen Anwendung und Befolgung des angegebenen Apparates und der darauf gegründeten Methode ist die gleichzeitige Entwickelung

lung eines kohlenwasserstoffhaltigen Gases, wenn organische Substanzen neben im Entwicklungsmomente befindlichen Wasserstoffgas vorhanden sind, wo dann, selbst bei Abwesenheit von Arsen oder Antimon ein diesen ähnlicher Spiegel auftritt. Gegen derartige Täuschungen schützt man sich entweder dadurch, daß man das auftretende Gas über erhitztes Kupferoryd streichen läßt, oder dadurch, daß man die zu untersuchende Substanz erst mit verdünnter Salzsäure auskocht, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und den dabei entstehenden Niederschlag oxydirt, entweder indem man die Lösung des Schwefelniederschlags in Ammoniak eintrocknet und den Rückstand mit etwas Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gewicht übergossen im Chlorcallumbad wiederum zur Trockne verdunstet, oder bei größeren Mengen des Schwefelniederschlags diesen in Kalilauge löst, die Lösung mit einer entsprechenden Menge Salpeter vermischt zur Trockne verdunstet, den Rückstand in einer Porcellanschale zum Schmelzen erhitzt, die geschmolzene aus schwefelsaurem, arsensaurem, salpetersaurem und kohlen-saurem Kali bestehende Masse in Wasser löst, mit Essigsäure sättigt und mit Kalkwasser vermischt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag oder der nach vorher angegebenen Weise erhaltene Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und in den Gasentwicklungsapparat gebracht.

Für größere Mengen von Flüssigkeiten, welche auf Arsen untersucht werden sollen, bedient sich Marsh eines den Platinf Feuerzeugen ähnlichen Apparates. Der auf der Scheibe sitzende Hahn hat eine nach oben gehende Oeffnung und der unter der Scheibe befindliche Gasbehälter enthält ein Stück Zink, welches aber nicht, wie bei den Platinf Feuerzeugen an einem Messingdraht, sondern an einem Platindraht hängt; die angesäuerte Flüssigkeit wird in ein hinreichend großes und passendes Gefäß gegeben, der Apparat hineingestellt und der Hahn geöffnet, bis sich der Gasbehälter mit Flüssigkeit gefüllt hat, worauf er geschlossen und sonst wie in dem kleineren Apparat verfahren wird.

Uebrigens wird ein geschickter Experimentator sich leicht einfachere Apparate für die Marsh'schen Versuche zusammenstellen können und viele Vorschläge sind in dieser Beziehung gemacht worden, die wir hier übergehen müssen. Zweckmäßig erscheint es uns aber, das in neuester Zeit bekannt gemachte Gutachten der königlich preussischen Wissenschaftlichen Deputation über die Methode von Marsh hier anzuführen, da der dabei beschriebene Apparat und das darauf gegründete Verfahren in den preussischen Landen jedenfalls zur Norm derartiger Untersuchungen dienen wird.

Der Apparat ist sehr einfach, leicht zu gebrauchen, wenig kostbar und zu vielen anderen Zwecken zu benutzen. Er ist nebenstehend abgebildet.



Das Glasrohr a in Fig. 1. hat einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll und ist 10 Zoll lang; das engere Rohr b hat einen Durchmesser von 2 Linien und ist gleichfalls 10 Zoll lang; der untere Theil des Rohres a ist so zusammengezogen, daß die Oeffnung desselben nur $\frac{1}{2}$ Zoll beträgt; es muß etwas stark im Glase sein, damit es nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zinstäbe, die man mit einem Kupfer- oder Messingdraht unten umwickelt, hineingeschoben; den Draht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohres so stark federt, daß der Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr b verbindet man mittels eines Kautschukrohres c mit einem messingenen Rohre d, das mit einem Hahn versehen ist. Das Rohr ist genau so dick, wie das Glasrohr, damit das Kautschukrohr gut und luftdicht schließt; auf der anderen Seite des Hahns ist das Rohr durch Vermittelung einer kleinen Kugel rechtwinklig gebogen; das sich allmählig verengende Ende e desselben wird in einem horizontalen, 8 Zoll langen Glasrohr f, und dieses mit einem anderen g, unter einem rechten Winkel gebogenen, vermittelst Kautschukröhren verbunden (dabei ragt, um dem Apparat einige Stabilität zu geben, e ein Stück in f hin-

ein und hat einen vorspringenden Kranz zur Befestigung des Kautschukrohres, wie in Fig. 2 zu sehen ist); das horizontale Rohr ruht auf einem Ringe über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, und das offene Ende des gebogenen Rohres g geht unter Wasser. Das Rohr a stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger hoch ist, wie das Rohr und gießt, indem man den Hahn öffnet, ehe man das Rohr f mit dem Hahne verbindet, so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinein, bis sie etwas in das Rohr b hineinsteigt; dann verschließt man den Hahn und verbindet die einzelnen Theile miteinander. So lange die Flüssigkeit mit Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohre in dem Cylinder in die Höhe drückt. Hat sich Schaum gebildet, was fast immer der Fall ist, so wartet man so lange, bis er zusammengefallen ist; auch indem man das Rohr hin- und herbewegt, wodurch die Zinkstücke zusammenschlagen, kann man ihn leicht fortschaffen. Das Rohr erhitzt man zuerst bis zum Glühen, dann öffnet man den Hahn, jedoch nur um so viel, daß eine Blase langsam nach der andern von der Oeffnung des Rohres g sich entwickelt. Beschleunigt man die Entwicklung, so wird man sogleich bemerken, daß Arsen mechanisch mit fortgerissen wird. Wenn die Flüssigkeit oder auch etwa vorhandener Schaum wieder bis an das enge Rohr gestiegen ist, verschließt man den Hahn und öffnet ihn wieder, wenn sich die gehörige Menge Gas entwickelt hat. Wenn man zum ersten Male das Gas durchströmen läßt, erhitzt man zuerst den Theil des Rohres, welcher dem Hahn am nächsten ist, doch so, daß das Kautschukrohr nicht dadurch leidet, und wenn sich der metallische Absatz gebildet hat, so erhitzt man diesen, indem man die Lampe etwas rückt, bis zum Glühen und fährt so fort, bis man ihn über die Mitte des Rohres getrieben hat. Hat man mit dem Durchleiten aufgehört, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas angefüllt und mit Wasser abgesperrt, und man kann alsdann in einer Atmosphäre von Wasserstoff den Absatz einer wiederholten Sublimation unterwerfen, um sich vorläufig zu überzeugen, daß man mit Arsen zu thun hat, denn Arsen läßt sich ohne Rückstand und ohne Verminderung von einer Stelle zur anderen treiben, was beim Antimon nicht der Fall ist, das viel weniger leicht sublimirt. Das Rohr wird alsdann mit einem neuen vertauscht. Dieses erhitzt man etwas vor der Mitte, so daß der Absatz sich in der Mitte bildet, und wenn nach zweimaligem Wiederholen des Durchstreichens eine gehörige Menge von Arsen sich abgesetzt hat, so unterbricht man die Operation, knüpft das Rohr los und schneidet es sehr nahe an der Stelle ab, wo das Arsen sich abgesetzt hat; mit diesem Ende stellt man es in ein Reagensglas, worin man ein wenig rauchende Salpetersäure gegossen hat. Nachdem durch Unterstützung von Wärme das Arsen sich zu Arsensäure oxydirt hat, so läßt man die Flüssigkeit in einem großen Uhrglase auf dem Wasserbad eindampfen, um die Salpetersäure zu verjagen, und versetzt sie hierauf mit sehr verdünntem Ammoniak, bis sie fast neutral geworden ist; erhält man beim Zusatz von neutralem salpetersaurem Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, so ist in der Flüssigkeit Arsensäure vorhanden; denn Antimon säure oder Antimonoxyd lösen sich nicht in der Flüssigkeit auf und geben keinen solchen Niederschlag. — Hat sich wieder eine gehörige Menge Gas entwickelt, so befestigt man das dritte Rohr am Apparate, welches denselben äußeren, aber einen größeren inneren Umfang, von $2\frac{1}{2}$ Linie nämlich hat, und

erhitzt es, so daß ungefähr 3 Zoll vor dem Ende der Anflug sich bildet. Wenn sich eine größere Menge Arsen abgeschieden hat, so nimmt man das Rohr ab, und erhitzt es, indem man es etwas geneigt hält, und zwar die Stelle, wo sich das Arsen angefest hat, nach unten gekehrt, mit einer einfachen Spirituslampe bis zur Rothglühhitze und rückt sie allmählig in die Flamme. Durch den Luftzug, der auf diese Weise in dem Rohr erzeugt wird, verbrennt das Arsen zu arseniger Säure und setzt sich oberhalb der erhitzten Stelle als weißer krystallinischer Anflug an. Entzieht sich etwas Arsen der Verbrennung, was jedoch bei einem vorsichtigen Erhitzen nicht der Fall ist, so erhitzt man die Stelle, wo es sich abgelagert hat. Der weiße Anflug muß sich, ohne vorher zu schmelzen, von einer Stelle zur anderen sublimiren lassen. Wenn dieses sehr langsam geschieht, so muß man mit der Loupe erkennen können, daß er aus Krystallen besteht, aus deren Dimensionen, da sie wie Körner erscheinen, man schließen kann, daß sie Octaëder sind, in welcher Form gewöhnlich die arsenige Säure krystallisirt. Man schneidet das Rohr nahe an der Stelle, wo der Anflug sich angefest hat, ab und stellt es in ein Reagenösglas, auf dessen Boden sich etwas concentrirte Salzsäure befindet, worin derselbe schnell und vollständig beim Kochen gelöst wird und fügt dann zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser, wodurch ein gelber Niederschlag hervorgebracht wird (diese Lösung des Anfluges in Salzsäure ist zweckwidrig, da in zweifelhaften Fällen, d. h. wenn Antimon zugleich oder nur allein vorhanden ist, diese ebenfalls gelöst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff farbzig gefällt wird; besser ist es, den Anflug nur durch Wasser zu lösen, worin das Antimonoryd unlöslich ist).

Sehr zweckmäßig ist es, wenn noch zwei Glasröhren auf dieselbe Weise mit Arsenanflug versehen werden und diese, so wie die erste, an beiden Enden über einer Spirituslampe ausgezogen und zugeschmolzen werden; auf jeden Fall muß dieses mit der ersten geschehen und sie sodann zu den Akten gelegt werden. Wird es später für nothwendig erachtet, daß man sich von der Richtigkeit der Untersuchung überzeuge, so bricht man die Enden eines Rohres ab und bringt es auf gewöhnliche Weise in den Apparat, entwickelt mit Zink und Schwefelsäure so lange Wasserstoffgas, bis das Rohr damit gefüllt ist, versucht das Metall von einer Stelle zur anderen zu sublimiren und stellt die oben erwähnten anderen Versuche damit an.

In dem Berichte der königlich preussischen wissenschaftlichen Deputation wird noch hervorgehoben, daß der darin beschriebene Apparat dem von der Commission des französischen Instituts vorgeschlagene vorzuziehen sei, da dieser nicht zur willkürlichen Leitung und Unterbrechung der Operation eingerichtet sei, vielen schädlichen Raum enthalte und bei Schaumbildung völlig unbrauchbar sei. Ferner wird noch darauf aufmerksam gemacht, nicht allein die bei der Untersuchung in Anwendung kommende Schwefelsäure und Zink, sondern auch das zum Filtriren dienende Papier, welches möglicher Weise mit Smalte, die arsenisaures Kali enthält, gefärbt sein kann, und auch die in Anwendung kommenden Glas- und Porcellangefäße mit denselben Flüssigkeiten in derselben Verdünnung und bei derselben Temperatur zu behandeln und diese dann, wie jene, auf Arsen zu prüfen.

5) Nach Duflos und Hirsch wird die in Untersuchung genommene

Substanz, wenn auf mechanischem Wege keine arsenige Säure aufzufinden ist und die Natur derselben es nicht gestattet, sie unmittelbar mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, durch Zerschneiden mit einer Scheere oder durch Zerreiben in einem Porcellanmörser so weit zertheilt, daß sich das Ganze mittels eines Trichters in eine tubulirte Retorte bringen läßt; die Schale und der Trichter werden durch ein der zu untersuchenden Substanz gleiches Gewicht Salzsäure von 1,08 spec. Gewicht ausgespült, das Ganze aber dann in der Retorte durch Umschütteln vermischt, die Tubulatur der Retorte durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen und der Hals derselben bis in den Bauch einer Vorlage, in welcher etwa 1 Unze Wasser vorge schlagen ist, eingeführt. Die Retorte wird in ein Chlorecalciumbad gesetzt, dieses und hierdurch der Inhalt der Retorte durch die Flamme einer Weingeistflamme ins Sieden gebracht und hierin so lange erhalten, bis der größte Theil der Flüssigkeit übergegangen ist und der Inhalt der Retorte dicklich geworden ist; dann wird die Vorlage weggenommen, der Inhalt der Retorte mit der doppelten Menge alkoholisirtem Weingeist verdünnt und, wenn sich noch gröbere Stücke vorfinden, die Mischung nach einiger Zeit auf ein Seitheruch gebracht; der Rückstand wird noch einige Male mit Weingeist ausgesüßt und die gemischte Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat wird in die gereinigte Retorte zurückgebracht, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit dem zuerst erhaltenen saurem Destillate, welche möglicher Weise etwas Chlorarsen enthalten könnte, übergossen und die erhaltene Flüssigkeit so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis sie damit gesättigt ist; sie wird dann in einem lose bedeckten Becherglase bei $+ 50$ bis 60° C. so lange hingestellt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, worauf die helle Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag aber auf einem kleinen Filter gesammelt und ausgewaschen wird. Ist die Menge des Niederschlages nicht beträchtlich, so wird er von dem Filter durch erwärmte Ammoniakflüssigkeit aufgenommen, die Flüssigkeit in einer kleinen Porcellanschale zur Trodne verdunstet, der Rückstand mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gewicht übergossen, abermals im Sandbad eingetrodnet, der Rückstand mit dem 6 — 8fachen seines Gewichts verkohltem Weingeist vermischt, das Gemische mit Wasser zu einem Teig angemacht und dieser in dem oben beschriebenen Apparat (siehe Erkennung des Arsens durch Schwefelwasserstoff) mit Wasserstoffgas erhitzt. Bei größeren Mengen des Niederschlages lösen Duflos und Hirsch diesen in Kalilauge, dampfen die Lösung mit Salpeter vermengt zur Trodne, erhitzen die Salzmasse zum Schmelzen, lösen den Rückstand in Wasser, übersättigen die Lösung schwach mit Essigsäure, vertreiben die Kohlensäure durch Erwärmen, fällen die Flüssigkeit durch Kalkwasser, waschen den arsenfauren Kalk mit Kalkwasser aus, mischen diesen noch feucht mit seinem 4fachen Gewicht eines geglühten Gemenges von Borax und Kohle, und bringen das Gemische durch gelindes Trodnen zu einer krümmlichen Masse, welche in eine zu einer Spitze ausgezogenen und hier zugeschmolzenen Glasröhre gebracht, hier durch Erhitzen von dem chemisch gebundenen Wasser befreit, das austretende Wasser durch Fließpapier von den Wänden der Röhre aufgesaugt und dann der Inhalt bis zum Glühen erhitzt wird, wobei die Arsensäure in metallisches Arsen verwandelt wird.

Duflos und Hirsch geben dieser ihrer Methode deshalb den Vorzug, weil bei Befolgung derselben nicht nur jedes andere metallische Gist

ermittelt, sondern auch die Verunreinigung der zu untersuchenden Substanz mit Zink vermieden wird; außerdem ist die Reduction geringer Mengen von Schwefelarsen nach der Methode von Berzelius nicht schwieriger, als nach der Methode von Marsh, und größere Mengen des Schwefelniederschlags lassen sich leicht in arsensauren Kalk verwandeln.

6) Orfila hat auch eine Methode angegeben, das Arsen in solchen Leichen nachzuweisen, von welchen absichtlich das Gift aus den Gedärmen und dem Magen, so wie auch das Ausgebrochene entfernt worden ist, indem es nach seinen Versuchen bewiesen ist, daß Arsen oder irgend ein anderes metallisches Gift, es mag innerlich oder äußerlich beigebracht worden sein, sich nicht bloß in die nächsten Umgebungen, sondern auch, wenn das Leben durch das beigebrachte Gift nicht plötzlich aufhört, in die Säftmasse, in den Harn und das gesammte organische Gewebe verbreitet und darin auf chemischem Wege nachgewiesen werden kann.

Orfila's Methode, für die Fälle, wo sich eine Arsenvergiftung vermuthen läßt, ohne daß der Inhalt des Magens und der Gedärme, so wie das Ausgebrochene untersucht werden kann, besteht in Folgendem:

Man nimmt das größere Stück von einem Körperteil der Leiche, z. B. die Hälfte der Leber, eine Lunge u. s. w., zerschneidet sie in Stücke und kocht diese in einer Porcellanschale mit destillirtem Wasser, dem 2—3 Gran Aeskali zugesetzt worden ist, 6 Stunden unter Ertrag des verdampfenden Wassers, filtrirt dann die Abkochung, säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an und läßt einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen; bei der Abkochung von Gliedmaßen muß man vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas alles Fett abscheiden lassen und deshalb das Filtriren erst nach dem vollständigen Erkalten vornehmen. Die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Flüssigkeit gibt nach einigen Stunden einen Niederschlag, der aus Schwefelarsen und organischer Materie oder aus letzterer allein besteht; er wird gesammelt, durch Königswasser oxydirt, die Lösung im Wasserbad zur Trockne verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat der weiteren Ermittlung auf Arsen unterworfen. Gibt sich dabei kein Arsen zu erkennen, so wird die von dem Schwefelniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure behandelt, um das Arsen auszuscheiden. Zugleich werden aber auch die Ueberreste der Eingeweide, die man dem Versuche unterworfen hat und die bereits durch Kochen mit alkalischem Wasser ausgezogen sind, bei gelinder Wärme ausgetrocknet, aber nicht bis zur Verkohlung erhitzt, und dann ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wobei Orfila noch hervorhebt, daß zum Gelingen des weiteren Processes nicht nur eine Salpetersäure von bestimmter Stärke, sondern auch auf die einzelnen Körperteile eine bestimmte Menge derselben erforderlich sei. Er gibt für 6 Unzen getrocknetes Blut 14 Unzen Säure, auf 3 Unzen des Productes von den vollständig fettfreien Abkochungen der Gliedmaßen 9 Unzen Säure, auf das große und kleine Gehirn eines Erwachsenen, nach dem Austrocknen 6 Unzen wiegend, 2 Pfund 4 Unzen Säure, auf das getrocknete Herz, 1³/₄ Unze wiegend, 5 Unzen Säure, auf die beiden getrockneten Lungen, im Gewicht von 5¹/₂ Unze, 1 Pfund Säure, auf die getrocknete Leber, 12 Unzen wiegend, 54 Unzen Säure, auf die

getrocknete, $1\frac{1}{4}$ Unze wiegende Milch $3\frac{1}{2}$ Unze Säure, auf den getrockneten, 3 Unzen wiegenden Magen und Darmkanal 9 Unzen Säure, und auf 22 Unzen möglichst ausgetrocknetem Muskelfleisch 4 Pfund und 4 Unzen Säure an; bei Anwendung größerer Mengen von Salpetersäure entzündet sich die Masse bei der Verkohlung, wobei das Arsen verdampft. Man bringt die ganze vorgeschriebene Menge Salpetersäure auf einmal in eine Porcellanschale, erhitzt und setzt in Zwischenräumen kleine Portionen des ausgetrockneten Organs hinzu; es entwickelt sich dabei sogleich Stickstoffoxydgas und Kohlensäuregas, die Flüssigkeit fängt an zu kochen und die Stücke lösen sich leicht auf, ohne daß ein bedeutendes Schäumen verursacht wird; würde man hingegen auf einmal die ganze ausgetrocknete Substanz in die Salpetersäure bringen, so würde meist ein starkes Schäumen erfolgen und die Flüssigkeit überlaufen. Die Flüssigkeit wird zuerst hellgelb, dann orangegelb, zuletzt aber dunkelroth und dick, in welchem Zeitpunkt gewöhnlich ein Theil des Umfanges verkohlt; man läßt die Schale noch so lange über dem Feuer, bis die Verkohlung mit der Entwicklung eines dicken Rauches sich verbindet, entfernt jene dann vom Feuer, läßt sie erkalten, zerreibt die leichte, zerreibliche und mehr oder minder feste Kohle in einem reinen Glas- oder Porcellanmörser und kocht das Pulver mit 7 oder 8 Unzen Wasser 20 bis 25 Minuten lang, wobei sich die in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf die arsenige Säure gebildeten Arsensäure löst; die Flüssigkeit wird filtrirt und in den Marsh'schen Apparat, der mit Schwefelsäure und Zink versehen ist, gebracht; bildet sich hier viel Schaum, gewöhnlich mit gelblichen oder schwärzlichen Theilen vermischt, so wird die Flüssigkeit schnell in einen geräumigen, in der unteren Oeffnung verschlossenen Trichter übergegossen; ein großer Theil des Schaumes bleibt in der Entwicklungsflasche und wird hieraus durch Wasser entfernt; die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit scheidet sich rasch in zwei Theile, in einen oberen schaumigen und einen unteren flüssigen Theil, welcher wieder in das Entwicklungsgefäß gebracht wird; selten wird sich dann wieder so viel Schaum bilden, daß man nöthig hätte, der Bildung desselben durch Aufgießen von Olivenöl vorzubeugen, in welchem Falle jedoch der Versuch ungehindert ausgeführt werden kann, gewöhnlich bedarf es aber noch einer Portion Schwefelsäure. Das auftretende Gas wird angezündet und die Flamme gegen eine Platte von ächtem Porcellan geführt, aber so oft gegen eine andere Stelle, bis die Flamme keine Schwärzung mehr verursacht. — Ist die Verkohlung durch Salpetersäure so weit getrieben worden, daß keine freie Säure mehr vorhanden ist, so wird die mit Wasser ausgekochte und getrocknete Kohle mit $\frac{1}{2}$, 1 oder 2 Unzen krystallisirtem Salpeter vermengt, die Mischung in einem hessischen Tiegel verbrannt, der Rückstand mit einem mäßigen Ueberschuß verdünnter Schwefelsäure digerirt, die saure Flüssigkeit filtrirt und diese in den Marsh'schen Apparat gebracht.

Danger und Flandin wenden statt der Salpetersäure die Schwefelsäure als Verkohlungsmittel an; die organische Substanz wird in einem Porcellanschälchen mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure vermischt und dann allmählig so weit erhitzt, bis schwefeligsaurer Dampf aufzutreten; die Substanz löst sich auf und verkohlt sich, während der Abdampfung unter stetem Umrühren mit einem Glasstab, ohne dabei aufzublähen. Die Erhitzung wird so weit fortgesetzt, bis der Rückstand zerreiblich

ist; nach dem Erkalten fügt man etwas concentrirte Salpetersäure oder Königswasser mit Salpetersäureüberschuß hinzu, verdampft wiederum zur Trockne, behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser und bringt die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat. Dieses Verfahren zeichnet sich vor dem Orfila'schen dadurch aus, daß die Verkohlung vollständiger als durch Salpetersäure bewirkt und deshalb beim nachherigen Behandeln mit Wasser eine Flüssigkeit erhalten wird, die in dem Marsh'schen Apparat nicht schäumt. Eine Commission der französischen Akademie gibt diesem Verfahren daher unbedingt den Vorzug und auch der Bericht der königl. preussischen wissenschaftlichen Deputation stimmt hiermit überein, so wie sich auch Hirsch und Duflos durch Versuche überzeugt haben, daß die Orfila'sche Methode nicht nur die größten Schwierigkeiten in ihrer Ausführung, sondern auch die größte Unsicherheit in den Resultaten darbietet.

Noch eine Methode zur Entdeckung des Arsens in organischen Substanzen ist von Rapp angegeben und von Orfila verbessert worden. Sie besteht darin, daß man die organische Substanz, Leber, Milz oder Muskelfleisch, in einem reinen Achat- oder Glasmörser mit ungefähr ihrem doppelten Gewichte reinem Salpeter innigst zerrührt, die Mischung hierauf trocknet und dann portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten heftigen Ziegel einträgt; ist nach dem Eintragen der ersten Portion der Rückstand nicht vollkommen weiß oder grauweiß, sondern kohlig, so muß dem übrigen Gemische noch etwas Salpeter zugesetzt werden. Ist Alles verpufft und die Salzmasse in glühendem Fluß, so läßt man erkalten, nimmt die Masse in destillirtem Wasser auf, versetzt die Lösung mit doppelt so viel reiner Schwefelsäure, als zur Sättigung des in dem Salpeter vorhandenen Kali erforderlich ist, verdunstet, um jede Spur salpetriger Säure in der Salpetersäure zu entfernen, bis zur Trockne, löst den Rückstand in der 6fachen Menge destillirtem Wasser und bringt die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat zur bekannten Prüfung auf Arsen.

3. Indifferente Oxide.

Manganum hyperoxydatum.

Hyperoxydum s. Superoxydum s. Tetraoxydum Manganesii s. manganicum, Manganum s. Manganesium s. Magnesium oxydatum nigrum s. nativum, Manganesium ochraceum nigrum, Magnesia Vitriariorum, Molybdecnum Manganesii, Mangansuperoxyd, schwarzes oder natürliches Manganoxyd, Braunstein. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv. - hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Allgemeines. Der Braunstein ist schon lange bekannt, wurde aber bis zur Entdeckung des in ihm enthaltenen Metalles für ein Eisenerz gehalten. Er kommt in der Natur ziemlich häufig in geraden rhombischen Säulen und deren Abänderungen und häufig in zusammengehäuften nadel-förmigen Krystallen, krystallinischen Massen u. s. w. vor, hat eine dunkelstahlgraue Farbe und schwachen Metallglanz, färbt stark ab, ist ziemlich zerreiblich und gibt ein graulich schwarzes Pulver, ist geschmacklos und löst sich nicht in Wasser und, sofern er nicht zerlegt wird, in Säuren und Alkalien; beim starken Glühen entläßt er Sauerstoffgas.

Die Reinheit des im Handel vorkommenden, gewöhnlich gepulverten Braumsteins erkennt man an den angegebenen Eigenschaften, und daß er beim Uebergießen mit verdünnter Salpetersäure nicht aufbrausen darf, in welchem Fall er kohlensaure Erden enthält; die sehr häufige Verunreinigung mit Kieselerde und schwefelsaurem Baryt erkennt man daran, daß er sich nicht vollständig in Salzsäure löst; eine Verwechslung mit Magneteisen läßt an dessen größerem specifischen Gewicht und bedeutenderen Härte und durch den Magnet erkennen; eine Verwechslung mit dem ebenfalls in der Natur vorkommenden Manganorydhydrat gibt sich durch dessen braunes Pulver zu erkennen. Am wichtigsten ist die Prüfung des Braumsteins auf seinen Gehalt an Sauerstoff oder vielmehr an Hyperoryd, da durch dessen Gegenwart die Güte einer Braumsteinforte bestimmt wird; dieser Gehalt an Sauerstoff kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, wobei aber darauf zu sehen ist, daß der Braumstein frei von kohlensauren Erden sein und, wenn diese vorhanden sind, von ihnen durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure befreit werden muß.

1) Durch Schwefelsäure, indem diese in ihrem concentrirten Zustand beim Erhitzen die Menge von Sauerstoff in Freiheit setzt, welche mehr vorhanden, als zum Bestehen des Manganoryduls nöthig ist. Eine gewogene Menge Braumstein wird in eine kleine Glasfugel oder Glasretorte gegeben, mit überschüssiger Schwefelsäure übergossen und erhitzt; das austretende Sauerstoffgas wird entweder durch den Hals der Retorte oder durch eine Gasleitungsrohre in eine mit Wasser gefüllte, graduirte Glasrohre oder Glocke, welche in ein weites mit Wasser versehenes Gefäß gestürzt ist, geleitet und nach Beendigung des Processes die Menge des Gases bestimmt. 19 corrigirte, d. h. auf die Temperatur 0° reducirte und auf den Barometerstand von 28 par. Zollen und wasserfrei berechnete Kubitzolle Sauerstoffgas wiegen 8 Gran und entsprechen 44 Gran reinem Manganhyperoryd.

2) Durch Salzsäure, indem diese durch eben den Sauerstoff, welcher durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden würde, bestimmt wird, ihren Wasserstoff an diesen abzugeben und Chlor entläßt; der Versuch wird in denselben Apparat ausgeführt; da aber hierbei ein Verlust von Chlor nicht zu vermeiden ist, so ist das Resultat noch ungenauer, als das durch Schwefelsäure erhaltene.

3) Durch Dralsäure, indem diese, vermöge ihres Bestrebens, sich mit einem basischen Dryde zu verbinden, den überschüssigen Sauerstoff austreibt, dieser sich mit einem anderen Theil Dralsäure verbindet und diesen in Kohlensäure verwandelt. Man gibt in eine Glasfugel eine bestimmte Quantität fein gepulverten und durch verdünnte Salpetersäure gereinigten Braumstein und das dreifache desselben krystallisirter Dralsäure, in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, in eine Glasfugel mit Gasleitungsrohre oder in eine kleine Retorte, führt die Gasleitungsrohre oder den Hals der Retorte in die Mündung einer mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber umgestürzte graduirte Glocke oder Rohre und erwärmt den Inhalt der Kugel oder der Retorte gelinde und so lange bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Die Menge des aufgetretenen Gases, aus Kohlensäure und der atmosphärischen Luft des Entwicklungsgefäßes bestehend, wird bestimmt (mit Berücksichtigung der Bd. 3. S. 142 angegebenen Berechnungen) in das Gasgemenge durch eine Spritze oder eine andere Vorrichtung eine

Auflösung von Aeskali gebracht, wodurch die Kohlensäure absorbiert wird und nur atmosphärische Luft hinterbleibt, die Raumverminderung wiederum bestimmt und das Volumen der absorbierten und nach Seite 142 reducirten Kohlensäure auf das Gewicht berechnet; 1 Gran Kohlensäure entspricht beinahe ganz genau 1 Gran Manganhypoxyd. Diese Methode gibt zwar ein ganz genaues Resultat, erfordert jedoch eines genauen Apparates und geschickten Experimentators. Leichter ausführbar ist das von Fresenius und Will angegebene Verfahren, welches darin besteht, daß man in ein kleines Kölbchen 3 Theile, nöthigen Falles durch Salpetersäure gereinigten Braunstein, $6\frac{1}{2}$ —7 Theile neutrales oxalsaures Kali und so viel Wasser gibt, daß das Kölbchen zu $\frac{1}{3}$ davon angefüllt wird, gibt; in ein anderes Kölbchen bringt man eine Quantität concentrirte Schwefelsäure. Beide Kölbchen werden mit einander genau gewogen und dann aus dem Kölbchen mit Schwefelsäure so lange von dieser in das andere Kölbchen in kleinen Portionen gegossen, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr bemerkbar ist und kein schwarzes Pulver mehr am Boden liegt. Man bringt dann beide Kölbchen wieder auf die Waage und bestimmt den Gewichtsverlust, welcher durch die gebildete und entwichene Kohlensäure veranlaßt worden ist. 1 Gran Gewichtsverlust entspricht, wie bei voriger Methode, 1 Gran Manganhypoxyd (M. vergl. Neue Verfahrensweisen zur Prüfung der Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins. Von Dr. Dr. Fresenius und H. Will. Heidelberg 1845).

Eine Verfälschung des Braunsteins mit Kohle oder kohlenhaltigen Körpern, wie Steinkohlen u. s. w., läßt sich dadurch erkennen, daß er beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme Stickstoffoxydgas und Kohlensäuregas ausgibt oder daß er nach der Reinigung mit Salpetersäure, dem Auswaschen und Trocknen beim Glühen in einer Glasröhre mit Gasleitungsröhre Kohlensäure ausgibt, welche man durch die Trübung in Kalkwasser erkennt, wenn das Gas in dieses geleitet wird.

Man benutzt den Braunstein, welcher speichelerregende Eigenschaften haben soll, in der Pharmacie zur Darstellung des Sauerstoffgases, des Chlors, der unterchlorigen Salze und der Salznaphtha, in der Glasfabrikation zum Reinigen und Entfärben, so wie zum Violetts-, Braun- und Schwarzfärben des Glases, ferner zum Färben und Marmoriren verschiedener Seifen, als Zuschlag bei der Stabeisen- und Stahlfabrikation, zum Bleichen mancher organischen Stoffe u. s. w.

Plumbum hyperoxydulatum.

Hyperoxydum s. Superoxydum s. Deutoxydum s. Oxydum Plumbi rubrum, Superoxydum s. Hyperoxydum plumbosum, Plumbum oxydatum rubrum, Minium, Minium rubrum, Sandix. Bleihyperoxydul, rothes Bleioxyd, Mennige, rother Meng. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-holl., hannov., austr., saxon., badens. et univ.

Allgemeines. Die Mennige ist wahrscheinlich von einem Alchemisten entdeckt worden; ihre Bereitung kannte man schon zu Anfang des 13ten Jahrhunderts. Was die Alten Minium nannten, war Zinnober. Sie bildet sich beim langsam anhaltenden, gelinden Erhitzen und langsamen Abkühlen des gelben Bleioxydes unter Luftzutritt und wird im Großen

in den sog. Mennigbrennereien auf die Weise dargestellt, daß man Massicot oder fein geschlämmt Bleiglätte unter öfterem Umrühren einer 36 bis 48 Stunden dauernden, das Dunkelrothglühen nicht übersteigenden Hitze in offenen Gefäßen aussetzt oder sie bis zum Hellrothglühen erhitzt, das Feuer entfernt, die Züge des Ofens schließt und sehr langsam erkalten läßt, in welchen beiden Fällen das Bleioryd aus der Luft eine bestimmte Quantität Sauerstoff aufnimmt. — Mennige stellt ein schweres scharlachrothes Pulver dar, welches beim Erhigen dunkler wird und beim Glühen Sauerstoffgas entläßt; sie ist geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber vollständig in concentrirter Essigsäure, während durch die übrigen Sauerstoffsäuren nur Dryd gelöst wird und braunes Bleihyperoxyd zurückbleibt.

Die Verunreinigung oder Verfälschung der Mennige mit rothem Bolus, Ziegelsteinmehl und rothem Eisenoryd, wie sie mitunter vorkommen soll, wird dadurch erkannt, daß man eine kleine Quantität mit der 2- bis 3fachen Menge concentrirter Essigsäure einige Minuten schüttelt ohne zu erwärmen; wird ein farbloses Salz oder eine farblose Flüssigkeit gebildet, so ist die Mennige rein; bleibt sie aber röthlich oder hinterläßt sie einen rothen Rückstand, der sich auch nicht in überschüssiger Essigsäure löst, so ist eine der eben genannten Substanzen vorhanden; man erhitzt dann eine andere Quantität Mennige mit überschüssiger Salzsäure und übergießt das gebildete Chlorblei mit der 50fachen Menge kochendem Wasser, worin es sich vollständig löst; bleibt ein rother Rückstand, so ist dieser Bolus oder Ziegelmehl; ist die Auflösung des Chlorbleis gelb und wird dieselbe durch Blutlaugensalz blau gefärbt, so ist Eisenoryd vorhanden. Eine absolute Reinheit der Mennige ist jedoch nicht zu verlangen, da sie meist aus Glätte bereitet wird und die Verunreinigungen dieser dann auch in der Mennige zu finden sind.

Die Mennige wird in der Pharmacie zu mehreren Bleipräparaten und in der Technik als Malerfarbe, bei Glasuren, Flintglasbereitung u. s. w. benutzt.

Dritter Abschnitt.

Von den Verbindungen des Wasserstoffes mit den einfachen Stoffen: Hydroide.

Ammoniacum.

Ammonia, Ammonium; Ammoniak; Aërammoniak, flüchtiges Laugensalz, alkalische Luft: im gewässerten Zustande Aqua Ammoniae, Ammonia pura fluida, Liquor Ammonii caustici, Spiritus salis Ammoniaci causticus s. cum Calce viva paratus, Lixivium ammoniacale, Spiritus salis Ammoniaci urinosus, Alkali volatile fluor; Wasseriges Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit, ägender oder