

## A. Nicht metallische Stoffe.

## a) Gasförmige Stoffe.

## Oxygenium.

Gas oxygenium (richtiger oxigenium) Aër purus s. dephlogisticatus s. vitalis; Sauerstoff, Sauerstoffgas, säurezeugender Stoff, reine oder dephlogistisirte Luft, Feuerluft, Wassersäure. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Der Sauerstoff ist, mit Stickstoffgas vermenget, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft; chemisch verbunden mit Wasserstoff findet er sich in der größten Menge im Wasser und mit den meisten nicht metallischen und metallischen Stoffen in den sauren, basischen oder indifferenten Dryden und deren Verbindungen unter einander; auch ist er ein Bestandtheil aller organischen Gebilde. Er wurde fast gleichzeitig von Priestley und Scheele entdeckt; Ersterer beobachtete ihn beim Erhitzen des Salpeters; Letzterer gewann ihn ebenfalls aus diesem Salz, erhielt ihn aber auch beim Erhitzen der Salpetersäure und beim Behandeln des Braunsteins mit Schwefelsäure. Berthollet zeigte 1786, daß man das Sauerstoffgas ganz rein aus chlorsaurem Kali darstellen könne.

Darstellung. Das Sauerstoffgas wird aus solchen Dryden und Sauerstoffsalzen gewonnen, welche in der Wärme geneigt sind, ihren Sauerstoff gänzlich oder theilweise zu entlassen. Gänzlich entlassen ihn die Dryde der edlen Metalle, von denen man gewöhnlich das rothe Quecksilberoxyd anwendet, und die chlor-, brom- und jodsauren Salze, theilweise nur die Hyperoxyde der unedlen Metalle, wie z. B. der Braunstein, selbst wenn dieser mit Schwefelsäure in Berührung kommt.

1) In der größten Menge am reinsten, schnellsten und leichtesten, und deßhalb auch am billigsten erhält man das Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali, welches Salz auch die Pharm. univ. zur Vereitung dieses Gases vorschreibt. Man füllt eine beliebige Quantität des gröblich zerriebenen Salzes, welches zuvor mit seinem gleichen oder doppelten Gewichte schwach geglühn und gepulverten Braunsteins vermenget worden ist, in eine gläserne Retorte, welche davon bis  $\frac{2}{3}$  angefüllt sein kann, setzt an den Hals der Retorte mittels eines durchbohrten Korkes eine S-förmig gebogene Gasleitungsröhre an und bringt diese in der pneumatischen Wanne oder irgend einem andern passenden Gefäß unter den Hals einer mit Wasser angefüllten und umgestürzten Flasche; hierauf erhitzt man den Inhalt der Retorte vorsichtig mittels einer Spirituslampe oder, wenn größere Mengen von chlorsaurem Kali zerlegt werden, über Kohlenfeuer; bei einer noch tief unter dem Glühpunkt liegenden Temperatur beginnt die Entwicklung des Sauerstoffgases, welches die in der Retorte befindliche Luft durch die Gasleitungsröhre in das mit Wasser gefüllte Glas treibt und hier das Wasser verdrängt. Die ersten Antheile des auftretenden Gases enthalten demnach eine große Menge atmosphärischer Luft: ist die Entwicklung des Gases so weit vorgeschritten, daß ungefähr das 3—4fache Volumen des Retortenraumes ausgetreten ist, und bricht ein in einen Theil des Gases hineingetauchter glimmender Holzspan in Flamme aus, so kann man annehmen, daß alle atmosphärische Luft ausgetrieben und das nun

folgende Sauerstoffgas rein ist. Wird die Entwicklung des Sauerstoffgases zu stürmisch, oder schäumt der Inhalt der Retorte zu stark auf, daß ein Uebersteigen der schmelzenden Masse zu erwarten ist, was besonders dann statt findet, wenn dem chloresäuren Kali kein Braunstein oder Sand beigemischt worden ist, welches von mehreren Chemikern unterlassen wird, so entfernt man die Spirituslampe oder das Kohlenfeuer so lange, bis die Gasentwicklung wieder ruhiger statt findet. Es ist überhaupt bei diesem Prozeß nothwendig darauf zu sehen, daß die Zerlegung, d. h. die Erhitzung der Salzmasse nicht von unten herauf, sondern von der Seite statt findet, indem das anderen Falles von unten sich entwickelnde Gas mit Feuchtigkeit geschwängerte pulverige Theile in die Höhe reißt, die sich dann in der Gasleitungsröhre absetzen, wenn diese zu eng ist, sie leicht verstopfen und bei fortgesetzter Erhitzung der Salzmasse ein Zerspringen der Retorte oder Wegtreiben der Gasleitungsröhre unvermeidlich wird. Dieser Uebelstand läßt sich am besten dadurch beseitigen, daß man, statt einer Retorte eine etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll im Lichten enthaltende, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre von gehöriger Länge mit dem Gemische von chloresäurem Kali und Braunstein so weit anfüllt, daß oben noch ein leerer Raum von ungefähr 1—2 Zoll bleibt, hierauf auf diese Gemenge eine Schicht von unvermishtem Braunstein gibt, die Gasleitungsröhre ansetzt und nun sùrerst die ganze Röhre durch Hin- und Herziehen über der Flamme der Spirituslampe oder des Kohlenfeuers zur Entfernung des größten Theiles der atmosphärischen Luft ganz gelinde erwärmt, worauf man erst die wirkliche Zerlegung der Masse auf die Weise beginnt, daß man die der Gasleitungsröhre zunächst liegenden Theile erhitzt und von hieraus rückwärts mit der Erhitzung erst dann weiter schreitet, wenn die Gasentwicklung langsam wird. Nach dieser Verfahrensweise ist kein Zerspringen des Apparates zu erwarten, indem das sich zerlegendes Salz zusammenschmilzt, und dem von unten weiter sich entwickelnden Gas gehörigen Raum zum Durchgang gestattet. Bei einer Röhre von dem angegebenen Durchmesser kann der Inhalt derselben schon durch eine gewöhnliche Spirituslampe vollkommen zerlegt werden, während bei Retorten eine Berzelius'sche Spirituslampe oder Kohlenfeuer zu Hilfe genommen werden muß. Bei der Anwendung der Spirituslampe hat man jedoch darauf zu sehen, daß der Docht derselben nicht mit der erhitzten Röhre in Berührung kommt, indem dann selbst bei allen übrigen Vorsichtsmaßregeln ein Zerspringen derselben durch die dem Docht anhängende Feuchtigkeit erfolgen muß. — Ist alle atmosphärische Luft aus dem Entwicklungsapparat entfernt, so sammelt man die nöthige Menge Sauerstoffgas in passenden Gasflaschen auf, welche zu diesem Zweck vorher mit Wasser gefüllt in die Nähe der pneumatischen Wanne gestellt worden sind, indem man sie mit der hohlen Hand oder einem gut passenden Korkpfropfen verschließt und erst mit ihrer Mündung nach unten in dem Wasser der Wanne öffnet; in der Folge, wie die Gefäße mit Sauerstoffgas angefüllt sind, werden sie sogleich wieder unter Wasser mit einem dichtschießenden Pfropfen verschlossen und, mit der Mündung nach unten, in mit Wasser gefüllte Gefäße gestürzt. — Ist die nöthige Menge Sauerstoff entwickelt worden, ohne daß die ganze Menge des chloresäuren Kali zerlegt worden wäre, so nimmt man mit der Entfernung der Spirituslampe oder des Kohlenfeuers auch die Gasleitungsröhre aus dem Wasser, damit der bei der Abkühlung entstehende leere Raum nicht durch eindringendes Wasser ersetzt wird, in welchem Fall, wenn die Retorte oder die Röhre

noch heiß sein sollte, ein Zerspringen des Gefäßes statt finden würde. Dieses Zurückdringen des Wassers, welches durch irgend einen Umstand schon während der Zerlegung des chloresauren Kali statt finden kann, wird, wie für viele andere ähnliche Fälle, auf die Weise verhindert, daß man an das äußere Ende der Gasleitungsröhre einen durchbohrten Pfropfen setzt und über diesen ein Stück thierische Blase bindet, welche neben der Mündung der Gasleitungsröhre an zwei entgegengesetzten Theilen mit zwei Einschnitten versehen wird. Der Druck des sich entwickelnden Gases hebt nun die feuchte Blase zwischen den beiden Einschnitten so, daß dasselbe durchströmen kann; wird hingegen der Druck des Gases durch Entfernung der Lampe zum Theil oder gänzlich gehoben, und in dem Entwicklungsgefäß ein leerer Raum erzeugt, so drückt das Wasser auf die Blase so fest, daß, wenn dieser Sicherheitsapparat, welcher Blasenventil genannt wird, sonst gut vorgerichtet worden ist, kein Tropfen Wasser eindringen kann. — 100 Theile chloresaures Kali geben 39 Theile Sauerstoff oder 100 Gran des Salzes bei einer mittleren Temperatur von 18° C. gegen 100 Kubitzoll Gas.

2) Aus Quecksilberoxyd erhält man ebenfalls ein ganz reines Sauerstoffgas und nebenbei chemisch reines Quecksilber; zur Zerlegung des rothen Quecksilberoxydes ist aber eine weit höhere Temperatur nothwendig als beim chloresauren Kali, und die Menge des auf tretenden Sauerstoffgases ist bei weitem geringer, denn 100 Gran dieses Drydes geben ungefähr 7 Gran oder 18 Kubitzoll Gas. Man gibt das Dryd in eine Retorte, an deren Hals eine mit zwei Hälften versehene Vorlage luftdicht befestigt wird; an den anderen Hals bringt man eine passende Gasleitungsröhre, welche in die pneumatische Wanne in den Hals der mit Wasser angefüllten und umgestürzten Flasche mündet. Wegen des größeren mit atmosphärischer Luft erfüllten Raumes der Retorte und Vorlage muß man zuvor eine größere Menge des auf tretenden Gases, als mit atmosphärischer Luft verunreinigt, entlassen, und wegen der schwierigeren Zerlegbarkeit des Drydes die Flamme einer gut ziehenden Berzelius'schen Weingeistlampe oder bei größeren Quantitäten die Hitze eines Windofens anwenden. Ist die atmosphärische Luft aus dem Apparat entfernt, so wird das nachfolgende Sauerstoffgas, wie oben angegeben worden ist, aufgesammelt.

3) Die früher besonders gebräuchliche Methode der Darstellung des Sauerstoffgases in größeren Mengen besteht darin, daß man Braunstein in passenden Gefäßen erhitzt. Eine gutbeschlagene Retorte von Töpferthon oder schwer schmelzbarem Glas, oder gußeiserne Retorten oder Flaschen, zu welchen sich besonders die aus Amerika kommenden Quecksilberbüchsen eignen, für größere Quantitäten, oder an einem Ende luftdicht verschlossene Flintenläufe, für kleinere Quantitäten, werden zu  $\frac{1}{2}$  mit feingepulvertem Braunstein angefüllt und an den Hals der Gefäße ein passend gekrümmtes Gasleitungsröhr von Messing, Blech oder Glas luftdicht befestigt; diese Befestigung wird bei eisernen Gefäßen durch einen Kitt von Berg und feuchtem Ton, bei irdenen oder gläsernen Retorten aber bloß mittels durchbohrter Korke oder durch dichtes Umlegen von befeuchteter thierischer Blase oder Caoutchouc bewerkstelligt. Nachdem der Beschlag der Retorten und der die luftdichte Verschließung bewerkstelligende Kitt gehörig ausgetrocknet und die Verbindung zwischen denselben und der pneumatischen Wanne gehörig eingeleitet ist, erhitzt man dieselben vorsichtig in einem gut ziehenden Windofen, und legt dann nach und nach immer mehr Kohlen zu, bis die Retorte zum Glühen kommt; gleich anfangs tritt die

atmosphärische Luft des Gefäßes, später aber eine Lustart auf, welche das Feuer eines brennenden Spanes auslöscht, und endlich, wenn die Retorte vollkommen glüht, erscheint Sauerstoffgas, welches in den vorräthig gehaltenen Flaschen, wie oben angegeben, aufgesammelt und aufbewahrt wird. 100 Gran Braunstein geben ungefähr 12 Gran oder 30 Kubitzoll Sauerstoffgas.

4) Aus dem Braunstein, so wie auch aus andern Hyperoxyden, z. B. dem rothen oder braunen Bleioxyd, kann der überschüssige Sauerstoff auch durch Schwefelsäure ausgetrieben werden. Man gibt in eine mit einer Gasleitungsröhre und Tubulatur versehenen Retorte eine Quantität Braunstein, übergießt denselben mit concentrirter Schwefelsäure in dem Verhältniß von 44 : 50, und erhitzt nun den Inhalt der Retorte bis zum Sieden, wo dann aus 100 Gran Braunstein 18 Gran oder 46 Kubitzoll Sauerstoffgas gewonnen werden.

Noch unreiner, als nach 3 und 4, wird das Sauerstoffgas aus Salpeter gewonnen, da gegen Ende des Glühprocesses neben Sauerstoffgas auch Stickstoffgas und Stickstoffoxydgas auftreten, welches letztere jedoch sich sogleich wieder mit Sauerstoffgas zu einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure verbindet.

Erklärung. 1) Das chlorsaure Kali ist ein Salz, welches aus gleichen Mischungsgewichten Kali und Chlorssäure besteht; ersteres enthält 1 Mischungsgewicht, letztere 5 Mischungsgewichte Sauerstoff; wird das Salz erhitzt, so entweicht aller Sauerstoff beider näheren Bestandtheile deshalb, weil der Sauerstoff der Chlorssäure nur sehr locker gebunden ist, und das bei dieser Zerlegung frei werdende Chlor sich mit der metallischen Grundlage des Kali's zu Chlorkalium verbindet, wodurch auch dessen Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Die Beimengung von Braunstein verhindert nicht allein das Aufschäumen des schmelzenden Salzes, sondern begünstigt auch die vollkommene Zerlegung des Salzes, indem sich bei seiner Abwesenheit eine gewisse Quantität von überchlorsaurem Kali bildet, welches sich nur sehr schwierig zerlegen läßt. In chemischer Formel läßt sich der Proceß durch  $KO + ClO_3 = KCl$  und 6 O ausdrücken, ein Schema, welches auch für die brom- und jodsauren Alkalien gültig ist.

2) Das Quecksilberoxyd, als das Dryd eines edlen Metalles, das ein gewisses Bestreben hat, isolirt zu bestehen, entläßt seinen Sauerstoff in einer höheren Temperatur, als zur Bildung des Drydes aus seinen Bestandtheilen nothwendig ist.

3) Der Braunstein ist ein Hyperoxyd, welcher aus 1 Mischungsgewicht Mangan und 2 Mischungsgewichten Sauerstoff besteht; durch den Einfluß der Wärme wird beim Glühen ein Theil des Sauerstoffes ausgetrieben und eine niedrigere Drydationsstufe des Mangans, nämlich Manganoxyd-Drydul, welches in der Hitze für sich nicht weiter zerlegbar ist, gebildet; die Formel für diesen Proceß ist  $4MnO_2 = Mn_2O_3 + 2MnO + O$ . — Ein anderes Verhältniß der Sauerstoffentwicklung findet bei der vierten Methode statt, indem das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit einer salzfähigen Basis zu verbinden, Ursache wird, daß die Hälfte des in dem Braunstein gebundenen Sauerstoffes in Freiheit gesetzt wird, denn  $MnO_2 + SO_3 = (MnO + SO_3) + O$ .

Eigenschaften. Das Sauerstoffgas hat weder Farbe, noch Geruch oder Geschmack, und ist permanent elastisch; es reagirt weder sauer noch alkalisch, und ist 686mal leichter als Wasser und etwas schwerer als die atmosphärische Luft, denn 100 rheinländische Duodecimalskubitzolle wiegen

bei Normaldruck und Temperatur nahe 42 Gran Nürnb. Med. Gew., und sein spec. Gewicht verhält sich zu dem der Luft, wie 1,1026 : 1,0000. Es bricht nur wenig das Licht und beim starken Zusammenpressen erhitzt es sich und wird leuchtend. Bei Berührung mit Wasser wird es von diesem in geringer Menge absorhirt, während das Wasser zugleich etwas Stickstoffgas entläßt, weshalb es auch nicht über unausgekochtem Wasser aufbewahrt werden darf, indem dieses immer eine gewisse Quantität atmosphärische Luft enthält; bei starkem Druck können 100 Vol. Wasser 5,6 Vol. Sauerstoffgas aufnehmen, welches aber beim Kochen gänzlich und beim Gefrieren fast gänzlich wieder entweicht. Das Sauerstoffgas wirkt nicht auf Kalkwasser, färbt aber, selbst wenn es mit andern Luftarten vermischt ist, die Auflösung des Kupferoxyduls in Ammoniak und den in Kalkwasser aufgelösten Indigstoffs augenblicklich blau, da es auf diese Substanzen oxydirend wirkt. Der Sauerstoff verbindet sich mit Ausnahme des Fluors mit allen einfachen und sehr vielen zusammengesetzten Körpern, wodurch nicht allein neue Formen und Eigenschaften der Körper hervor gehen, sondern auch, wenn die Verbindung rasch von Statten geht, die glänzendsten Feuererscheinungen statt finden. Man nennt diesen Proceß im Allgemeinen das Verbrennen oder die Drydation und die daraus entstehenden Produkte Dryde (in der Einleitung ist ein Weiteres hierüber zu finden); jeden Verbrennungsproceß in der atmosphärischen Luft, wohin nicht allein die bekannten Proceße: das Brennen des Holzes, der Kohle, des Schwefels u. s. w., sondern auch die Respiration der Thiere und das Verwesen organischer Körper gehören, ist durch die Gegenwart des Sauerstoffes bedingt und demnach ein Drydationsproceß.

Prüfung. Das auf die oben angegebenen Weisen dargestellte Sauerstoffgas kann mit Stickgas oder Kohlenäuregas verunreinigt sein. Letzteres, das Kohlenäuregas, läßt sich leicht dadurch entdecken, daß man das Sauerstoffgas mit Kalkwasser oder Lackmüstinctur schüttelt; ist Kohlenäuregas vorhanden, so wird ersteres weiß getrübt und letztere roth gefärbt oder doch wenigstens etwas heller. Das Stickgas läßt sich wegen seines negativen Verhaltens auch sehr leicht entdecken, obwohl geringe Menge seiner medicinischen Anwendung nichts schaden. Die einfachste und am leichtesten auszuführende Methode der selbst quantitativen Bestimmung des Stickstoffgases besteht darin, daß man in eine an dem einen Ende zugeschmolzene, an diesem Ende etwas gebogene oder kugelförmig ausgeblasene, graduirte und mit Quecksilber gefüllte Röhre eine gewisse Menge (ungefähr  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{1}{2}$  des Inhaltes der Röhre) durch Kalkwasser von Kohlenäuregas befreites Sauerstoffgas eintreten läßt, den offenen Theil der Röhre in Quecksilber taucht und dann etwas Phosphor (auf 1 Kubizoll Sauerstoffgas ungefähr 1 Gran Phosphor) in der Röhre aufsteigen läßt, diesen in den gekrümmten oder ausgeblasenen Theil derselben bringt und hier, während man das offene Ende der Röhre unter dem Quecksilber mit dem Finger schließt, mittels der Flamme einer Spirituslampe soweit erhitzt, bis er sich entzündet und ihn nach dem Verschwinden der Lichterscheinung nochmals erwärmt, bis keine Lichtentwicklung mehr wahrgenommen wird. Nach dem völligen Erkalten der Röhre zieht man noch unterhalb des Quecksilbers den Finger weg, wobei ersteres in die Höhe steigt und den ganzen inneren Raum der Röhre einnimmt, wenn das Sauerstoffgas vollkommen rein war; bleibt hingegen ein anscheinend leerer Raum und will man die absolute Menge des in demselben enthaltenen Stickgases kennen, so wird die Röhre in Quecksilber so weit eingetaucht, daß äußere

und innere Oberfläche derselben gleich sind, wo man dann, wenn zuvor die Menge des Sauerstoffgases genau gemessen war, an der Graduirung die Menge des Stickstoffgases ablesen kann. — Auch die Uebrigen unter dem Artikel Eudiometrie (s. atmosphärische Luft) angegebenen Methoden können mehr oder minder gut zur Untersuchung des Sauerstoffgases angewendet werden.

Anwendung. Das Sauerstoffgas kann medicinisch bei Erstickten, Scheintodten u. s. w. als ein treffliches Wiederbelebungsmitel angewendet werden, zu welchem Zweck man es immer aus chlorsaurem Kali bereiten muß, weil es aus diesem Salz höchst einfach, schnell und rein dargestellt werden kann. Sementini beschreibt in Schweigger's Jahrbuch für Chemie IX. S. 103 einen Apparat, wo das aus chlorsaurem Kali sich entwickelnde Sauerstoffgas mittels eines Blasebalgs warm in die Lunge getrieben wird; der von Wurzer (s. Magaz. für Pharmacie VIII. S. 325) verbesserte Gory'sche Blasebalg zur Wiederherstellung der gehemmten Respiration bei Asphyrien gehört ebenfalls hieher. Jedenfalls muß aber berücksichtigt werden, daß das reine Sauerstoffgas durch Ueberreizung schädlich wirken kann. Eine sehr weit verbreitete Anwendung findet der Sauerstoff noch in seinen Verbindungen mit andern Körpern. Technisch-chemisch dient das Sauerstoffgas zur Belebung der Alkoholflamme, um die größte Hitze hervorzu- bringen, zu welchem Zweck man ihn durch eine enge Röhre aus Reservoirs, eigenthümlichen hierzu gebauten Apparaten (Sauerstoffgasgebläse), oder im Entwicklungsmoment auf den Grund der Alkoholflamme streichen läßt.

### Hydrogenium.

Gas hydrogenium, Aër inflammabilis; Wasserstoff, Wasserstoffgas, wassererzeugender Stoff, Wasserbase, brennbare oder inflammable Luft. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Wasserstoffgas findet sich nie im reinen Zustand, doch soll es in höchst geringer Menge in der atmosphärischen Luft enthalten sein; in Verbindung mit Sauerstoff findet es sich im Wasser, mit Kohlenstoff im feurigen Schwaden der Steinkohlenbergwerke, in der Sumpfluft und im Petroleum und mineralischen Talgarten, mit Stickstoff im Ammoniak und mit Schwefel in der Hydrothionsäure; endlich ist es auch ein Bestandtheil aller organischen Körper. Es wurde zuerst von Hales durch Behandlung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und von Cavendish untersucht, und durch Verbrennen mit Sauerstoff in Wasser verwandelt. Lavoisier und Laplace erkannten es 1781 als die brennbare Grundlage des Wassers, und stellten es aus des letzteren Dämpfen beim Leiten durch einen glühenden Flintenlauf dar; 1800 fanden es Carlisle, Banks, Nicholson u. A. bei der Zerlegung des Wassers durch die Volta'sche Säule, und Döbereiner und Fuchs lehrten es 1826 durch Hilfe einer einfachen elektrischen Kette chemisch rein darstellen, und ersterer in demselben Jahre, daß es auf trockenem Wege beim Glühen eines Gemenges von Kali- oder Kalkhydrat mit fein zerkleinerter Eisenfeile gewonnen werden könne.

Darstellung. Das Wasserstoffgas wird durch Zerlegung der Wasserstoffsäuren oder des Wassers auf elektrischem, pyrochemischem und hydrochemischem Wege gewonnen; der letztere Weg wird gewöhnlich als der einfachste und bequemste benutzt. Man gibt in eine Glasflasche von 12—15 Unzen Inhalt 2 Loth fein gestücktes oder gekörnnes, durch Destillation

gereinigtes Zink, 12 Loth Wasser und 6 Loth Salzsäure und setzt sogleich mittels eines durchbohrten Korfes eine passende Gasleitungsröhre unter die Brücke der pneumatischen Wanne. So wie die Salzsäure mit dem Zink in Berührung gebracht worden ist, entwickelt sich unter Aufwallen und Schäumen Wasserstoffgas, welches durch die nun aufzusetzende Gasleitungsröhre mit der atmosphärischen Luft des Gefäßes vermengt entweicht; das austretende Gas läßt man so lange entweichen, als die auf der Oberfläche des Wassers der pneumatischen Wanne sich zeigenden Gasblasen bei Annäherung eines brennenden Körpers unter Explosion verbrennen; sobald die austretenden Gasblasen ohne Explosion abbrennen, ist die atmosphärische Luft entfernt und reines Wasserstoffgas tritt auf, welches in bereit gehaltenen mit Wasser gefüllten Flaschen aufgesammelt wird. Diese werden dann unter Wasser mit gutschließenden Korfstöpfen verschlossen und mit ihrer Mündung nach unten in Wasser aufgestellt. Da jedoch dieses Wasserstoffgas immer etwas Geruch enthält, welcher durch das Vorhandensein anderer gasförmiger Substanzen bedingt wird, wie z. B. Schwefelwasserstoff oder ein eigenthümlicher Kohlenwasserstoff, herrührend von dem in Zink enthaltenen Kohlenstoff oder Schwefel, und will man diese Beimengungen entfernen, so verbindet man mit dem Entwicklungsgefäß des Wasserstoffgases mittels einer zweischenklichen Gasleitungsröhre eine andere Flasche, welche entweder eine Woulffsche, d. h. mit 2 oder 3 Oeffnungen versehene oder eine sehr weithalsige ist, damit in dem sie schließenden Kork sowohl die zweischenkliche Verbindungsröhre, als auch die nach der Brücke der pneumatischen Wanne führende Gasleitungsröhre luftdicht eingesezt werden kann; in diese Flasche bringt man eine Auflösung von Kali in Wasser oder Alkohol; das aus dem Entwicklungsgefäße entweichende Wasserstoffgas muß nun durch die Verbindungsröhre, deren eine in dem Entwicklungsgefäß befindliche Schenkel nur bis unter den Kork reicht, während der andere in der Kalialösung bis an den Boden des Gefäßes langt, streichen und geht dann durch die Lauge, an welche es seine Verunreinigungen abtrifft, nach der Oberfläche, von wo es durch die Gasleitungsröhre weiter geleitet wird; es wird auch hier nicht eher als reines Wasserstoffgas aufgesammelt, als bis es bei Annäherung eines brennenden Körpers ruhig, ohne zu explodiren abbrennt. Eine andere Reinigungsart ist von J. W. Döbereiner entdeckt worden, nämlich das Wasserstoffgas in passenden Gefäßen unter Einfluß der Sonnenstrahlen der Einwirkung frisch ausgeglüheter, mit Wasser getränkter Holzkohle auszusetzen. — Statt der Salzsäure kann man sich auch der verdünnten Schwefelsäure zur Darstellung des Wasserstoffgases und sich dabei, so wie aber auch bei der ersten Methode, des geraspelten Eisens und eines abgeänderten Apparates bedienen. Man nimmt eine Woulffsche Flasche mit zwei Oeffnungen und bringt in die eine Oeffnung mittels eines durchbohrten Korfes einen Trichter mit einer Röhre, welche beinahe an den Boden des Gefäßes reicht, und in die andere Oeffnung die Gasleitungsröhre oder die oben beschriebene in Kalialösung mündende Verbindungsröhre. In das Entwicklungsgefäß bringt man die Eisenfeilspäne oder das geförnte Zink und etwas Wasser, so daß der Hals des Trichters in dieses mündet, und läßt alsdann durch den Trichter, in kleinen Mengen und so lange, die mit 4 — 6 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zulaufen, als zur Entwicklung der gehörigen Menge von Wasserstoffgas erforderlich ist. — Die ältere Methode der Darstellung des Wasserstoffgases besteht darin, daß man einen an beiden Seiten offenen Flintenlauf mit kleinen eisernen Nägeln oder Eisendrah-

beinahe anfüllt und ihn in einen passenden Windofen so einlegt, daß beide Enden desselben einige Zolle hervorragen; an das eine Ende befestigt man mittels eines durchbohrten Korkes eine gläserne, zum Theil mit Wasser angefüllte Retorte, an das andere Ende die Gasleitungsröhre. Wenn alles luftdicht verbunden ist, so wird der Flintenlauf durch unter-, bei- und übergelegte brennende Kohlen bis zum Glühen gebracht; ist dieser Punkt eingetreten, so wird das in der Retorte befindliche, zuvor schon erwärmte Wasser bis zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis man die gehörige Menge von Gas, welches Wasserstoffgas ist, erhalten hat; das auftretende Gas wird nicht eher gesammelt, bis es rubig abbrennt, ist aber immer ziemlich unrein. — Ein chemisch-reines Wasserstoffgas, wie es aber auch nur zu wissenschaftlichen Untersuchungen erforderlich ist, erhält man nur auf elektrischem Wege, entweder durch die Thätigkeit der galvanischen Säule nebst Sauerstoffgas in eigenthümlichen, in der neuesten Zeit sehr verbesserten Apparaten, wie der Grove'sche Apparat oder die Bunsen'sche Kohlenbatterie darstellen, oder allein bei dem Contact eines unedlen und eines edleren Metalles. Kleine Mengen von Wasserstoffgas erhält man auf letzterem Wege schon, wenn man einen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure angefüllten Platintiegel in einer mit derselben verdünnten Säure angefüllten Schale umstürzt und auf den nach aufwärts gefebrten Boden des Tiegels ein Stück Zink legt, wo sich dann augenblicklich an der ganzen inneren und oberen Fläche des Tiegels Wasserstoff entwickelt, und das auf der inneren Fläche des Tiegels sich entwickelnde Gas die Flüssigkeit verdrängt und statt deren ansammelt. Da in officinen selten größere Platintiegel anzutreffen sind, so kann man sich, wenn unbedingt chemisch-reines Wasserstoffgas erforderlich sein sollte, eines wohlfeileren Apparates bedienen, welcher in Folgendem besteht: Man nimmt eine an beiden Enden offene Glasröhre oder eine am Boden abgesprengte Kölnisch-Wasserflasche und verschließt die eine Seite mit einer gut gereinigten thierischen Blase; an die andere Oeffnung der Röhre wird, nachdem man die Röhre mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angefüllt hat, mittels eines durchbohrten Korkes eine Gasleitungsröhre und neben dieser das Ende eines spiralförmig aufgewundenen Platindrabtes, dessen Spirale in die verdünnte Säure eintaucht, befestigt und vorsichtshalber der ganze Kork mit Siegellack überzogen. Der so vorgerichtete Apparat wird, mit der durch die Blase verschlossenen Oeffnung nach unten, in ein weiteres Gefäß gestellt, in welchem eine Auflösung von Salmiak in Wasser befindlich ist und an seine Seite ein Streifen Zinkblech so angelegt, daß dieses unten durch eine rechtwinkelige Biegung mit der Blase in Berührung gesetzt wird; bringt man nun den Zinkstreifen und das aus dem Kork hervorragende Ende der Platinspirale in unmittelbare Berührung, so wird durch die dadurch hervorgerufene Contactelektricität das Wasser so zersetzt, daß sich der Wasserstoff an der Platinspirale, statt deren man auch eine von Kupferdraht anwenden kann, abscheidet, während der Sauerstoff des Wassers durch die Blase an das Zink tritt, mit diesem ein Dryd darstellend, welches sich in der Salmiaklösung löst. Der freiwerdende Wasserstoff wird, um ihn rein zu erhalten, über ausgekochtem Wasser aufgesammelt. Die Beimengung von atmosphärischer Luft kann dadurch vermieden werden, daß man die Röhre vor dem Aufsetzen des Korkes vollständig mit verdünnter Säure anfüllt; wird dieser dann aufgesetzt, so verdrängt er die überschüssige Säure durch die Gasleitungsröhre und hiedurch auch die in dieser enthaltene Luft. Eine ähnliche

und wohlfeilere, aber langsamer wirkende Vorrichtung zur Entwicklung des Wasserstoffgases auf elektrischem Wege ist die Runge'sche Zinkeisenfette, welche darin besteht, daß man ein Stück blanken Zindrabt mit blankem Eisendraht fest anliegend umwickelt und in eine mit Kalilauge angefüllten Glasröhre gibt. Durch die Berührung beider Metalle wird ebenfalls das Wasser zerlegt, der Wasserstoff entweicht und der Sauerstoff verbindet sich mit dem Zink zu Dryd, welches sich in der Kalilauge löst und so immer eine reine Zinkoberfläche erhalten wird.

**Erklärung.** Bei der Darstellung des Wasserstoffgases mittels Zink, Salzsäure und Wasser wird nicht das Wasser, sondern die Salzsäure zersezt, indem das Zink aus dieser, welche eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff ist, das Chlor aufnimmt, damit ein in Wasser lösliches Salz, Chlorzink, bildend, und den Wasserstoff gasförmig abstößt; dieser Proceß läßt sich durch die Formel  $Zn + HCl = ZnCl + H$  ausdrücken; das Wasser dient nur dazu, die Einwirkung der Salzsäure auf das Zink minder energisch zu machen und das gebildete Chlorzink aufzulösen. Wird hingegen, statt der Salzsäure, die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure und Zink oder Eisen zur Entwicklung des Wasserstoffgases benutzt, so wird das Wasser zersezt, indem das mächtige Bestreben der Schwefelsäure sich mit einem basischen Dryde zu verbinden, das Zink bestimmt, das Wasser zu zerlegen, sich mit dessen Sauerstoff zu verbinden und mit der Schwefelsäure ein Salz zu bilden, welches sich in dem überschüssigen Wasser auflöst, während der Wasserstoff gasförmig abgeschieden wird; dieser Proceß wird durch die Formel  $Zn + SO_3 + HO = (ZnO + SO_3) + H$  ausgedrückt. — Bei der Zersezung des Wasserdampfes durch Eisen wirkt die in der Hitze gesteigerte Affinität des Eisens zum Sauerstoff des Wassers zur Abscheidung des Wasserstoffes und der Proceß wird durch die Formel  $Fe + HO = KO + H$  ausgedrückt.

**Eigenschaften.** Das Wasserstoffgas ist permanent elastisch, vollkommen farblos und in seinem reinen Zustand gänzlich geruch- und geschmacklos, und zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es der leichteste Körper unseres Planeten ist, denn es ist 16mal leichter als das Sauerstoffgas und 100 Kubikzolle desselben wiegen in wasserfreiem und reinem Zustand bei 28" Barometerst. und 0° C. nur 2,625 Gran Nübn. Mch. Gew.; wie es jedoch aus gewöhnlichem Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure gewonnen wird, hat es immer einen unangenehmen Geruch, afficirt eigenthümlich die Geschmacksorgane und ist minunter nur 5mal leichter als das Sauerstoffgas; es ist so dünn, daß es durch die feinsten Glasrögen, wodurch andere Gasarten nicht entweichen können, austritt, hat jedoch im Verhältniß seiner Dichtigkeit die stärkste Lichtbrechende Kraft. Das Wasserstoffgas unterhält nicht das Verbrennen, so daß ein brennender Körper in demselben verlöscht, brennt aber in Berührung mit Sauer- oder atmosphärischer Luft, wobei es zwar fast gar nicht leuchtet, besonders wenn es rein ist, aber dabei die größte Hitze entwickelt, indem es unter allen Körpern die größte Menge von Sauerstoff aufnimmt. Wird es in größeren Mengen mit atmosphärischer Luft vermischt entzündet, so verbrennt es beim Anzünden plötzlich und mit einem Knall, wobei es, wenn man das Gemische, welches Knallgas genannt wird, in einem verschlossenen oder nur wenig geöffneten Gefäß entzündet, dieses zerschmettert. Für sich ist das Wasserstoffgas nicht athmenbar, doch läßt es sich, mit atmosphärischer Luft vermischt, einige Zeit einathmen; es reagirt weder sauer noch alkalisch und löst sich nur wenig in Wasser.

**Prüfung.** Das für medicinische Zwecke bestimmte Wasserstoffgas

muß möglichst geruch- und geschmacklos sein, und mit seinem halben Volumen reinem Sauerstoffgas vermischt ein Gasgemenge geben, welches sich in einer Verpuffungsröhre durch den elektrischen Funken vollkommen verbrennen läßt, d. h. es darf nach stattgefundenener Verpuffung keinen gasförmigen Rückstand lassen. Eine Beimengung von atmosphärischer Luft erkennt man daran, daß eine gewisse, über Quecksilber in einer graduirten Röhre befindliche Menge desselben beim Einbringen von Platinschwamm oder einer Platinpille nach und nach eine Verminderung erleidet, indem das Platin den Wasserstoff bestimmt, sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Wasser zu verbinden.

Anwendung. Das Wasserstoffgas hat in medicinischer Beziehung darum Interesse, daß es nicht sowohl zertheilend und Lähmungen hebend wirkt, sondern auch, in Vermischung mit atmosphärischer Luft eingeathmet, die Stimme heller und reiner machen soll. Obemisch und technisch wendet man dasselbe zur Analyse sauerstoffhaltiger Gasgemische, zur Desoxydation mehrerer Dryde und Sauerstoffsalze, zu Platinfeuerzeugen und zur Füllung von Luftballons an.

### Nitrogenium.

Azotum, Aër azoticus s. phlogisticatus s. mephiticus, Gas azoticum; Stickstoff, Salpeterstoff, Stickstoffgas, Stickgas, Salpeterstoffgas, Stickluft, verdorbene, phlogistisirte Luft, Alkaligen. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Stickstoffgas findet sich in der größten Menge in der atmosphärischen Luft als Gemengtheil und chemisch gebunden im Ammoniak, in der Salpetersäure und vielen organischen, besonders aber thierischen Substanzen; es wurde im Jahr 1772 von Rutherford entdeckt, und 1775 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier genauer untersucht.

Darstellung. Das Stickstoffgas kann sowohl aus der atmosphärischen Luft, als auch aus Salpetersäure oder Ammoniak gewonnen werden.

1) Die atmosphärische Luft wird mit sauerstoffanziehenden Körpern behandelt; solche sind z. B. Phosphor, Wasserstoffgas, Bleiamalgam, Schwefelleber u. s. w. Nach der Pharm. univ. wird in eine mit Luft erfüllte Glasflasche von 30 — 40 Pfund Inhalt eine Auflösung von 3 Unzen Schwefelleber in 18 Unzen Wasser gegeben, die Mündung der Flasche mit einem gutschließenden Pfropfen verschlossen und die Flasche tüchtig umgeschüttelt, worauf man den Pfropfen öffnet, damit das absorbirte Sauerstoffgas durch neue atmosphärische Luft ersetzt werde, wiederum tüchtig schüttelt, öffnet u. s. f., bis beim Deffnen des Pfropfens keine Luft mehr in die Flasche dringt, was man daran erkennt, daß die etwas geneigte, den Pfropfen berührende Flüssigkeit beim Deffnen desselben keine Luftblasen einsteigen läßt. Die gut verschlossene Flasche läßt man dann noch einige Zeit ruhig stehen, damit die Schwefelleberlösung das etwa noch vorhandene Sauerstoffgas absorbiren könne. Das so erhaltene Stickgas wird kunstgemäß in andere Flaschen übergeführt, und hier mit einigen Krystallen von Bleizucker in Berührung gesetzt, um das vorhandene Schwefelwasserstoffgas zu absorbiren. — Ein einfacheres Verfahren zur Gewinnung des Stickgases besteht darin, daß man in eine mit Wasser gefüllte Glasflasche 100 Volumina atmosphärische Luft und 42 Volumina Wasserstoffgas bringt, und in die wieder aufrecht gestellte eine frisch ausgeglühete

und wieder erkaltete Platinpille einsetzt, welche an einen gehörig langen Eisendraht an den gutschließenden Pfropsen der Flasche befestigt ist; in kurzer Zeit wird die Platinpille rothglühend und Wasserdämpfe bilden sich die sich an der Wand des Gefäßes verdichten; nach Verlauf einer Stunde ist der Proceß als beendigt zu betrachten, die Flasche wird wieder umgestürzt und mit ihrer Mündung unter Wasser geöffnet, wobei so viel von diesem in das Gefäß dringt, als das Volumen des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases betrug; der gasförmige Rückstand ist reines Stickgas, wenn das Wasserstoffgas rein war. — Nach J. W. Döbereiner stellt man das Stickgas aus Salpeter auf die Weise dar, daß man diesen im feingepulverten Zustand mit 15 — 20 Theilen feingepulverten Eisenfeile vermengt, das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gibt, den überschüssigen Raum mit trockenem Sand anfüllt, an die Oeffnung der Röhre eine Gasleitungsröhre setzt, diese mit ihrer Mündung in der pneumatischen Wanne in die Oeffnung einer mit Wasser angefüllten und umgestürzten Flasche bringt, und hierauf das Gemische so lange mit der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, als noch Gasblasen sich zeigen, welche reines Stickgas sind. — Aus Ammoniak erhält man das Stickgas, wenn man in eine doppelhalsige Flasche, welche mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit angefüllt ist, Chlorgas einstreichen läßt, und das dabei sich entwickelnde Gas durch eine in den zweiten Hals der Flasche angebrachte Gasleitungsröhre in eine andere mit Wasser angefüllte und in Wasser umgestürzte Flasche führt. Diese Darstellung ist jedoch mit großer Gefahr verbunden, wenn man mehr Chlorgas in die Ammoniakflüssigkeit streichen läßt, als zur Bildung des Salmiaks nothwendig ist, indem sich nachher eine Verbindung von Chlor mit Stickstoff bildet, die sich in blartigen Tropfen zeigt, welche sich jedoch bei der geringsten Erschütterung unter der furchtbarsten Explosion wieder zerlegen. — Das Stickgas kann auch noch durch Behandlung des Muskelfleisches mit verdünnter Salpetersäure bei 30° C. erhalten werden; man gibt beide Körper in eine davon erfüllte Glasugel, setzt auf diese eine Gasleitungsröhre, welche in eine mit Wasser angefüllte und umgestürzte Flasche mündet und erhitzt bis zur angegebenen Temperatur; das sich dabei entwickelnde Gas wird nachher mit Kaltmilch geschüttelt, um die gleichzeitig gebildete und übergeführte Kohlensäure zu entfernen.

Erklärung. Bei der Behandlung der atmosphärischen Luft mit Schwefelleber, einer Verbindung von Schwefel und Kalium, wird der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von den Bestandtheilen der Schwefelleber absorbiert und diese zum Theil in schwefelsaures Kali verwandelt; der Proceß läßt sich durch die Formel  $4N_2O + KS = KO + SO_2 + 8N$ , wenn man die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft unter  $N_2O$  ausdrücken will, versinnlichen. — Auch das Wasserstoffgas entzieht der atmosphärischen Luft unter Mitwirkung von schwammigem Platin den Sauerstoff, welcher das doppelte seines Volumens von jenem Gas erfordert, um in Wasser umgewandelt zu werden. — Bei der Darstellung des Stickgases aus Salpeter mittels Eisenfeile wird dieser, welcher aus Kali und Salpetersäure besteht, zerlegt; die Salpetersäure, bestehend aus Stickstoff und Sauerstoff, entläßt letzteren an das Eisen und das Stickgas wird frei, während Kali und oxydirtes Eisen im Rückstand bleiben; der Proceß läßt sich durch die Formel  $5Fe + (KO + NO_2) = 5FeO + KO + N$  ausdrücken. — Bei der Behandlung des in Wasser gelösten Ammoniaks, welches aus 1 Misch. Gew. Stickstoff und 3 Misch. Gew. Wasserstoff besteht, mit Chlorgas

entzieht dieses einem Theil des ersteren seinen Wasserstoff, damit Salzsäure und als solche mit einem anderen Theil Ammoniak Salmiak bildend, während Stickgas in Freiheit gesetzt wird; der Proceß wird durch die Formel  $4\text{NH}_3 + 3\text{Cl} = 3(\text{NH}_3 + \text{ClH}) + \text{N}$ . versinnlicht. — Bei Befolgung der zuletzt angegebenen Methode zur Darstellung des Stickgases wird der Stickstoff wahrscheinlich theils aus dem Fleisch, theils aus der Salpetersäure in Freiheit gesetzt.

**Eigenschaften.** Das Stickstoffgas ist permanent elastisch, farb-, geruch- und geschmacklos und etwas leichter als die atmosphärische Luft, denn 100 Kubitzoll wiegen bei 28" var. Barom. und 0° C. 36,75 Gran Körnb. Med. Gew. Es reagirt weder sauer noch basisch, wird nur in geringer Menge von Wasser absorbiert, ist weder zündbar noch brennbar, und kann weder das Verbrennen noch das Athmen unterhalten, und ist überhaupt ein höchst indifferenter Körper, da es sich mit keinem einfachen Stoff unmittelbar verbindet.

**Prüfung.** Verunreinigungen des Stickstoffgases können Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickstoffoxydgas, Schwefelwasserstoffgas oder Kohlenstoffgas sein; ersteres entdeckt man durch eine Platinville, wenn eine gewisse Menge in einer graduirten Röhre über Quecksilber befindliche Menge des Gases mit  $\frac{1}{2}$  Wasserstoffgas vermengt, durch jenes Agens eine Raumverminderung erleidet; das Wasserstoffgas wird auf gleiche Weise ermittelt, wenn man in das zu untersuchende Gas etwas Sauerstoffgas strömen läßt. — Die Beimischung des Stickstoffoxydgases wird durch Schütteln mit einer Auflösung von frisch bereitetem Eisenvitriol und die des Kohlenstoffgases durch Schütteln mit Kalkmilch durch die in beiden Fällen stattfindende Raumverminderung entdeckt; die geringste Beimischung von Schwefelwasserstoffgas wird sowohl durch den Geruch, als auch durch die einer Bleisalzlösung mitgetheilten dunklen Färbung ermittelt.

**Anwendung.** Das Stickstoffgas ist in der Beziehung von Interesse, daß es den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht, und der Bestandtheil mehrerer höchst wichtigen Arzneimittel, wie der Salpetersäure, Ammoniaksalze, der Blausäure, der organischen Salzbasen, der meisten thierischen Nahrungsmittel u. s. w. ist. In reinem Zustand ist es bei chronischen Lungenkrankheiten vorgeschlagen worden.

## C h l o r u m.

Chlorinum, Chlorina, Gas Chlorig, Halogenium, Murigenium, Aër oxymuriaticus; Chlor, Chlorine, Chlorigas, Chlorigas, Halogen, oxygenirtes salzsaures Gas, zündendes Gas; in der wässerigen Lösung: Aqua Chloriga s. chlorata s. chlorinica s. oxymuriatica s. oxygenomuriatica s. halogenata s. alexiteria oxygenata s. superoxydi muriatosi, Chlorum aqua solutum, Chlorum liquidum, Chlorina liquida, Liquor Chlorig, Acidum muriaticum oxygenatum s. dephlogisticatum liquidum, Acidum salis oxygenatum s. dephlogisticatum, Spiritus salis marini dephlogisticatus, Solutio alexiteria oxygenata, Liquor alexiterius oxygenatus; Chlorwasser, flüssige Chlorine, flüssiges Halogen, wässerige Chlorflüssigkeit, wässerige Chlorine, flüssige oxygenirte oder dephlogistisirte Salzsäure, Salzsäurehyperoxydul, sauerstoffhaltige, übersaure, sauervolle oder vollkommene Salzsäure. Pharm. bavar., austriac., hass., boruss., hannov., saxon., slesv. hols., badens. et univ.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Chlor findet sich sehr häufig verbreitet, aber niemals frei, sondern gebunden in der Salzsäure, dem Kochsalz und verschiedenen andern salzsauren Salzen. Es wurde im Jahr 1774 von Scheele bei Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure entdeckt und von diesem Chemiker dephlogistisirte Salzsäure benannt; Berthollet betrachtete diesen Körper als eine oxydirte Salzsäure, eine Ansicht, die sich durch sehr viele Gründe halten ließ, bis endlich im Jahr 1809 Gay-Lussac und Thenard und etwas später H. Davy durch ihre Versuche bestimmt wurden, diesen Körper als einen einfachen zu betrachten; letzterer Chemiker gab ihm wegen seiner Farbe den jetzt gebräuchlichen Namen Chlor.

**Darstellung.** Das Chlor wird sowohl aus Kochsalz, als auch aus der Salzsäure gewonnen. Die einfachste Weise ist die Darstellung aus Braunstein und Salzsäure, welche Methode zur Darstellung des wässerigen Chlors auch die Pharm. saxon. vorschreibt. Man gibt in eine Glas-Phiole oder Retorte, welche das 2 — 3fache der einzutragenden Materialien fassen kann, 3 Unzen feingepulverten Braunstein und 12 Unzen käufliche Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und schüttelt das Ganze einige Zeit um, damit alle pulverigen Theile mit der Säure in Berührung kommen; auf die Mündung der Phiole oder an den Hals der Retorte fügt man, mittels eines durchbohrten Korkes, ein passend gekrümmtes Gasleitungsrohr und sichert den luftdichten Verschluss noch durch Umlegen von thierischer Blase, Gauthuc oder einem Kitt von Thon und Leinöl. Die Gasleitungsröhre führt man in eine Woulffsche Flasche, welche mit einer zweiten und dritten verbunden ist; in diese gibt man so viel desillirtes Wasser, daß sie ungefähr zu  $\frac{2}{3}$  von mehreren Pfunden angefüllt werden. Um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist es zweckmäßig, Flaschen mit 3 Oeffnungen zu nehmen, um in die dritte Oeffnung jedesmal eine Glasröhre, welche bis unter den Spiegel des Wassers reicht, einzusetzen zu können. Alle Korke werden noch mit einem der oben angegebenen Mittel luftdicht verschlossen und mit der letzten, reines Wasser enthaltenden Flasche noch eine andere verbunden, in welcher sich eine Auflösung von 1 Th. gereinigter Potasche in 6 Th. Wasser befindet. Die Wasser enthaltenden Flaschen werden entweder in weiteren Gefäßen mit Wasser umgeben oder mit befeuchteter Leinwand bedeckt und der Apparat in einem dunkeln oder wenigstens nicht allzubellen Raum aufgestellt. Ist der Apparat vollkommen zusammengestellt, so erhitzt man das Gemische von Braunstein und Salzsäure vorsichtig mit einer Spirituslampe oder, die Retorte auf einem Drahtkorb oder in ein Sandbad gestellt, über Kohlenfeuer; jedoch ist eine stellbare Weingeistlampe immer vorzuziehen, da man mittels dieser die Hitze leichter erniedrigen oder erhöhen kann. Das Chlorgas entwickelt sich schon bei gewöhnlicher, noch schneller bei erhöhter Temperatur, treibt die atmosphärische Luft des Gefäßes vor sich her und geht durch das Wasser der Woulffschen Flaschen; was in diesem sich nicht löset, wird in Auflösung der Potasche vollkommen absorbirt, so daß, wenn alles luftdicht verschlossen war, kein Chlor entweichen und auf die Respirationsorgane wirken kann. Der Sicherheit wegen ist es jedoch nothwendig, den Apparat unter einem gutziehenden Schornstein aufzustellen und Ammoniakflüssigkeit in Bereitschaft zu halten, da man mittels dieser, selbst die kleinste Oeffnung in dem Apparat entdecken kann, indem das aus diesen entweichende Chlor bei Annäherung von Ammoniak weiße Dämpfe bildet. Man läßt das Chlorgas so lange durch das Wasser streichen, als von

diesem noch absorbiert und aus dem Gemische von Braunstein und Salzsäure noch Chlor entwickelt wird, worauf man den Apparat auseinander nimmt und den Inhalt der einzelnen Flaschen auf ihre Stärke nach der weiter unten anzugebenden Methode prüft. Das schwächere Wasser wird entweder beseitigt oder zu einer neuen Chlorwasserbereitung benutzt, wenn diese unmittelbar darauf vorgenommen wird. Das stärkere Chlorwasser wird in kleine, etwa 1 — 2 Unzen Wasser haltenden Flaschen vertheilt, wo möglich mit gut passenden Glasstopfen verschlossen und an einem kühlen und dunkeln Ort aufbewahrt. Diese Art der Darstellung hat jedoch den Nachtheil, daß das Chlorwasser leicht verunreinigt sein kann; die käufliche Salzsäure ist sehr oft bromhaltig und gibt dann bei der Behandlung mit Braunstein bromhaltiges Chlor aus; auch ist der Braunstein sehr oft eisenhaltig, so daß sich Eisenchlorid bildet, welches in geringer Menge mit dem Chlorgas übergetrieben wird; selbst durch Ausspritzen des Gemisches von Braunstein und Salzsäure oder durch zu rasches Plagen der bei der Erwärmung in dem Gemische sich bildenden Blasen können Verunreinigungen übergeführt werden. Es ist daher nothwendig, um diesen Uebelstand zu vermeiden, entweder, wie die meisten der angeführten Pharmacopöen vorschreiben, die erste Flasche, welche mit dem Entwicklungsgefäß des Chlors verbunden ist, nur mit so viel Wasser anzufüllen, daß die Gasleitungsröhre einige Zoll in dasselbe reicht, oder, wie die Pharm. univ. es vorschreibt, statt des gewöhnlichen Wassers, in die erste Flasche eine verdünnte Kalilauge zu gießen. In dieser verdichteten oder zersetzten sich die übergeführten fremdartigen Theile und reines Chlorgas geht von hier nach den übrigen damit verbundenen Flaschen über.

Alle übrigen oben angeführten Pharmacopöen schreiben, statt der Salzsäure und Braunstein, ein Gemisch von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure zur Chlorgas- oder vielmehr Chlorwasserbereitung vor. Im Allgemeinen wird ebenso verfahren, wie eben angeführt. Der feingepulverte Braunstein wird mit dem scharf getrockneten und fein zerriebenen Kochsalz innigst gemengt, auf das in eine Retorte gegebene Gemenge eine wiederum erkaltete Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser gegeben, die Retorte mit dem Woulff'schen Apparat verbunden und hierauf erhitzt, bis alles Gas ausgetrieben oder das vorgeschlagene Wasser mit Chlorgas gesättigt ist. Jedoch sind die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Körper genommen werden sollen, sehr verschieden vorgeschrieben worden. Die Vorschriften sind vergleichend:

	Pharm. univ. bavar.,	austr.,	hess.,	horuss.,	hannov.,	slesv. hols.,	badens.
Kochsalz	4	4	4	4	4	4	4
Braunstein	3	1	1	2	2 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>	4	2
Wasser	—	—	3	2	—	—	—
Schwefelsäure	12	2	6	4	3 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	6	1 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>
Wasser	4	6	6	4	3 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	3	1 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>
Vorschlagwasser	152	40	24	48	*)	12	64

\*) Die preussische und baden'sche Pharmacopöe schreiben vor, das aus dem angegebenen Gemische sich entwickelnde Chlorgas in Gefäßen über Wasser aufzufangen, bis diese zu  $\frac{1}{2}$  davon angefüllt sind, sie zu verschließen und dann mit dem rückständigen  $\frac{1}{3}$  Wasser so lange zu schütteln, bis alles Chlorgas absorbiert ist.

Das richtige Verhältniß hat die Pharm. badens. gegeben; jedoch ist die berechnete Zusammensetzung des Gemisches, wenn alle Theile rein sind und die Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. ist, 4 Th. Kochsalz, 3 Th. Braunstein und 6 $\frac{1}{3}$  Th. Schwefelsäure.

Eine dritte Methode der Darstellung des Chlors besteht darin, daß man mit 1 Th. feingepulvertem Braunstein ein Gemisch von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, 1 Th. Wasser und 4 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in den oben beschriebenen Apparat in Verührung bringt.

Soll das Chlorgas als solches aufgesammelt werden, so setzt man an das Entwicklungsgefäß eine gewöhnliche passend gebogene Gasleitungs- röhre, welche man nach einem Gefäß von Holz oder Porcellan führt, das mit heißem Wasser oder einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt ist, und sammelt hier in ebenfalls mit heißem oder Salz-Wasser vorrätzig gefüll- ten Flaschen das auftretende Chlorgas an, worauf man die Gläser mit eingeschliflenen und mit Fett bestrichenen Glasstopfen verschließt und auf- recht stehend an einem dunkeln Ort aufbewahrt. Da beim Wechseln der Gefäße ein Ausströmen von Chlorgas nicht zu vermeiden ist, so ist gut, an verschiedenen Orten etwas Ammoniak aufzutropfeln, damit dessen Dämpfe das Chlor neutralisiren und die ganze Operation an einem Orte vorzunehmen, wo sich keine metallenen Gegenstände befinden, indem diese durch die Chlordämpfe sehr leiden.

Erklärung. In dem ersten Prozesse wird die Salzsäure, welche eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Chlor und Wasserstoff ist, durch den Sauerstoff des Braunsteins, einer Verbindung von 1 Misch. Gew. Mangan und 2 Misch. Gew. Sauerstoff, zersezt, indem sich ihr Wasserstoff mit dem ganzen Sauerstoff des letzteren zu Wasser verbindet, wodurch Chlor in Freiheit gesezt wird, welches sich jedoch im Entwicklungs- momente zur Hälfte mit dem entsauerstofften Mangan verbindet. Der Proceß wird durch die Formel:  $MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$ . aus- gedrückt. — Der zweite Proceß ist eigentlich derselbe, nur daß hier erst die Salzsäure gebildet und dann erst wieder zersezt wird. Das Kochsalz, eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Natrium und Chlor, wird durch das Bestreben der Schwefelsäure, sich mit einem basischen Dryd zu verbinden, bestimmt, auf einen Theil des vorhandenen Wassers zerle- gend zu wirken; das Natrium verbindet sich mit Sauerstoff zu Natron und dieses mit Schwefelsäure, das Chlor aber mit dem gleichzeitig frei- gewordenen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure und diese wirkt auf das Manganhyperoxyd so, daß es dieses nur, bei gehörigem Vorhandensein von Schwefelsäure, in Manganoxydul verwandelt, welcher sich ebenfalls mit Schwefelsäure verbindet. Der Proceß läßt sich durch die For- mel:  $NaCl + MnO_2 + 2SO_3 + HO = (NaO + SO_3) + (MnO + SO_3) + HO + Cl$ . ausdrücken. — Im dritten Prozesse endlich wirkt die Salzsäure ebenfalls, wegen der vorhandenen Schwefelsäure, auf das Manganhyperoxyd nur so weit reducirend, daß es dieses in Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, verwandelt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff der Salzsäure und Chlor wird frei. Der Proceß wird durch die Formel:  $MnO_2 + HCl + SO_3 = (MnO + SO_3) + HO + Cl$ . ausge- drückt. Diese letztere Methode hat besonders da Vortheile, wo man das reine schwefelsaure Manganoxydul gut benutzen kann.

Eigenschaften. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur und Druck gasförmig und von grünlich-gelber Farbe, läßt sich jedoch bei einem Druck von 4—5 Atmosphären zu einer tropfbaren grün-gelben Flüssig- keit von 1,33 spec. Gew. condensiren; es ist  $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als die at- mosphärische Luft und 100 Kubitzoll wiegen bei 28" par. Bar. und 0° C. nahe 96 Gran Körnb. Med. Gew., hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch und wirkt so heftig auf die Respirationsorgane, daß Husten,

Beklemmung, Heiserkeit und beim öfteren Einathmen Blutspeien und Schwindsucht veranlaßt werden, weshalb man sich bei seiner Darstellung sehr vorsichtig benehmen muß. Das Chlor ist nicht brennbar und unterhält auch nicht das Verbrennen von glühenden Kohlen und kohlenhaltigen Körpern, verbindet sich jedoch mit vielen anderen brennbaren Körpern, entweder bei gewöhnlicher oder in erhöhter Temperatur unter Feuerentwicklung. Die wichtigen Eigenschaften des Chlor sind die, daß es im feuchten Zustande alle Pflanzenfarben, selbst den sonst so beständigen Indig, und alle übelriechenden Ausdünstungen kranker oder todtier Thiere und Pflanzen zerstört.

Das Chlorgas löst sich in ziemlicher Menge im Wasser auf, so daß 1 Maas Wasser 2 Maas Chlorgas absorbiren kann. Das Chlorwasser hat die Farbe und den Geruch des Gases und einen herben, nicht sauern Geschmack, setzt bei  $-1$  oder  $2^{\circ}$  C. dunkelgelbe, schuppige Krystalle ab, welche bei sehr gelinder Erwärmung wieder in Chlorwasser und Chlorgas zerfallen; am Licht wird das Chlorwasser verändert; der Chlor wirkt auf einen Theil des Wassers zerlegend, indem es Wasserstoff anzieht und sich in Salzsäure verwandelt, während der Sauerstoff entweder entweicht oder sich mit einem Theil Wasser zu oxydirtem Wasser verbindet; auf die Pflanzenfarben wirkt es wie das feuchte Chlorgas.

Prüfung. Das Chlorgas kann man als rein von atmosphärischer Luft und Kohlen säuregas betrachten, wenn es sich von Kalkauflösung vollständig absorbiren läßt und beim Schütteln mit Kalkwasser dieses nicht trübt. Das Chlorwasser muß die angegebenen Eigenschaften besitzen und darf für den innerlichen Gebrauch nur mit destillirtem Wasser bereitet worden sein; gibt überschüssig zugesetztes Ammoniak eine Trübung oder Niederschlag, so ist zum Verdichten des Chlorgases Brunnenwasser oder sonst unreines Wasser verwendet worden; auch darf salpetersaures Silberoxyd keinen weißen Niederschlag, höchstens eine geringe Trübung hervorbringen, indem selbst bei Abwesenheit salzsaurer Salze dann eine Veränderung eintritt, wenn das Chlor auf das Wasser zerlegend gewirkt hat, denn von Salzsäure freies Chlorwasser wirkt nicht auf Silberauflösungen. Das beste Prüfungsmittel auf die Stärke des Chlorwassers ist die Auflösung des Indigs in Schwefelsäure; man nimmt eine bestimmte Quantität der letzteren und versetzt diese in kleinen abgemessenen Portionen mit Chlorwasser, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden ist.

Anwendung. Das Chlor wirkt reizend, stärkend, säulnißwidrig und ägend, und wird sowohl in seinem wässerigen oder gasförmigen Zustand innerlich und äußerlich gegen fieberhafte und contagiose Krankheiten, Nervenkrankheiten, chronische Hautausschläge und bei Blausäurevergiftungen angewendet; innerlich bedient man sich des mit destillirtem Wasser bereiteten Chlorwassers am besten nur mit Wasser verdünnt oder mit einem Salepdecocet verendend; alle übrigen Zusätze organischen Ursprungs wirken mehr oder minder schnell zerlegend auf das Chlorwasser und müssen daher, mit Ausnahme sanctionirter Formeln, vermieden werden; in gasförmigem Zustand und mit atmosphärischer Luft vermischt, ist es gegen Lungenphthisis vorgeschlagen worden, doch mit mehr nachtheiligem Erfolg. Zu Räucherungen, behufs der Zerstörung von Miasmen, Contagien und stinkenden animalischen Effluvia, ist das Chlorgas mannichfaltig vorgeschlagen worden, jedoch ist es nur da anzuwenden, wo sich keine Kranken aufhalten, welche zugleich an krankhaft disponirten Respirationorganen leiden; diese Räucherungen, *Fumigationes oxymuriaticae* s. *Guyton-Mor-*

veauianac, sind in der Pharm. boruss., slesv. hols. et saxon. aufgenommen und werden auf die Weise verordnet, daß man ein Gemische von 1 Th. (nach der Pharm. slesv. hols. 1 1/2 Theil) feingeriebenen Braunstein mit 3 Theilen getrocknetem und zerriebnem Kochsalz und 2 Theile Schwefelsäure mit einer gleichen Menge Wasser vermischt, jede Mischung für sich abgibt, und bei deren Anwendung dieselben in einem offenen Gefäß vermischt und entweder bei gewöhnlicher Temperatur langsam, oder in erhöhter Temperatur rasch auf einander wirken läßt, wobei sich der Arbeiter am besten mit einer Schwammaste versehen muß. Zu Chlorgasräucherungen ist jedoch der Eblorfalk (s. d. Art.) vorzuziehen. Zur Sicherung bei ansteckenden Krankheiten sind die Chlorgasräucherungen für Gesunde bis jetzt unersetzlich und in solchen Perioden ein öfters Waschen mit verdünntem Chlrowasser sehr zu empfehlen. Für solche Fälle läßt sich das von Tourtois verbesserte Verfahren der Darstellung von Chlrowasser empfehlen, welches darin besteht, daß man in eine um ihre Ase drehbare Tonne 300 Theile Mennige, 100 Theile Kochsalz, 160 Theile Schwefelsäure und 5500 Th. Wasser gibt und die Tonne eine halbe Stunde lang umdreht; die Mennige ist ein Hyperoxyd des Bleis und wirkt wie der Braunstein, nur daß sich hier kein lösliches schwefelsaures Mangan, sondern unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bildet, welches sich rasch zu Boden setzt und durch Abgießen der nun mit Chlor gesättigten und schwefelsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit entfernt werden kann.

Um die üblen Folgen des durch übermäßiges Einathmen von Chlorgas auf die Respirationsorgane bewirkten krankhaften Zustandes zu beseitigen oder ihnen vorzubeugen, soll man nach Hübnefeld und Pleischl mit atmosphärischen Luft vermengtes, durch Uebergießen des Schwefelkalks mit verdünnter Schwefelsäure erzeugtes Schwefelwasserstoffgas benutzen, indem dieses Gas sehr leicht seinen Wasserstoff an das Chlor gibt und so unwirksam macht; ferner ist das Einathmen von auf Zucker getropftem Weingeist oder Ammoniakflüssigkeit empfohlen worden, wodurch aber die Entzündung vermehrt wird; auch ist vorgeschlagen worden, sehr vorsichtig Blausäuredampf einzuathmen, wodurch aber leicht eine wirkliche Vergiftung herbeigeführt werden kann. Das beste Verfahren zur Beseitigung der üblen Folgen gegen eingeathmeten Chlor besteht darin, daß man Wasserdämpfe einathmet und zwar am besten auf die Weise, daß man auf den Boden einer Theekanne nicht zu viel Wasser gibt, um nicht die Ausflußröhre zu verschließen, das Wasser erhitzt und die Dämpfe dann durch die Ausflußröhre einathmet. Wir fanden als Vorbeugungsmittel sehr zweckmäßig den Genuß von fett gestrichenem Butterbrod mit mäßiger Zugabe von Arak, welche von Zeit zu Zeit bei der Chlorgasbereitung oder nothwendigem Aufenthalt in einer mit Chlor vermischten Luft genossen werden und können versichern, selbst beim längeren Einathmen einer sehr mit Chlor geschwängerten Luft nur an einem 1—2 Tage lang anhaltenden Schnupfen gelitten zu haben.

## b) Flüssige Stoffe.

### Bromum.

Bromium, Brominum, Bromina; Brom, Bromin, Murid, Murin. Pharm. univ.

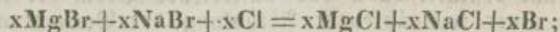
Vorkommen und Geschichte. Das Brom scheint fast stets ein

Begleiter des Chlors zu sein und findet sich mit Magnesium verbunden in der Mutterlauge des Meerwassers, der Salzseen und der Salzsoolen und ist auch von Holtzner neben Jod in einem schlesischen Zinkerz aufgefunden worden. Es wurde von Balard zu Montpellier im Jahr 1826 zufällig entdeckt, als er eine Mutterlauge auf Jod bearbeiten wollte und ist später in den verschiedenen Soolen Deutschlands aufgefunden worden.

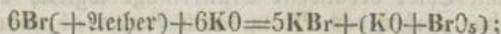
**Darstellung.** Das Brom wird zwar fabrikmäßig in der Schwedischen Apotheke zu Kreuznach und in der chemischen Fabrik zu Schönebeck dargestellt, doch müssen die Methoden seiner Gewinnung hier beschrieben werden, da sich dem Apotheker öfters Gelegenheit darbieten kann, dieselben in Anwendung zu bringen. Man erhält nach Balard das Brom auf die Weise, daß man in die bromhaltige Mutterlauge des Meerwassers oder der Soolen so lange Chlorgas einströmen läßt, bis sie sich nicht mehr färbt, wobei jedoch ein Ueberschuß an Chlor zu vermeiden ist, da durch die Bildung von Chlorbrom ein Verlust herbeigeführt wird. Die mehr oder minder dunkelfarbige Flüssigkeit wird mit Aether übergossen und mit diesem geschüttelt, worauf man den bromhaltigen Aether abscheidet und auf die Mutterlauge so oft noch frischen Aether gibt, als sich dieser beim Schütteln noch braun färbt; die verschiedenen ätherischen Flüssigkeiten werden zusammengegossen und mit einer Auflösung von Aetzkali vermischt, tüchtig umgeschüttelt, bis der Aether wieder wasserhell geworden ist, worauf man ihn von der gebildeten Salzmasse und der wässerigen Flüssigkeit abgießt und ihn wieder zur Behandlung neuer mit Chlor in Verbindung gesetzter Mutterlauge benutzen kann. Die wässerige Flüssigkeit und feste Salzmasse werden mit einander zur Trockne verdunstet, der Rückstand gegläht, zu Pulver zerrieben und mit  $\frac{1}{3}$  Braunstein vermischt in eine langhalsige Retorte gegeben, welche mit einer Vorlage versehen ist, die mit Schnee oder kaltem Wasser umgeben wird. Auf den Inhalt der Retorte gibt man eine gleiche Menge Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem halben Gewicht Wasser vermischt und wieder erkaltet war, und destillirt dann das auftretende Brom bei sehr gelinder Wärme und unter fortwährender Abkühlung der Vorlage ab. — Man kann auch die mit Chlor behandelte Mutterlauge sogleich der Destillation unterwerfen, ohne vorher das Brom durch Aether abzuschneiden. — Nach Dessfosses kann man auch die vom Salz befreite Salinenmutterlauge mit  $\frac{1}{6}$  vorher zu Brei gelöschtem Kalk kochen, das Filtrat unter öfterem Entfernen des sich auscheidenden Salzes bis zu  $\frac{1}{10}$  eindämpfen und das Brom durch Erhitzen mit Salzsäure und Braunstein abdestilliren. — Nach Hermann wird die Mutterlauge mit etwas Schwefelsäure vermischt erhitzt, um Salzsäure zu gewinnen, die schwefelsauren Salze durch Krystallisation geschieden und dann die Mutterlauge mit Braunstein und Schwefelsäure zerlegt. — Nach Löwig wird die Mutterlauge nochmals bis zum  $\frac{1}{3}$  eingedampft, einige Tage der Ruhe überlassen, von den krystallisirten Salzen durch Abgießen geschieden, die Lauge so lange mit Schwefelsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, dieser durch Coliren und Pressen entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, dann wieder der Rückstand in seinem gleichem Gewichte Wasser gelöst, von dem Ungelösten durch Coliren getrennt und mit einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure der Destillation unterworfen. — Selbst ohne weitere Behandlung kann die bloß durch Abdampfen von der noch krystallisirbaren Salzen befreite Mutterlauge durch Erhitzung mit Schwefelsäure und Braunstein auf Brom benutzt werden. — Das auf irgend eine der angegebenen

Weissen gewonnene Brom wird durch höchst vorsichtiges Destilliren über geschmolzenem salzsaueren Kalk vom Wasser befreit und dann in mit gut schließenden Glasstopfen versehenen Glasflaschen an kühlen Orten aufbewahrt. — Bei der Darstellung des Broms hat man eben so gut Vorsicht anzuwenden, als bei der Darstellung des Chlors; die Destillation darf nur bei sehr gelinder Erwärmung vorgenommen und die Vorlagen müssen formwährend kühl gehalten werden, wozu bei Sommerarbeit kaltmachende Mischungen angewendet werden müssen. — Löwig läßt die etwa in der Vorlage sich nicht verdichtenden Bromdämpfe durch eine Gasleitungsrohre in Kalilauge streichen.

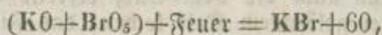
Erklärung. Das Brom findet sich in den Mutterlaugen an Magnesium und Natrium gebunden; diese Verbindungen werden beim Behandeln mit Chlorgas schon in gewöhnlicher Temperatur zerlegt, Chlor-magnesium und Chlor-natrium gebildet und das Brom wird frei und bleibt in der Lauge gelöst; dieses löst sich in Aether, während die Salzlauge nur wenig oder gar keinen Aether aufnimmt; wird dann die Lösung des Broms in Aether (welche nicht lange mit einander in Berührung sein dürfen, da sich leicht Braunkohlenstoff bildet) mit Kalilauge vermischt, so verbindet sich das Brom mit dem Kalk auf doppelte Weise, nämlich es verbindet sich zum Theil mit der metallischen Grundlage des Kali zu Bromkalium, während der aus dem Kali freigewordene Sauerstoff sich mit einem andern Theil Brom zu Bromsäure und diese sich mit dem unzerlegten Kali verbindet. Das Gemische von Bromkalium und bromsaurem Kali entläßt beim Glühen allen Sauerstoff des letzteren, so daß ebenfalls Bromkalium gebildet wird. Wird dieses Bromkalium mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, so findet derselbe Proceß statt, wie bei der Darstellung des Chlors aus Chlor-natrium und jenen beiden Körpern. Setzen wir die Mutterlauge als eine Auflösung von Brommagnesium und Bromnatrium in Wasser, so kann der verwickelte Proceß der Bromdarstellung durch folgende Formel ausgedrückt werden:



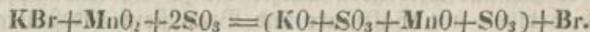
ferner:



ferner:



und



Der Zusatz von Kalk, wie ihn Desfosses vorschreibt, hat zum Zweck, das Brommagnesium in Bromcalcium umzuändern, da ersteres das Brom beim Eindampfen zum Theil als Bromwasserstoffsäure entläßt, während letzteres sich leichter ohne Verlust eindampfen und so ein größerer Theil krystallisirbarer Salze abscheiden läßt. — Die Behandlung mit Schwefelsäure nach Hermann ist auf die Erfahrung gestützt, daß wenig Schwefelsäure ohne Zusatz von Braunstein nur die Chlormetalle zerlegt, doch darf die Destillation auch nicht zu lange fortgesetzt werden. — Löwig bezweckt mit seiner Methode, die fremden Salze und Salzsäure zu entfernen, was aber in Beziehung auf letztere nicht notwendig ist, da das Chlor nicht eher bei der späteren Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure auftritt, als bis alle Brommetalle zerlegt sind. — Die nachherige Rectification über salzsaueren Kalk dient zur Entfernung des Wassers.

**Eigenschaften.** Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüchtig, dunkel braunroth, in starken Massen undurchsichtig und in dünnen Lagen schön feuerroth durchscheinend und beinahe 3mal schwerer als Wasser, indem sein spec. Gew., das des Wassers = 1 gesetzt, 2,99 ist; es hat einen höchst unangenehmen durchdringenden, in Masse der chlorigen Säure, in verdünntem Zustand der Blausäure etwas ähnlichen Geruch und einen eigenthümlich stark schrumpfenden, widrig brennenden Geschmack, verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelbbraunen, der salpetrigen Salpetersäure ähnlichen Dampf, siedet bei  $+45^{\circ}$  C. und verwandelt sich bei  $-20^{\circ}$  in eine feste, blättrig-krySTALLINISCHE, hier und da bleigraue, metallisch-glänzende Masse. Das Brom leitet in keinem der drei Aggregatzustände die Electricität, löst sich nur wenig in Wasser und ertheilt diesem eine röthliche Färbung, leicht aber in Alkohol und Aether, zerstört die Pflanzenfarben, färbt Amylon und thierische Substanzen rothgelb und wirkt giftig. Sein Dampf unterhält nicht das Verbrennen, doch verbindet er sich mit Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn unter Feuererscheinung.

**Prüfung.** Das Brom kann mit Chlor oder Jod oder mit beiden zugleich verunreinigt sein; die Verbindungen dieser beiden Körper mit Brom sind aber in Wasser weit löslicher als das reine Brom und können durch Schütteln mit Wasser entfernt werden; sättigt man dann das vom Brom geschiedene Wasser mit Kali, so entsteht bei Gegenwart von Chlor Chlorkalium und bromsaures Kali und bei Gegenwart von Jod Bromkalium und jodsaures Kali; das bromsaure oder jodsaure Kali scheidet sich beim Concentriren der Flüssigkeit ab.

**Anwendung.** Das Brom wurde zuerst von Löwig als miasmenzerstörendes Mittel statt des Chlors vorgeschlagen. Später wurde das reine Brom in Wasser gelöst von einigen Aerzten bei Drüsenkrankheiten, Anlagen zu Gicht und verschiedenen Gelenkrheumatismen angewendet; doch ist seine Benutzung noch nicht sehr verbreitet und statt seiner wird mehr das Bromkalium verwendet.

### e) Feste Stoffe.

#### J o d i u m

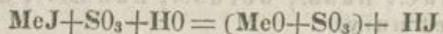
Jodum, Jodium, Antalogenium; Jod, Jodine, Fucin; Pharm. bavar., austriac., hass., boruss., hannov., saxon., slesv. hols., badens. et univ.

**Vorkommen und Geschichte.** Das Jod findet sich mit Kalium und Natrium verbunden in mehreren Seegewächsen, im Meerwasser, im Steinsalze, in der Mutterlauge einiger Salzfohlen, in einigen Schwefel- und andern Mineralwassern, mit Silber in einem mexikanischen Erz und mit Zink in einem cadmiumhaltigen schlesischen Zinkerz. Es wurde von dem Seifenfabrikant Courtois im Jahr 1811 bei Behandlung der Mutterlauge der Seetangasäure mit Schwefelsäure entdeckt und zuerst von H. Davy und noch vollständiger von Gay-Lussac untersucht.

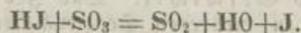
**Darstellung.** Das Jod wird in Fabriken dargestellt, wo man mehrere Verfahren seiner Darstellung in Anwendung bringt. Die gewöhnliche Methode der Gewinnung des Jodes besteht darin, daß man die im Handel unter dem Namen Varekioda oder Kelp vorkommende Asche, welche durch Verbrennen verschiedener Tangarten erhalten wird,

auslaugt und die Lauge durch Verdampfen und Krystallisation von allen krystallisirbaren Stoffen befreit: die dabei übrig bleibende Mutterlauge, welche Jod-, Chlor- und Bromnatrium, Schwefelnatrium und verschiedene andere Salze enthält, wird einige Zeit an der Luft unter Mithilfe von Wärme stehen gelassen, wodurch sich das Schwefelnatrium und andere Schwefelmetalle oxydiren, dann zur Trockne verdunstet und hierauf mit der Hälfte des Gewichtes Schwefelsäure in einer offenen Schale gelinde erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoffsäure entweichen; zuletzt wird die Masse mit der Hälfte ihres Gewichtes gepulvertem Braunstein vermischt und in einer bleiernen Retorte mit Vorlage so lange erhitzt, als sich noch violette Dämpfe an den wärmeren Theilen der Vorlage zeigen; diese Dämpfe verdichten sich in dem kälteren Theil der Vorlage zu stahlgrauen, metallisch-glänzenden Krystallen; nimmt ihre Menge nicht weiter zu, so ist der Proceß beendigt; die Krystalle werden zur Entfernung des Wassers zwischen Fließpapier gepreßt, durch nochmalige Sublimation gereinigt und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Eine andere, anscheinend einfachere Methode zur Jodgewinnung wurde von Soubeiran angegeben und von Berzelius verbessert; man löst 1 Theil krystallisirten Kupfervitriol und 2½ Theil gewöhnlichen Eisenvitriol in der hinreichenden Menge von Wasser und setzt von dieser Auflösung soviel zu der Kelpmutterlauge, als noch ein weißer Niederschlag entsteht; dieser wird ausgewaschen, getrocknet und, mit der Hälfte oder ¼ seines Gewichtes feingepulvertem Braunstein vermengt, in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte nach und nach bis zum Weißglühen erhitzt, wobei anfangs Wasser und zuletzt Joddämpfe entweichen.

Erklärung. Bei der Befolgung der ersten Methode werden die in der Mutterlauge enthaltenen Jodmetalle durch die Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf die eingetrocknete Lauge eben so zerlegt, wie Kochsalz von beiden Körpern. Ist hingegen die Gewinnung des Jodes ohne Zusatz von Braunstein vorgenommen worden, wie es oft, aber mit einem Verlust an Jod geschieht, so werden durch die Schwefelsäure und das Wasser die Jodmetalle so zerlegt, daß schwefelsaure Salze und Jodwasserstoffsäure entstehen; diese tritt nun mit der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure in chemische Wechselwirkung, indem sich der Wasserstoff der ersteren mit einem Theil des Sauerstoffes der letzteren verbindet, Jod in Freiheit und schwefelige Säure gebildet wird; die Prozesse lassen sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:

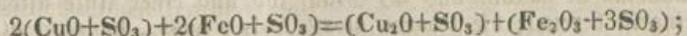


und

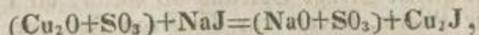


Bei Abwesenheit salzsaurer Salze kann man jedesmal Braunstein bei der Zerlegung der jodbaltigen Salzlauge anwenden; ist jedoch irgend ein salzsaures Salz vorhanden, so wird dieses dann auch zerlegt und eine Verbindung von Chlor mit Jod erhalten. — In dem zweiten Proceß bewirkt der Eisenvitriol eine theilweise Desoxydation des Kupfervitriols, indem sich auf Kosten des Sauerstoffes des Kupferoxydes schwefelsaures Eisenoryd bildet, welches auch die Hälfte der Schwefelsäure von dem Kupfervitriol annimmt; das so gebildete schwefelsaure Kupferorydul zerlegt das Jodnatrium, indem sich der Sauerstoff des Dryduls und die mit diesem verbundene Schwefelsäure mit dem Natrium zu Natron und dieses

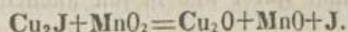
mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, während das in Freiheit gesetzte Jod sich mit dem gleichzeitig freigewordenen Kupfer verbindet; das dadurch gebildete Jodkupfer gibt, im trocknen Zustande mit Manganoxyperoxyd erhitzt, sein Jod ab, indem sich der überschüssige Sauerstoff des letzteren mit dem Kupfer verbindet. Der Proceß wird durch die Formeln:



ferner:



und



ausgedrückt.

**Eigenschaften.** Das Jod stellt bei gewöhnlicher Temperatur feste, schwarzgraue, metallisch-glänzende, dem Graphit ähnliche Blättchen dar, kann aber in sehr spizen, mitunter 1 Zoll und darüber langen rhombischen Octaedern mit zugespitzten spitzern Ecken krystallisiren, ist nur in dünnen Blättchen mit rothem Licht durchscheinend, weich, zerreiblich und nahe 5mal schwerer als Wasser, denn sein spec. Gewicht ist 4,948; es ist ein Nichtleiter der Electricität, schmilzt bei  $+105^\circ \text{C}$ . und verflüchtigt sich bei  $+180^\circ$  in schönen violetten Dämpfen, die sich sehr bald wieder verdichten; es hat einen unangenehmen, dem Chlor ähnlichen, doch schwächeren Geruch und einen herben und scharfen Geschmack, zerstört nur schwach die Pflanzenfarben, indem es dieselben vorübergehend braun färbt, ertheilt dem Stärkmehl eine blaue Farbe und wirkt in größeren Gaben giftig. Es löst sich in 7000 Th. Wasser, aber viel leichter in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung ist pomeranzengelb und färbt das Stärkmehl noch intensivblau. Bei Berührung mit Phosphor bricht das Jod in violetten Flammen aus.

**Prüfung.** Das Jod muß die angegebenen Eigenschaften haben, ist aber gewöhnlich, aber zufällig, mit Wasser, Sand u. s. w. verunreinigt und soll auch mitunter mit Schwefelantimon, blättriger Steinkohle, Graphit und Braunstein verfälscht werden. Die Gegenwart des Wassers kann man zugleich auch quantitativ dadurch bestimmen, daß man in einem genau abgewogenen Glaskölbchen ungefähr 100 Gran Jod mit 200 Gran frisch geglühtem salzsaurem Kalk vermischt und bei einer den Siedpunkt des Jodes nicht übersteigenden Temperatur das Jod wieder verdampft; die Gewichtszunahme des salzsauren Kalks zeigt die Menge des Wassers an, wenn keine andere flüchtige oder nichtflüchtige Beimengungen vorhanden waren; letztere lassen sich ebenfalls dadurch leicht erkennen, daß sie sich beim Erhitzen des Jods in einer Glasröhre nicht verflüchtigen oder nicht in Alkohol lösen.

**Anwendung.** Das Jod ist seit ungefähr 25 Jahren von den Aerzten als Heilmittel angewendet worden; theils innerlich in Weingeist gelöst als *Tinctura Jodi*, theils äußerlich in Salben und ist ein reizend lösendes Mittel, welches hauptsächlich auf die auffangenden Gefäße und drüsigen Organe, außerordentlich steigend, aber auch auf das Blutgefäßsystem und das Nervensystem wirkt und besonders gegen Drüsenkrankheiten, Skropheln, Kröpfe und zur Beförderung der Menstruation angewendet wird. Der innerliche Gebrauch des Jods ist mit großer Vorsicht vorzunehmen, da es in größeren Gaben giftig wirkt; überhaupt sollte es nie für sich, selbst nie in Weingeist gelöst, sondern stets mit den Alkalimetallen oder Magnesium verbunden angewendet werden, eine Weise, die schon früher

gebräuchlich war, indem die angeführten Verbindungen in den früher sehr gebräuchlichen und große Wirksamkeit besitzenden Carbo spongiae und Aethiops vegetabilis (Meerschwamm- und Blasenlangkohle) enthalten sind. — Die Auflösung des Jods in Alkohol, die Tinctura oder Alcohol Jodi (Jodiinktur), ist ebenfalls officinell und wird nach der Pharm. boruss., badens. et saxon. aus 48 Gran Jod und einer Unze alkoholisirten Weingeist bereitet; die Pharm. slesv. hols., hass., hannov. et univ. schreiben auf eine gleiche Menge Spiritus 40 Gran, die Pharm. austriac. 30 Gran und die Pharm. bavar. nur 25 Gran Jod vor. — Die Lösung hat eine tief dunkelbraune Farbe und ist fast undurchsichtig.

### Sulphur.

Sulphur citrinum s. in baculis; Schwefel, gelber Schwefel, Stangenschwefel. Pharm. würt., bavar., austriac., hass., boruss., hannov., saxon., slesv. hols., badens. et univ. Ferner als

#### Sulphur sublimatum.

Flores Sulphuris; sublimirter Schwefel, Schwefelblumen, Schwefelblüthen und im gereinigten Zustand Sulphur sublimatum lotum s. depuratum, Flores Sulphuris loti; gereinigter sublimirter Schwefel, gewaschene Schwefelblumen oder Schwefelblüthen. Pharm. uti supra; und

#### Sulphur praecipitatum.

Lac s. Magisterium Sulphuris, fälschlich Hydratum Sulphuris; niergegeschlagener Schwefel, Schwefelmilch. Pharm. uti supra.

Vorkommen und Geschichte. Der Schwefel kommt in der Natur sehr häufig vor und besonders im Mineralreich, theils gediegen, d. h. frei von andern Stoffen, theils mit Sauerstoff verbunden, als schwefelige Säure und Schwefelsäure frei oder mit Basen verbunden, mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff, und am häufigsten mit Metallen in den sogenannten Kiesen, Blenden u. s. w.; auch findet er sich in geringer Menge in organischen Verbindungen in mehreren Pflanzen, im Eiweißstoff u. s. w. Er ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und Plinius beschreibt ihn in seiner *Histor. natural. Lib. XXXV. C. XV.*

Gewinnung. In Italien, Sicilien u. a. D., wo der Schwefel in größerer Menge gediegen vorkommt, wird derselbe durch Bergbau gewonnen und von den erdigen Beimengungen durch Auszuschmelzen (Destillation) gereinigt. Aus seinen Verbindungen mit Metallen, gewöhnlich aus dem sogenannten Schwefelkies, wird er auf verschiedene Weise gewonnen; entweder fertigt man große abgestuzte Pyramiden von Kies, welche außen mit Lehm u. dgl. bedeckt und auf der abgestuzten Seite mit einem Loch versehen werden; diese werden von unten herauf erhitzt, wobei sich der überschüssige Schwefel in den obern Löchern der Pyramiden ansammelt und hier abgeschöpft wird. Oder die Kiese werden in besonders dazu eingerichteten Defen mit langen liegenden, vorne hölzernen Rauchfängen angezündet, wobei ein Theil Schwefel zu schwefeliger Säure verbrennt, mit welcher ein anderer Theil Schwefel entweicht und sich nach der Verdichtung im Rauchfang anlagert. Endlich werden auch die Kiese in horizontal liegenden, halbcylindrischen, thönernen oder gußeisernen Röhren, welche sich an

der einen Seite verengen und hiermit in einen mit Wasser etwas versehenen Kasten münden, während das andere Ende mit einem Deckel verschlossen wird, in einem Galeerenofen, in welchem sich mehrere solcher Röhren neben einander befinden, erhitzt, wobei sich der Schwefel in die Vorlage verflüchtigt und hier verdichtet. — Der so erhaltene Schwefel wird durch Umschmelzen gereinigt, indem man ihn zum Schmelzen bringt, die obenauffchwimmenden Unreinigkeiten abschäumt, die schwereren erdigen Beimengungen sich absetzen läßt und dann den klaren reinen Schwefel in mit Wasser genäßte hölzerne Formen zu Stangenschwefel ausgießt. Auch durch Destillation in eisernen Retorten mit Helmen wird der Schwefel gereinigt.

Die Schwefelblumen werden ebenfalls im Großen bereitet; der Schwefel wird in einen eisernen Kessel, welcher mit einem 1 — 2 Röhren enthaltenden Deckel versehen ist, oder in Retorten gegeben; die Röhren oder die Hälse der Retorten münden in eine trockne verschlossene Kammer. Beim Erhitzen der Kessel oder Retorten verflüchtigt sich der Schwefel in Dampfform, vermischt sich mit der atmosphärischen Luft der Kammer und stellt bei der Verdichtung ein lockeres Pulver dar. Zum innerlichen medicinischen Gebrauch werden die so erhaltenen Schwefelblumen so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagiren; man gibt sie in ein großes irdenes oder hölzernes Gefäß, welches mit mehreren Abzugsröhren versehen ist, und übergießt sie erst mit wenig Wasser, um durch Umrühren alle pulverigen Theile mit Wasser in Verührung zu setzen, worauf man sie mit einer größeren Quantität warmen Wassers übergießt, sie längere Zeit unter öfterem Umrühren stehen läßt, dann das Wasser abläßt, frisches Wasser aufgießt und dieses so oft wiederholt, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Die breiige Masse wird dann auf einen leinenen Beutel gebracht, um das überschüssige Wasser abtropfeln zu lassen, und wird dann zur weitem Entfernung des größten Theils von Wasser gepreßt, worauf man die Masse aus dem Beutel nimmt, sie in kleinere Stücke zerbröckelt, auf einem mit Papier belegtem Spansieb an einem mäßig warmen Orte trocknet und nach dem vollkommenen Trocknen zur Entfernung der größeren Schwefelstücken und Holzigen oder anderen Beimengungen siebt.

Die Schwefelmilch wird zum medicinischen Gebrauch immer durch Zersetzung der Schwefelalkalimetalle durch Säuren dargestellt. In der Pharm. horuss., austriac., hass., slesv. hols., havar. et hamov. ist folgende Darstellungsmethode vorgeschrieben: In einer beliebigen Menge, in einem eisernen Topf zum Kochen gebrachten ätzender Kalilauge werden so viel Schwefelblumen eingetragen, als sich lösen wollen, dann die Flüssigkeit mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und in einem verschlossenen Gefäße einen Tag lang der Ruhe überlassen, worauf man die helle Flüssigkeit abgießt und filtrirt, und sie unter beständigem Umrühren so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, was man daran erkennt, daß beim Eintropfeln von Säure in eine filtrirte Probe der Flüssigkeit keine Veränderung mehr statt findet und deutlich saure Reaction hervortritt. Man läßt dann den Niederschlag sich setzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, vermischt den schlammigen Niederschlag mit der doppelten Menge heißem Wasser, rührt Alles gut unter einander und bringt ihn dann auf ein Filter, um mittels Wassers alle salzigen und sauren Beimengungen zu entfernen; oder man bringt den schlammigen Niederschlag auf einen leinenen Beutel, entfernt das

Wasser durch Abtröpfeln und nachheriges Pressen, bringt den Rückstand wiederum mit Wasser zusammen, läßt absetzen, in denselben Beutel abtröpfeln, pressen und so fort, bis der Niederschlag gehörig ausgewaschen ist. Auf dieselbe Weise soll auch nach der Pharm. saxon. die Schwefelmilch dargestellt werden, nur daß sie zur Zerlegung der schwefelalkalischen Lauge nicht Schwefelsäure, sondern verdünnte Salzsäure angewendet haben will, und die Pharm. würt. vom Jahr 1797, welche 3 Th. Kalilauge mit 1 Th. Schwefelblumen kochen läßt, bemerkt schon mit vollem Recht, die erhaltene Lauge nicht mit Schwefelsäure zu zerlegen, da eine vollkommene Abwesenheit von Kalisalzen bei den großen Massen von Verdünnungs- und Auswaschwasser nicht gut zu bewerkstelligen ist, wenn man nicht durchaus destillirtes Wasser anwendet, jene Salze aber durch die Schwefelsäure in Selenit (schwefelsauren Kalk) verwandelt werden, der sich wegen seiner geringen Löslichkeit in reinem Wasser, welches bei den letzten Auswaschungen jedesmal angewendet werden muß, nur höchst schwierig auswaschen läßt. — Nach der Pharm. badens. soll ein Theil aus reinem kohlensaurem Kali (Kali carbonicum o Tartaro) und Schwefelblumen bereitetes Schwefelkalium in 6 Theilen kaltem destillirten Wasser gelöst, die Lösung durch Linnen colirt und mit verdünnter rectificirter Schwefelsäure zersetzt werden; der Niederschlag wird wie oben, aber mit destillirtem Wasser behandelt. — Nach der Pharm. univ. werden 12 Unzen frischer und gutgebrannter Kalk auf einmal mit 72 Unzen warmem Wasser übergossen und in einem gut bedeckten Gefäße so lange hingestellt, bis der Kalk zergangen und eine gleichartige Kalkmilch entstanden ist; mit dieser vermischt man 28 Unzen Schwefelblumen und 24 Pfund Med. Gew. Wasser, läßt das Gemische eine Stunde lang kochen, bis die Flüssigkeit eine gelblich-grüne Farbe angenommen hat, und diese dann über Nacht stehen, hebt dann mittels eines Hebers die helle Flüssigkeit ab, die in einem gut bedeckten Gefäße aufbewahrt wird, kocht den Bodensatz nochmals mit 30 Pfund Wasser, läßt die Flüssigkeit wiederum klären, nimmt sie von dem Bodensatz ab, vereinigt die beiden klaren Flüssigkeiten und vermischt sie dann so lange mit durch ein gleiches Gewicht Wasser verdünnte gewöhnliche Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, läßt diesen dann ablagern, gießt das Wasser ab und vermischt die breite Masse noch etwas mit Salzsäure, wäscht dann diese und die Salze gehörig aus und trocknet die ausgepresste Masse auf einem mit Papier überlegten Spannsieb in sehr gelinder Wärme. — Die Zerlegung der schwefelalkalischen Lauge muß im Freien oder an einem Ort vorgenommen werden, wo ein starker Zug statt findet, damit das in sehr großen Mengen sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas, welches erstickend wirkt, durch die Luft fortgeführt und zerstreut werde; selbst im Freien darf sich der Arbeiter nicht über die Oberfläche des Gefäßes, in welchem die Zerlegung statt findet, oder gegen den Wind stellen. — Ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas kann man eine sehr große Menge Schwefelmilch von der schönsten Beschaffenheit erhalten, wenn man die klare Auflösung von Schwefelleber mit so viel Chlorwasser vermischt, daß das in diesem enthaltene Chlor hinreichend ist, das mit Schwefel verbundene Kalium zu sättigen; im Anfang des Zuges von Chlorwasser scheidet sich immer eine grüne oder blaue Substanz ab, die, so lange sie entsteht, durch Filtriren entfernt werden muß, worauf aber ein ganz weißer Niederschlag gebildet wird. Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte Auflösung von schwefeliger Säure in Wasser, bis ersteres unzersezt wieder

entweicht, wird eine sehr zarte und völlig weiße Schwefelmilch erhalten. — Im Allgemeinen ist bei der Darstellung dieses Präparates darauf zu sehen, daß man die alkalischen Lösungen möglichst mit Schwefel sättigt, damit die in den Alkalien vorhandenen Verunreinigungen abgeschieden werden, die Lösung selbst in einem gußeisernen Kessel vornimmt, diese dann nicht zu sehr verdünnt, da aus sehr verdünnten Lösungen ein mißfarbiges Präparat gewonnen wird, und eine vollkommen von Arsen freie Säure zur Fällung verwendet, weshalb man die verdünnten, zur Fällung bestimmten Säuren so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, als noch eine Färbung entsteht.

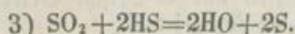
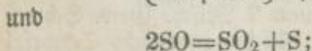
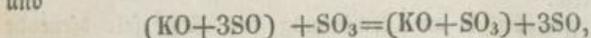
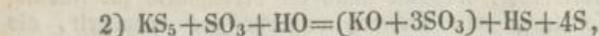
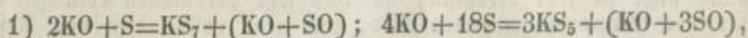
Erklärung. Der gewöhnlich zur Gewinnung des Schwefels dienende Schwefelkies besteht aus 1 Misch. Gew. Eisen und 2 Misch. Gew. Schwefel: wird er erhitzt, so entläßt er ein halbes Mischungsgewicht Schwefel und hinterläßt ein aus 2 Misch. Gew. Eisen und 3 Misch. Gew. Schwefel bestehendes Schwefeleisen, denn  $2\text{FeS}_2 = \text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{S}$ .

Beim Sublimiren des Schwefels entzündet sich ein Theil des Dampfes wegen des in dem Raum enthaltenen Sauerstoffs der atmosphärischen Luft und bildet schwefelige Säure, welche sich den Schwefelblumen anhängt und mit der Zeit in Schwefelsäure verwandelt, welche, da sie in Wasser sehr leicht löslich ist, durch Waschen entfernt werden muß, wenn die Schwefelblumen zum innerlichen Gebrauch verwendet werden sollen.

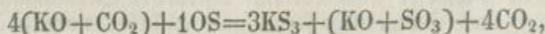
Bei der Darstellung der Schwefelmilch mittels Kalilauge und Schwefel und Fällen durch Säuren bezweckt man fürerst eine möglichst hohe Schwefelungsstufe des Kaliums zu erhalten; da die aus gleichen Mischungsgewichten Schwefel und Kalium bestehende Verbindung, welche bei der Behandlung nur Schwefelwasserstoffgas entläßt, noch größere Mengen Schwefel aufnehmen kann, so befolgt man dieses oder, wie in dem oben zuerst angegebenen Verfahren vorgeschrieben wird, man erhitzt Kalilauge mit so viel Schwefel als sich lösen will; dabei wird die eine Hälfte des Kali desoxydirt und das reducirte Kalium verbindet sich mit  $\frac{5}{8}$  Theil des angewandten Schwefels zu Fünffach-Schwefelkalium, während der freigewordene Sauerstoff sich mit dem übrigen  $\frac{1}{6}$  Theil des Schwefels zu unterschwefeliger Säure und diese mit der unzerlegten Hälfte des Kalis zu unterschwefeligaurem Kali verbindet. Wird die Verbindung beider, das Fünffach-Schwefelkalium und das unterschwefeligaure Kali, mit einer Säure behandelt, so wird das Schwefelkalium zerlegt, indem sich das Kalium auf Kosten des vorhandenen Wassers oxydirt und dann mit der Säure verbindet, und der freigewordene Wasserstoff sich in seinem Entwicklungsmoment mit 1 Misch. Gew. Schwefel verbindet und der überschüssige Schwefel abgeschieden wird; zugleich wirkt die Säure auch zerlegend auf das unterschwefeligaure Kali; die freiwerdende unterschwefelige Säure kann aber für sich nicht bestehen, sondern zerfällt in Schwefel und schwefelige Säure: diese letzte aber wird bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffgas auf die Weise zerlegt, daß sich der Wasserstoff der letzteren mit dem Sauerstoff der schwefeligen Säure zu Wasser verbindet und der Schwefel beider Verbindungen ebenfalls abgeschieden wird. Es sind also hier drei Bedingungen zur Abscheidung des Schwefels gegeben, nämlich:

- 1) Der Schwefel, welcher aus der Schwefelverbindung wirklich abgeschieden wird;
- 2) der Schwefel, welcher sich beim Zerfallen der unterschwefeligen Säure abscheidet, und

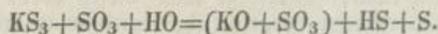
3) der Schwefel, welcher sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure abscheidet und eigentlich wiederum eine zweifache Quelle hat; und die hier in Thätigkeit kommenden Prozesse lassen sich durch nachstehende Formeln versinnlichen:



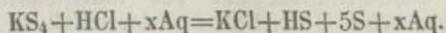
Bei der zweiten Vorbereitungsmethode ist der Proceß einfacher, indem bei der trocknen Einwirkung von Potasche auf Schwefel, unter Entwicklung von Kohlenäuregas, sogleich neben der Schwefelungsstufe des Kaliums, die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, die Schwefelsäure erzeugt und neben Schwefelwasserstoffgas nur Schwefel bei der Zerlegung durch Säure abgeschieden wird, während das neben dem Schwefelkalium befindliche schwefelsaure Kali keine Veränderung erleiden kann. Die Prozesse sind durch folgende Formeln zu erklären:



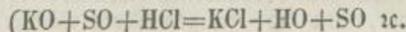
und



Bei der von der Pharm. univ. vorgeschriebenen Vorbereitungsmethode der Schwefelmilch sind die Prozesse ganz dem ersten gemäß zu erklären, nur daß sich statt des Sauerstoffsalzes bei der Zerlegung mit Salzsäure ein Chlorid bildet und die dort unter 2. gegebene Formel nur in nachstehende umgeändert wird:



und



und die Behandlung des noch feuchten Schwefelniederschlags mit Salzsäure dient dazu, die Schwefelmetalle und den vorhandenen Kalk zu zerlegen und aufzulösen.

Vermischt man endlich irgend eine Schwefelungsstufe des Kaliums in seinem in Wasser gelösten Zustand mit Chlorwasser, so verbindet sich das Kalium mit dem Chlor und aller Schwefel wird ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden, denn  $\text{KS} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{S}$ .

Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von eigenthümlicher hellgelber Farbe, durchsichtig bis fast undurchsichtig, und kommt in der Natur gediegen, meist in halbdurchsichtigen, orangen oder grünlichen, rhombischen Oktaëdern vor; aus seinen Lösungen in Schwefelalkohol oder Chlorschwefel krystallisirt er in rein gelben, durchsichtigen, sehr spitzen rhombischen Oktaëdern und deren Abänderungen, beim

Uebergehen aus dem flüssigen in den festen Zustand in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen. Er ist 2mal schwerer als Wasser, denn sein specifisches Gewicht ist 1,98—2,00, sehr spröde und zerreiblich, von eigentümlichem Geruch und Geschmack und ein Nichtleiter der Electricität, wird beim Erwärmen stark elektrisch und knistert dabei unter öfterem Zerspringen. Er schmilzt bei  $+ 100^{\circ}$  C., wird bei  $105^{\circ}$  öllartig, dünnflüssig, durchsichtig und hellgelb und nimmt beim Erfalten seine natürliche Farbe wieder an; wird er hingegen höher erhitzt, so wird er allmählich braun und zähe und verliert bei  $165^{\circ}$  seinen flüssigen Zustand ganz, nimmt bis  $200^{\circ}$  erhitzt immer mehr an Volumen zu, wird bei noch höherer Temperatur wieder etwas flüssig und geht beim langsamen Erfalten wieder die Reihe des Aggregatzustands rückwärts durch, bis er bei  $105^{\circ}$  wieder flüssig und in noch niedriger Temperatur wieder fest wird; schmilzt man ihn jedoch längere Zeit hindurch oder setzt ihn schnell einer sehr erhöhten Temperatur aus und gießt ihn dann in Wasser, so erhält man eine braune teigige Masse, welche längere Zeit in diesem Zustand verbleibt, ehe sie wieder erstarrt, und zu Münzabbrücken u. s. w. benutzt wird. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, verwandelt sich der Schwefel bei  $+ 143^{\circ}$  C. in ein bei dieser Temperatur permanentes pomeranzengelbes Gas, welches sich gegen Metalle zündend und gegen Sauerstoff brennbar verhält, und beim Abkühlen in der Luft zu Schwefelblumen verdichtet; bei  $+ 316^{\circ}$  siedet der Schwefel. Er löst sich nicht in Wasser, in geringer Menge in Alkohol und Aether, in größerer Menge in Steinöl, den fetten Oelen, Chlorschwefel und Schwefelalkohol und in der größten Menge in den alkalischen Laugen.

Der im Handel vorkommende Schwefel kommt in verschieden langen Stangen und deren Bruchstücken von  $\frac{1}{2}$  — 2 Zoll Durchmesser und die Schwefelblumen als ein zartes, lockeres Pulver von rein gelber Farbe vor. — Die Schwefelmilch stellt ein zartes Pulver von grünlich-weißer, mehr oder minder ins Gelbliche fallende Farbe dar, knirscht nicht beim Druck zwischen den Fingern, ist, wenn sie gut ausgewaschen und getrocknet ist, geruch- und geschmacklos, entwickelt jedoch beim Schmelzen einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff und gibt dabei wenig Wasser, verwandelt sich aber dabei in gewöhnlichen Schwefel und unterscheidet sich von diesem überhaupt nur durch seinen höchst fein zertheilten Zustand und den geringen Gehalt an Wasser; man hielt sie früher für ein Hydrat oder Hydrat des Schwefels, was jedoch Buchholz und später Bischoff widerlegte.

Prüfung. Der Stangenschwefel, so wie auch die Schwefelblumen, können sowohl zufällig oder absichtlich unrein sein; sind die Beimengungen, wie gewöhnlich, feuerbeständiger Natur, so lassen sie sich leicht dadurch erkennen, daß diese sich nicht verflüchtigen lassen und organische Beimengungen, wie sie wohl in den Schwefelblumen vorkommen können, geben sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen zu erkennen, indem sie sich dann schwärzen und bei der vollkommenen Verflüchtigung Kohle hinterlassen. Zuweilen enthält der Schwefel aber auch Arsen und sind die Schwefelblumen aus arsenhaltigem Schwefel bereitet worden, so enthalten auch diese Arsen. Man kann diese schädliche Beimengung nach verschiedenen Methoden entdecken: nach Geiger und Reimann schüttelt und digerirt man die Schwefelblumen oder den feinzerriebenen Schwefel mit Ammoniak, filtrirt dann die Flüssigkeit ab und versetzt sie mit einer Säure; entsteht dabei eine gelbe Färbung und bei mehr Zusatz von Säure

ein Niederschlag, so ist Arsen vorhanden; stellen sich beide Erscheinungen nicht ein, so dampft man die filtrirte Flüssigkeit bis auf wenige Tropfen ein, setzt dann wieder etwas Ammoniak oder setzt gleich beim Eindampfen etwas Kalifalkali zu und vermischt dann den geringen Rückstand mit etwas überschüssiger Säure, so wird bei der geringsten Menge von Arsen eine Trübung entstehen, da sich reiner Schwefel gar nicht in Ammoniak löst. Noch besser ist es bei der Befolgung dieses Verfahrens, den Schwefel erst in Kalilauge zu lösen, die Flüssigkeit dann durch eine arsenfreie Säure zu zerlegen, die ausgeschiedene Schwefelmilch gehörig auszuwaschen und dann mit Ammoniak u. s. w. zu behandeln. — Nach Westrumb werden 500 Gran Schwefelpulver mit einem Gemische von 600 Gran Salpetersäure, 400 Gran Salzsäure und 900 Gran Wasser eine halbe Stunde lang in einem Glaskolben gekocht, die filtrirte Flüssigkeit auf ungefähr 2 Drachmen eingedampft, dann mit 800 Gran Wasser und eben so viel Weingeist vermischt und hierauf mit einem blanken Stück Zinkblech in Berührung gesetzt, an welches sich, wenn Arsen vorhanden war, dieses nach einiger Zeit in schwarzen Blättchen absetzt, die beim Werfen auf glühende Kohlen den bekannten knoblauchartigen Geruch des verbrennenden Arsens verbreiten. Sicherer ist es jedoch, die saure Flüssigkeit in dem Marsh'schen Apparat und überhaupt noch auf andre Weise zu prüfen, wie bei dem Artikel Arsenige Säure angegeben wird. — Gibt die durch Digestion des Schwefels mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit, nach dem Sättigen mit einem Alkali, beim Vermischen mit schwefelsaurem Ammoniak einen rothen flockigen Niederschlag, so ist Selen vorhanden, ein Körper, der, wie das Arsen, dem Schwefel sehr nahe steht und, wie dieses, häufig mit ihm vorkommt. — Nach Berzelius soll man, um das Arsen zu erkennen, den Schwefel mit Salzsäure digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, eindampfen, den Rückstand in Branntwein lösen und die Flüssigkeit mit blankem Zink digeriren, an welchem sich das Arsen ansetzt. Nach diesem, wie nach dem Westrumb'schen Verfahren, lassen sich geringe Mengen von Arsen nicht nachweisen, indem dieses sich mit in Entwicklung begriffenen Wasserstoffgas, wie es hier der Fall ist, zu Arsenwasserstoff verbindet und als solches gasförmig entweicht. — Nach Richter vermengt man zur Ermittlung des Arsens 1 Theil Schwefel mit 4 Theilen Gemisch-reinem Salpeter, verpufft dieses Gemische nach und nach in einem glühenden Tiegel von Porcellan oder Thon, löst die verpuffte Masse in destillirtem Wasser, sättigt die Flüssigkeit, wenn sie alkalisch reagirt, genau mit Salpetersäure und vermischt sie mit salpetersaurem Silberoxyd; bei Gegenwart von Arsen entsteht entweder sogleich oder nach einiger Zeit ein bräunlicher Niederschlag von arsenisaurem Silberoxyd, aus welchem sich beim Glühen mit etwas Kohlenpulver in einer Glasröhre oder einem Glaskolben metallisches Arsen als ein bleigrauer Spiegel an dem kälteren Theil der Röhre absetzt; besser ist es, nach Ronge, den mit Wasser mehrmal abgESPÜLTEN Niederschlag noch feucht auf einen Splinter Kohle einsaugen zu lassen, diese dann vollkommen zu trocknen und hierauf erst in einer Glasröhre zu erhizen. Bei Befolgung dieser Abänderung vermeidet das Pulver, welches beim Erhizen leicht in die Höhe gerissen wird und den Arsenspiegel verbergen kann. Die Schwefelblumen werden noch durch Anrühren mit Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier auf Säure untersucht. — Die Schwefelmilch muß die angeführten Eigenschaften haben, besonders schön gelblichweiß, aber nicht zu grau sein und sich vollkommen verflüchtigen lassen.

Sie wird häufig aus dem Handel bezogen und diese muß besonders genau untersucht werden, da sie hier oft zur Vermehrung des Gewichts als auch zur Erlangung einer weißeren Farbe durch Zerlegung der schwefelalkalischen Laugen mit Alaunlösung dargestellt, wo dann neben Schwefelmilch auch Thonerde ausgeschieden wird; der beim Glühen einer so bereiteten Schwefelmilch bleibende Rückstand gibt dann beim Kochen desselben mit Schwefelsäure, Verdampfen, Auflösen in wenig Wasser und Vermischen mit Kali einen krystallinischen Niederschlag von Alaun. Besser ist es aber, eine so bereitete Schwefelmilch mit Salzsäure zu digeriren, die abfiltrirten Flüssigkeiten genau zu sättigen und mit Kalilauge zu vermischen; entsteht bei wenig Zusatz von Kali ein voluminöser, in Ueberschuß von Kali wieder löslicher Niederschlag, so ist Thonerde vorhanden; löst sich hingegen der Niederschlag nicht oder nicht vollständig in Kali, so ist Magnesia vorhanden, und gibt die salzsaure und neutralisirte Flüssigkeit beim Vermischen mit oxalsaurem Ammoniak einen weißen Niederschlag, so war Kalk vorhanden; sind beide, die Magnesia und der Kalk, der Schwefelmilch als kohlensaure Salze beigemischt worden, so entsteht beim Uebergießen ein Aufbrausen und gibt entweder die Schwefelmilch für sich, oder der beim Glühen derselben bleibende Rückstand beim längeren Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit, die sowohl durch oxalsaures Ammoniak als auch durch salzsauren Baryt gefällt wird, so ist schwefelsaurer Kalk vorhanden, der entweder absichtlich oder dadurch beigemischt worden ist, daß die Auflösung des Schwefels in Kalkmilch durch Schwefelsäure zerlegt worden ist. Eine Beimischung von Amylon, wie sie in der käuflichen Schwefelmilch vorgekommen sein soll, erkennt man daran, daß die Schwefelmilch für sich erhitzt, einen kohligen Rückstand und beim Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit gibt, die durch Jodwasser blau gefärbt wird. Arsen wird in der Schwefelmilch wie in dem Schwefel ermittelt.

Anwendung. Der Schwefel wirkt auflösend, schweißtreibend, eröffnend und austrocknend und wird innerlich und äußerlich in Pulver und pulveraufnehmenden Formen, in Salben, Linimenten und Waschwassern gegen Brustkrankheiten, Hämorrhoidalkrankheiten, unregelmäßige Menstruation, chronische Hautauschläge, Sicht, scrophulöse Krankheiten, Wassersucht und chronische Metallvergiftungen angewendet. Auch dient er zu den sogenannten Schwefeldampfbädern, wobei jedoch eigentlich die schwefelige Säure die Wirkung bedingt. Bei dem innerlichen Gebrauch äußert der Schwefel auch dadurch seine Wirksamkeit auf den menschlichen Körper, daß er dem Schweiß und andern Excretionen seinen Geruch mittheilt und daß silberne Gegenstände, welche auf dem Körper getragen werden, schwarz anlaufen. Sonst ist der Schwefel noch in der Art von Interesse, daß er ein Bestandtheil sehr vieler Heilmittel und besonders der medicinisch wie technisch so wichtigen Schwefelsäure ist. In den Künsten und Gewerben dient er zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Bereitung der Schwefelsäure, des Schießpulvers, verschiedener Farben u. s. w.

Der bei der Reinigung des Rohschwefels bleibende, etwas schwefelhaltige Rückstand von erdigen und andern Stoffen war sonst als Roßschwefel oder grauer Schwefel (*Sulphur caballinum s. griseum*) officinell und wurde besonders und auch jetzt mitunter noch in der Thierheilkunde gebraucht. Jetzt ist dieser Körper gewöhnlich nur ein Kunstprodukt, das oft gar keinen Schwefel enthält und daher aus dem Arzneischatz verbannt.

## Phosphorus.

Phosphorus Urinae; Phosphor, Harn- oder Urinphosphor, Kunkel'scher oder Brandt'scher Phosphor. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Der Phosphor findet sich nie rein in der Natur, sondern mit Sauerstoff verbunden als Säure in Verbindung mit Metalloxyden; im Harn und in dem Ammoniak und Natron, in letzterem mit Kalk verbunden. Er wurde im Jahr 1669 zufällig von Brandt in Hamburg, der in übeln Umständen war und um wieder wohlhabend zu werden, den Stein der Weisen suchte und zu diesem Zweck den Harn bearbeitete, entdeckt, das Verfahren von diesem aber geheim gehalten. Einige Jahre später entdeckte ihn Kunkel ebenfalls in dem Harn, aus welchem er auf die Weise bereitet wurde, daß man den gesauten Harn eintampfte und den Rückstand in einer Retorte, deren Hals unter Wasser tauchte, einer hohen Temperatur unterwarf. Im Jahr 1740 zeigte erst Marggraf, daß der Harn eine eigenthümliche an Ammoniak und Natron gebundene Säure enthalte, aus welcher der Phosphor hervorgehe und verbesserte das Verfahren, bis Gabn 1769 den Phosphor auch in der Säure der Knochen fand und mit Scheele eine neue Methode der Phosphorbereitung darauf gründete.

Darstellung. Der Phosphor wird fabrikmäßig dargestellt und, mit Ausnahme der Pharm. würt., bavar. et austriac., nehmen die Herausgeber der oben genannten Pharmacopöen an, daß fabrikmäßig bereiteter Phosphor zum Verbrauch genommen werden soll, während die Pharm. würt. zur Darstellung des Phosphors die verbesserte Marggraf'sche Methode, die Pharm. bavar. et austriac. aber das unten beschriebene Verfahren ausführlich angeben. — Die Bereitung des Phosphors ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden und nur im Großen vortheilhaft auszuführen. Es werden nämlich 3 Theile weiß gebrannte und gepulverte Knochen in einem steinernen oder bleiernen Gefäß mit 2 Theilen Schwefelsäure, welche zuvor mit 24 Theilen Wasser verdünnt worden ist, übergossen und hiermit 24 Stunden lang digerirt; die saure Flüssigkeit wird dann durch nasse Leinwand geseiht und ausgepreßt, der Rückstand aber noch einige Male mit Wasser ausgelaugt, die sämtliche Flüssigkeit bis auf den sechsten oder achten Theil ihres Volumens in einem blanken kupfernen Kessel eingedampft, hierauf zur Entfernung des sich beim Eindampfen abgetriebenen Gypses filtrirt und dann in einer Porcellanschale bis zur starken Syrupdicke eingedampft. Die so weit abgedampfte Flüssigkeit wird nun mit dem vierten Theil ihres Gewichts oder so viel feinem Kohlenpulver vermengt, daß eine halbe trockene Masse entsteht, die man in einem eisernen Topfe über freiem Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren so weit eintrocknet, bis zuletzt der Boden des Topfes glüht, läßt den pulverigen Rückstand kalt werden und bringt ihn dann möglichst schnell in eine mit feuerfestem Thon beschlagene irdene Retorte, welche davon ungefähr zu  $\frac{1}{2}$  angefüllt sein kann. Die Retorte wird in einen gut ziehenden Wind- oder Reverberir-Ofen gesetzt und um den Hals derselben ein hinreichend weites kupfernes Rohr angefitzt; dieses Rohr ist einige Zoll von der Mündung des Retortenhalbes so gebogen, daß es von hier aus gerade abwärts geht; dieser niedersteigende Schenkel ist in eine

weithalsige Flasche geführt, die so weit mit Wasser angefüllt ist, daß die Mündung des Rohres einige Linien unter dem Wasserspiegel befindlich ist; in die Mündung der Flasche wird das Rohr luftdicht eingesetzt durch einen Kork, in welchem sich noch eine Glasröhre befindet, durch welche die bei der Erhitzung der Retorte sich entwickelnden Gasarten entweichen können. Nach dem Trocknen des Kittes wird die auf eisernen Stäben ruhende Retorte durch einige brennende Kohlen langsam erwärmt und nach und nach die Erwärmung gesteigert, bis nach 3 Stunden erst die Retorte zum Glühen kommt, von wo an man das Feuer so verstärkt, daß sie zum Weißglühen kommt, in welcher Temperatur Kohle und Phosphorsäure auf einander wirken; diese Temperatur wird so lange unterhalten, als noch Gasarten frei werden und Phosphor in die Vorlage übergeht und ungefähr 15, 24 bis 30 Stunden erfordert. Sollte die Gasentwicklung und das Auftreten von Phosphor früher, d. h. in der ersten Zeit der stärksten Feuerung aufhören, so muß man annehmen, daß die Retorte nicht dicht oder gesprungen ist, wo man dann schnell das Feuer aus dem Ofen entfernt, die Retorte herausnimmt, erkalten läßt, zerschlägt und den Inhalt in eine andere Retorte bringt, worin man die Arbeit fortsetzt. Ist die Phosphor- und Gasentwicklung beendigt, so läßt man den Apparat erkalten und nimmt ihn dann auseinander, um den etwa in dem Retortenhals oder dem oberen Theil des kupfernen Rohres befindlichen Phosphor unter Wasser vorsichtig herauszutragen.

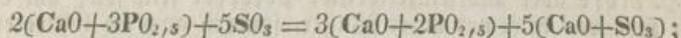
Wöhler schlägt zur Bereitung des Phosphors die Knochenkohle vor, welche mit der Hälfte Quarzsand und noch etwas gewöhnlicher Kohle vermengt in dem angeführten Apparat einer starken Weißglühitze ausgesetzt wird. — Marggraf behandelte behufs der Gewinnung von Phosphor 9 — 10 Theile gefaulten und zur Honigdike eingedampften Harn mit Hornblei, welches er durch Erhitzung von 4 Theilen Mennige und 2 Theilen Salmiak darstellte, und  $\frac{1}{2}$  Theil Kohlenpulver, dampfte das Gemische zur Trockne und brachte es nun in einer beschlagenen Retorte zum Weißglühen. Später änderte er sein Verfahren dahin ab, daß er den Harn eindampfte, das Harnsalz austrystallisiren ließ und im getrockneten Zustand mit seinem gleichen Gewicht fein geriebenem Sand und  $\frac{1}{4}$  Theil Glanzruß vermengt der Glühitze aussetzte, und die Pharm. würt. schreibt dieses Verfahren mit der Abänderung vor, daß 8 Theile des austrystallisirten und getrockneten Harnsalzes mit 1 Theil Kohlenpulver oder Glanzruß vermengt der Glühitze ausgesetzt werden soll. — Ein anderes Verfahren, über dessen Zweckmäßigkeit die Meinungen noch getheilt sind, ist von G i o b e r t angegeben worden und besteht darin, daß man zu frischem Harn so lange eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei gibt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen zur Entfernung der salzigen und andern extraktiven Theile auf Leinwand auswäscht, das Zurückbleibende mit Kohlenpulver zu einem Teig macht, diesen in einem eisernen Topfe austrocknet und den Rückstand in einer beschlagenen Retorte dem Feuer aussetzt, wobei zuerst brenzliches Del und Harngeist entweicht und zuletzt Phosphor auftritt, der in einer frischen Vorlage gesammelt wird. — Aus phosphorsaurem Quecksilber den Phosphor darzustellen, wie von Berzelius vorgeschlagen worden ist, fand Geiger nicht vortheilhaft, da zugleich auch Phosphorquecksilber übergeht.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Phosphor ist gewöhnlich noch unrein und braun oder roth gefärbt. Durch bloße Destillation in einer gläsernen Retorte, deren Hals in einer Vorlage unter Wasser

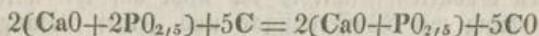
taucht, kann er schon gereinigt werden; gewöhnlich wird er aber auf die Weise gereinigt, daß man die unreinen Stücke vorsichtig aus der Vorlage bringt und in Leinwand oder gegerbtes Schaf-, Reh- oder Gemsenleder einbindet, diese zusammenwindet und in kochendes Wasser bringt, wo der Phosphor schmilzt und durch Pressen ausgedrückt werden kann, während die Unreinigkeiten größtentheils zurückbleiben; man muß jedoch hierbei sehr vorsichtig verfahren, indem man wegen der beinahe statt findenden Siedhize, welche zum Durchgehen des Phosphors erforderlich ist, leicht die Hände verbrennt und etwas Phosphor an den Händen hängen bleiben kann, der sich beim Herausziehen der Hände aus dem Wasser entzündet und sehr gefährliche und schmerzhaftige Brandwunden erzeugen kann. Es ist daher besser, den Phosphor in ein leinenes Beutelschen gebunden in kochendes Wasser zu bringen und zwischen zwei Spateln auszupressen. Ist der so gereinigte Phosphor gelb oder gelbröthlich gefärbt, so wird er entweder mit etwas verdünnter Salpetersäure gekocht oder bei der Temperatur des kochenden Wassers unter Ammoniak oder verdünnter Kalilauge und dann unter Weingeist geschmolzen, wobei er seine Farbe verliert und durchsichtig wird. Um ihn nun zum Verbrauch schicklich zu machen, wird der Phosphor in die Stengelform gebracht, was nach Fischer zugleich mit seiner Reinigung auf die Weise verbunden werden kann, daß man Glasröhren an dem einen Ende verstopft und an dem andern Ende mit blechernen Trichtern versteht oder Glasrichter mit langen engen Röhren nimmt, die Röhren und Trichter mit heißem Wasser anfüllt, sie in einen Topf mit kochendem Wasser und nun den unreinen zerstückelten Phosphor auf die Trichter bringt, wobei er schmilzt und rein, das Wasser verdrängend, in den Röhren zu Boden fällt, während die Unreinigkeiten in die Höhe steigen. Sind die Röhren angefüllt, so nimmt man sie aus dem Wasser, läßt die Röhren erkalten und den Phosphor vollkommen erstarren, zieht dann den Stöpsel weg und stößt die Phosphorstangen mittels eines Drahtes oder einer dünnen Glasröhre in Wasser, worunter er auch in einer Glasflasche, und diese in einer blechernen Büchse eingeschlossen, aufbewahrt wird. Der unreine Rückstand wird entweder von Neuem gereinigt oder wie die durch Kochen des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit zur Darstellung von Phosphorsäure benutzt.

Erklärung. Die weißgebrannten Knochen bestehen vorzugsweise aus einer Verbindung von Kalk und Phosphorsäure und bilden eine der Formel  $8\text{CaO} + 6\text{P}_2\text{O}_5$  entsprechende Zusammensetzung; die Phosphorsäure besteht aus 1 Misch. Gew. Phosphor und  $2\frac{1}{2}$  Misch. Gew. Sauerstoff und wird erst bei der Weißglühhize von der Kohle desoxydirt; bei derselben Temperatur ist aber auch die wasserfreie Phosphorsäure flüchtig und würde deshalb bei Berührung mit Kohle nicht von dieser desoxydirt werden; ist sie aber mit einem basischen Dryd zu einem sauren Salz verbunden, wozu sie große Neigung hat, so wird sie dadurch so feuerbeständig, daß sie Weißglühhize verträgt und die Kohle bei dieser Temperatur auf die überschüssige Säure wirken kann, so daß jene dieser den Sauerstoff entzieht, Kohlenoxydgas bildend, und Phosphor in Freiheit setzt, welcher sich bei der statt findenden Temperatur in Dampf verwandelt und als solcher in die Vorlage getrieben wird, wo er sich verdichtet. Das sowohl in der Kohle, als noch dem sauren phosphorsauren Kalk anhängende Wasser wird bei der statt findenden Hize durch die Kohle, wie durch den auftretenden Phosphor, unter Bildung von Kohlenensäuregas und

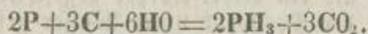
Phosphorwasserstoffgas zersezt, während zugleich der in der Kohle enthaltene Wasserstoff sich mit Phosphor verbindet; hierdurch geht aber eine ziemliche Menge Phosphor verloren und diesen Verlust muß man möglich dadurch zu vermindern suchen, daß man nur frisch geglühete Kohle, welche weniger Wasserstoff enthält, und nicht vielmehr als zur Zerlegung der Phosphorsäure nothwendig ist, anwendet, und durch das anfangs in einem offenen Gefäß statt findende Austrocknen und gelindes Glühen das Wasser möglichst zu entfernen sucht. Der Rückstand in der Retorte ist neutraler phosphorsaurer Kalk, vermischt mit der überschüssig zugesetzten Kohle. Die verschiedenen Proceße, die bei der Bereitung des Phosphors aus Knochenasche statt finden, lassen sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



ferner



und



Bei der Bereitung des Phosphors aus Knochenkohle und Quarzsand muß man annehmen, daß letzterer, welcher Kieselsäure (= SiO) ist, die Stelle der Schwefelsäure vertritt. Nach dem Marggraf'schen Verfahren wird das Harnsalz, welches im wasserfreien Zustand der Formel  $\text{NaO} + \text{H}_2\text{N} + 2\text{PO}_{2,5}$  entsprechend zusammengesetzt ist, so zersezt, daß durch Hitze zuerst das Ammoniak ausgetrieben und nun saures phosphorsaures Natron gebildet wird, auf welches die Kohle seine desoxydirende Wirkung äußern kann; der Rückstand enthält neben überschüssiger Kohle neutrales phosphorsaures Natron, welches durch Wasser aufgelöst und weiter benutzt werden kann. — Bei der Behandlung des Urins mit einer Bleisalzlösung verbindet sich das Bleioryd mit der Phosphorsäure des Harnsalzes zu phosphorsaurem Bleioryd, welches in Wasser unlöslich ist und sich mit Extraktivstoff, Farbstoff u. s. w. verbunden ausscheidet; wird dieses phosphorsaure Blei im trocknen Zustand mit Kohle vermengt erhitzt, so entwickelt sich fürerst aus den beigemischten animalischen Stoffen brenzliches Del und kohlensaures Ammoniak; in höherer Temperatur wirkt die Kohle auf das Bleioryd reducirend und auf die dadurch freiwerdende Phosphorsäure desoxydirend, Phosphor tritt auf und mit Kohle vermengtes metallisches Blei bleibt zurück. Ebenso ist der Prozeß, wenn phosphorsaures Quecksilberoryd mit Kohle behandelt wird, denn  $2(\text{PbO}(\text{HyO}) + \text{PO}_{2,5}) + 7\text{C} = 2\text{Pb}(\text{Hy}) + 2\text{P} + 7\text{CO}$ .

Eigenschaften. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, hat Fettglanz und die Härte und Zähigkeit des Waxes, kann aber auch aus seiner Lösung in Oelen zum Theil in Nadeln und Blättchen, aus Steinöl, Schwefelalkohol, Chlorphosphor und aus seiner Verbindung mit Schwefel oder beim langsamen Erstarren größerer Massen von Phosphor in regelmäßigen Oktaedern und Nautendodekaedern krystallisiren; er hat eine gelbliche Farbe und ein spec. Gew. von 1,77, schmilzt in verschlossenen Gefäßen bei +35°C., wird dabei vollkommen durchsichtig und farblos, fängt bei +103° an zu verdampfen und kocht bei +290° vollständig und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf, welcher sich leicht wieder verdichten läßt; er ist Nichtleiter der Electricität. Die merkwürdigste Eigenschaft des Phosphors ist, daß er selbst in sehr niedriger Temperatur schon sich mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft verbinden

kann und dabei einen knoblauchartig riechenden, weißen und im Dunkeln leuchtenden Dampf verbreitet, weshalb auch der Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden muß; in höherer Temperatur, bei  $+36^{\circ}$  C., entzündet sich der Phosphor und verbrennt dabei, wenn es in einem Raum von reinem Sauerstoffgas geschieht, mit starker Flamme und der glänzendsten Lichtentwicklung und unter Verbreitung von einem dicken Rauch, der sich bald zu Flocken vereinigt, zu Phosphorsäure; selbst durch bloßes Reiben läßt sich der trockne Phosphor entzünden, weshalb man sich bei dem Gebrauch desselben sehr vorsichtig benehmen muß. Der Phosphor löst sich nicht in Wasser, überzieht sich aber darin nach längerem Aufbewahren im Dunkeln mit einer weißen Rinde, die, nach Pelouze, Phosphorhydrat, nach H. Rose aber nur feinzerteilter Phosphor sein soll; am Licht röthet er sich, was nicht nur unter Wasser, sondern auch im luftleeren Raum und in solchen Gasarten geschieht, die nicht auf ihn wirken; auch aus seiner Verbindung mit Wasserstoffgas und seinen Lösungen in Aether oder Oelen wird er als ein rother Körper abgeschieden, dessen Natur noch unbekannt ist. Wird der Phosphor unter Wasser geschmolzen und plöcklich in kaltes Wasser geworfen, so wird er zuweilen schwarz, erhält aber durch Umschmelzen und langsames Erkalten seine früheren Eigenschaften wieder, und wird nach dem Schmelzen in heißem Wasser bis zum Erkalten geschüttelt, so wird er so fein zerteilt, daß er pulverförmig erscheint und in dieser Form dient er zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch. Der Phosphor löst sich etwas in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen zu im Dunkeln leuchtenden Flüssigkeiten und in der größten Menge in Schwefelalkohol, aus welchem er sich, wenn die Lösung mit Wasser bedeckt und dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, nach und nach gänzlich wieder als rothes Phosphororyd abscheidet.

Prüfung. Der Phosphor, wie er aus dem Handel bezogen wird, enthält gewöhnlich etwas Schwefel und Arsen, die beide durch die Fabricationsweise hineingebracht sein können, indem der schwefelsaure Kalk, welcher dem sauren phosphorsauren Kalk beigemischt bleibt, durch die Wirkung der Kohle desoxydirt werden und der Schwefel mit dem Phosphor auftreten kann, und die zur Bereitung des sauren phosphorsauren Kalkes dienende Schwefelsäure meist etwas arsenhaltig ist. Doch soll auch mit Willen Schwefel dem Phosphor beigemischt werden; man kann diese Verfälschung leicht dadurch erkennen, daß man den verdächtigen Phosphor mit Wasser kocht, wobei sich, wann der Phosphor schwefelhaltig ist, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, da der geschwefelte Phosphor beim Kochen das Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Oder man kocht den Phosphor mit verdünnter Salpetersäure, bis er sich gelöst hat, sättigt die Lösung mit einem Alkali und fällt sie durch ein Varytsalz; wird der dadurch gebildete Niederschlag beim Zusetzen von Salpetersäure nicht vollkommen wieder gelöst, so ist Schwefelsäure vorhanden, die sich durch Drydation des Schwefels mit Salpetersäure gebildet hat. Wird die nicht neutralisirte Auflösung des Phosphors in Salpetersäure bis zur Entfernung der freien Salpetersäure eingedampft und scheidet sich dann beim weiteren Erhitzen ein schwarzes Pulver ab, so ist Arsen vorhanden, welches auch dadurch erkannt wird, daß die von Salpetersäure befreite Lösung beim Uebergießen mit Schwefelwasserstoffwasser und längeren Hinstellen in einem verschlossenen Gefäß an einen warmen Ort eine gelbe Trübung oder Fällung gibt; entsteht dabei ein dunkel-

farbiger Niederschlag, so sind andere Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber u. s. w. vorhanden.

Anwendung. Der Phosphor wirkt höchst reizend, besonders auf die Zeugungsorgane und in Substanz in den Magen gebracht giftig und wird innerlich in seiner Auflösung in Aether (vergl. jedoch unten), ätherischen oder fetten Oelen tropfenweise und in Emulsionen gegen nervöse, typhöse und typhös-septische Fieber, bei typhösen Entzündungen, besonders gegen typhöse Lungenentzündung, ferner gegen Wechselfieber, chronische Rheumatismen und atonische Sicht, Wassersucht und verschiedenen Nervenkrankheiten und äußerlich in seinen Lösungen gegen eingewurzelte, gichtische-rheumatische Uebel, hartnäckige durch Nichts zu beseitigende Nervenschmerzen und Lähmungen angewendet; auch wird der Phosphor als Causticum und Ableitungsmittel bei chronischen Entzündungen von inneren Eingeweiden, Muskeln, Gelenken und Knochen als More benutzt, indem man kleine Stückchen auf die Haut bringt und durch eine heiße Nadel entzündet. Sonst dient der Phosphor noch zur Bereitung der Phosphorsäure und technisch zur Darstellung der Phosphorfeuerzeuge und der Streichzündhölzchen.

Der Aether phosphoratus, Naphtha phosphorata, phosphorhaltiger Aether oder Naphtha, ist in der Pharm. boruss., saxon., hannov. et austriac. aufgenommen und wird auf die Weise bereitet, daß man fein zertheilten Phosphor, wie er durch Schmelzen unter Wasser (Pharm. boruss. et saxon.) oder Alkohol (Pharm. hannov. et univ.) und Schütteln bis zum Erkalten erhalten wird, mit Aether vier Tage lang unter öfterem Umschütteln digerirt, die Lösung von dem ungelösten Phosphor abgießt und sie an einem mäßig warmen und dunkeln Ort in wohl verschlossenen, nur 2 Drachmen fassenden Gläsern aufbewahrt. Die Pharm. boruss. et saxon. schreiben auf 6 Gran Phosphor 1 Unze Aether, die Pharm. hannov. auf 16 Gran Phosphor 2 Unzen Aether und die Pharm. univ. auf 1 Drachme Phosphor 3 Unzen Aether vor. Zur Lösung muß ein wasser- und alkoholfreier Aether verwendet und der fein zertheilte Phosphor zuvor durch Waschen mit kleinen Mengen Aether von Wasser und Weingeist befreit werden. — Der Phosphoräther ist aber ein unzuverlässiger Präparat, da er je nach der bei seiner Bereitung und während des Aufbewahrens statt findenden Temperatur mehr oder minder Phosphor gelöst enthält, er nicht in voller Dose gegeben werden kann und auch keine Vermischung mit Wasser oder Weingeist verträgt, ohne Phosphor fallen zu lassen.

Vergiftungen mit Phosphor geben sich kund durch heftiges Brennen im Magen und in den Därmen, anhaltendes Erbrechen, heftige Leibschmerzen, flüssige und schmerzhaft Darmausleerungen, die wie die Harnsekrete, Lungen- und Hautausdünstung im Dunkeln leuchten und bei äußerer Berührung noch schmerzhafter werden, intensiv-gesteigerte Erscheinungen von Magen- und Darmentzündungen, große Angst, innere steigende Hitze, Zittern, äußerst kleine, ungeordnete und krampfhafte zusammengezogene Pulsschläge, Convulsionen, Benommenheit der Sinnenwerkzeuge, Ohnmacht und endlich unter den Zufällen gänzlicher Lähmungen den Tod. Man wendet als Gegenmittel zur Entfernung und Umhüllung Brechmittel aus Ipecacuanha, schleimige und ölige Mittel innerlich und Desinficire, zur Absorbirung der gebildeten Phosphorsäure mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia und endlich gegen die Magen- und Darmentzündung antiphlogistische Mittel an.

## Bor und Kiesel (Silicium).

Diese beide Stoffe sind für sich für den Pharmaceuten und Mediciner gar nicht von Interesse. Das erstere ist jedoch die Grundlage der officinellen Borsäure, wurde 1808 von Gay-Lussac und Thenard entdeckt und wird erhalten, wenn man die wasserfreie Borsäure in der Hitze mit Kalium behandelt, welche den Sauerstoff der ersteren anzieht; dieser Proceß wird durch die Formel  $\text{BO}_3 + 6\text{K} = 6\text{KO} + \text{B}$ . ausgedrückt. Der Kiesel ist die Grundlage der Kieselerde, wurde im Jahr 1810 von H. Davy entdeckt und wird erhalten, wenn Fluorsiliciumgas mit Kalium erhitzt wird, wobei sich Fluorkalium bildet und Kiesel (Silicium) ausgeschieden wird, denn  $\text{FSi} + \text{K} = \text{KF} + \text{S}$ . — Beide Stoffe sind hart, undurchsichtig, dunkelfarbig, unmelzbar, Nichtleiter der Electricität, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol und verbrennen erst in erhöhter Temperatur in Sauerstoffgas glühend.

## C a r b o n e u m.

Carbonium; Kohlenstoff, Carbon.

Vorkommen und Geschichte. Der Kohlenstoff findet sich nur selten rein und zwar als Diamant vor; mit etwas Eisen verbunden, kommt er in der Natur als Graphit und Anthracit, mit Wasserstoff, Stickstoff und einigen Metallen verbunden als Steinkohle und mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäure vor. — Die bei der Erhitzung in verschlossenen Räumen hinterbleibende Kohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; erst in der neueren Zeit ist jedoch dargethan worden, daß der Diamant reiner Kohlenstoff sei und der ausgeglühete Lampenruß sich wie reiner Kohlenstoff verhalte, während alle übrigen Kohlenarten Beimengungen unorganischer Natur enthalten, wodurch sie auch in ihrer Anwendung modificirt werden. Für den Pharmaceuten und Mediciner sind folgende Kohlenarten von Interesse.

## 1. C a r b o v e g e t a l i s.

Carbo Ligni (sp. Carbo Pini s. Tiliae); Pflanzenkohle, Holzkohle (Fichtenkohle, Lindenkohle). Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Für die meisten pharmaceutischen Zwecke ist die durch die Verkohlung leichter Holzarten gewonnene, gut ausgeglühete, von aller Asche befreite und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrte Kohle hinreichend rein. Die Pharm. saxon., slesv. hols. et univ. schreiben jedoch vor, für den medicinischen Gebrauch die Kohle zu pulvern, mit Wasser auszuwaschen, wiederum zu trocknen und in einem bedeckten, nur mit einer kleinen Oeffnung versehenen Tiegel so lange zu glühen, als noch Gasarten entweichen, sie dann in dem Tiegel erkalten zu lassen und dann rasch in gut zu verschließende Gefäße zu bringen. Nach der Pharm. badens. soll die gepulverte Kohle mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt oder gekocht und nach Entfernung der Säure durch reines Wasser getrocknet und gegläht werden.

Erklärung. Bei der Erhitzung organischer Substanzen in verschlossenen Gefäßen zerfallen sie, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, in neue mehr oder minder kohlenstoffhaltige Substanzen, die von gasförmiger,

flüssiger und fester Beschaffenheit und alle flüchtig sind, und in feuerbeständige Kohle. — Da letzterer beim Zutritt der Luft, sobald sie noch erhitzt ist, fortbrennen kann oder, wenn sie vollkommen abgekühlt worden ist, aus der Luft verschiedene Stoffe anzieht, so dient die Behandlung mit reinem oder ungesäuertem Wasser zur Entfernung der in diesen löslichen Substanzen der Asche und das nachherige Glühen zur Entfernung der flüchtigen aus der Luft angezogenen Stoffe; damit die so gereinigte Kohle nicht wieder mit diesen geschwängert werde, muß sie in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Im Allgemeinen ist jede aus irgend einem Pflanzenkörper dargestellte Kohle undurchsichtig, schwarz, unschmelzbar, feuerbeständig, beinahe zweimal schwerer als Wasser, geruch- und geschmacklos, ein guter Leiter der Electricität, unter dem Zutritt der Luft leicht entzündbar, wobei sie unter Bildung von Kohlensäure mehr oder minder einen erdigen Körper — Asche — hinterläßt, die durch das Verbrennen der mit der Kohle verbunden gewesenen Metalle gebildet worden ist, und unlöslich in Wasser oder irgend einer andern Flüssigkeit. Mitunter hat sie auch ein geschmolzenes oder metallisch-glänzendes Ansehen, was davon herrührt, daß die organischen Körper vor ihrer vollkommenen Verkohlung schmelzbar sind und die Kohle lange der Weißglühhitze ausgesetzt worden ist.

Eine besonders merkwürdige, jedoch jedem anderen porösen Körper zukommende, bei der Kohle aber besonders hervortretende Eigenschaft derselben ist, daß sie in ihrem frisch geglähten Zustand die verschiedenen Gasarten in verschiedenen Verhältnissen in sich aufnimmt, aus Gasarten und Flüssigkeiten mehrere in denselben mechanisch aufgenommene riechende und farbige Substanzen anzieht und der Fäulniß thierischer Substanzen, des Wassers und anderer Körper widersteht, dieselbe sogar, wenn sie schon eingetreten ist, gänzlich oder zum Theil unterdrückt. Da diese Eigenschaften nur mechanisch sind, die Kohle aber eben deshalb sehr oft in Gebrauch genommen wird, so kann man sie noch wirksamer machen, wenn man den natürlichen porösen Zustand der Kohle erhöht, was dadurch geschieht, daß man sie mit einer Auflösung von Potasche trinkt, trocknet, glüht und wieder mit Wasser auslaugt.

**Prüfung.** Die für pharmaceutisch-medicinische Zwecke dienende Kohle muß ein sehr zartes und schwarzes Pulver darstellen, darf beim Erhitzen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre weder Rauch noch riechende Dämpfe entwickeln, dem damit behandelten Wasser weder saure noch alkalische Eigenschaften mittheilen und bei der Behandlung mit Salzsäure keine riechende Materie entwickeln, indem bei Gegenwart von Schwefel- oder Cyanmetallen Schwefelwasserstoff oder Blausäure gebildet wird.

**Anwendung.** Die Kohle wird vorzüglich als ein fäulnißwidrig, jedoch auch stärkend wirkendes Mittel innerlich bei remittirenden und intermittirenden Fiebern, Störungen in den gastrischen Organen, gegen Lungenucht, bei durch allgemeine Schwäche bedingten Blutungen und gegen chronische Hautausschläge in Pulver und pulveraufnehmenden Formen angewendet; auch ist sie, in Hafergrüenschleim aufgenommen, bei Metallvergiftungen, besonders bei durch Grünspan, Arsenik oder Sublimat entstandenen, mit gutem Erfolg benutzt worden. Außerlich wird sie ebenfalls, als antiseptisches Mittel, zur Verbesserung der Eiterung und Befestigung des üblen Geruches bei fauligen, brandigen, faulbrandigen, Krebs-

artigen, scorbutischen, überhaupt um sich fressenden, übertriebenden und übelabsondernden Geschwürformen angewendet. Statt der gewöhnlichen Holzkohle wird zu Zahnpulvern sehr häufig auch die durch Verkohlen des Brodes erhaltene angewendet. Zum Einathmen ist sie mit gutem Erfolg bei Lungenfucht angewendet worden, indem man ein mit einer weiten Oeffnung versehene Flasche zur Hälfte mit Kohlenpulver anfüllt, umschüttelt und dann die in dem mit Luft erfüllten Raum schwimmenden Staubtheilchen durch den Mund einzieht. Auch ist die Kohle als das für die Kranken unschädlichste Luftreinigungsmittel von J. W. Döbereiner empfohlen worden: frisch ausgeglühte, feingepulverte Kohle wird nämlich mit etwas Wasser befeuchtet und in mehreren flachen Schalen in den Krankenzimmern aufgestellt.

Sonst hat die Kohle noch eine sehr allgemein verbreitete Anwendung, denn abgesehen davon, daß sie als Feuermaterial bei allen pyrochemischen Operationen und Processen benutzt wird, so dient sie noch als desoxydierendes Mittel in der Metallurgie, zur Entfernung des Geruches und der Farbe der Zucker- und verschiedener Salzlösungen, des Branntweins, Essigs u. s. w., und zur Abhaltung der Fäulniß des Fleisches und Wassers für den Gebrauch der Seefahrer. Auch das Keimen der Kartoffeln in Kellern und anderen Aufbewahrungsorten kann durch Umhüllung mit Kohlenpulver abgehalten werden. Eben so wird auch Holz durch oberflächliche Verkohlung gegen den Einfluß der Luft und der Feuchtigkeit geschützt.

*Aethiops vegetabilis, Pulvis Quercus marinae; vegetabilischer Moth.* Pharm. würt. et univ.

Dieses in alten Zeiten berühmte, in der neueren Zeit aber beinahe gänzlich vergessene Mittel wird erhalten, wenn zerschnittener Blasentang (*Fucus vesiculosus*, I., 567) in einem bedeckten Tiegel und unter öfterem Umrühren mit einer irdenen Pfeifenröhre so lange geglüht wird, als sich noch Rauch entwickelt, hierauf die Masse noch  $\frac{1}{2}$  Stunde geglüht und nach dem Erkalten in dem Tiegel gepulvert wird. Die dadurch erhaltene schwarze Kohle hat einen salzigen und schwefelbeartigen Geschmack, enthält außer Kohlenstoff mehr oder minder alkalische Chlor-, Jod- und Schwefelmetalle, wirkt auflösend, mildernd und die Säfte verbessernd und ist bei Drüsen, Scropheln und Kröpfen angewendet worden. Sie verdient besonders ihres Jodgehaltes wegen die Aufmerksamkeit der Aerzte.

## 2. Carbo Spongiae.

*Spongiae calcinatae s. combustae s. tostae, Pulvis Spongiae ustae; Schwammkohle, gebrannte oder geröstete Schwämme.* Pharm. würt., bavar., hass., boruss., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Bereitung. Man erhält die Schwammkohle auf die Weise, daß man die von Steinen gereinigte und in kleine Stücke zerschnittene, aber nicht durch Chlor gebleichte Meerschwämme in einem leicht bedeckten Tiegel oder einer Kaffeetrommel so lange erhitzt, als noch Rauch entweicht, die rückständige Kohle nach dem Erkalten in Pulver verwandelt und dieses in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Die Pharm. badens. et univ. heben dabei hervor, daß die Röstung der Schwämme nur so weit fortgesetzt werde, bis eine herausgenommene Probe sich leicht zu Pulver zerreiben lasse, also noch keine vollkommene Verkohlung

statt gefunden habe, weshalb es am zweckmäßigsten ist, die Röftung in einer Kaffeetrommel vorzunehmen, da man aus dieser leichter eine Probe herausnehmen kann, als aus einem Tiegel und beim Öffnen desselben leicht eine theilweise Einäscherung statt finden kann.

**Eigenschaften.** Die Schwammkohle stellt ein braun-schwarzes oder auch mehr oder minder schwarzes Pulver dar und hat einen salzigen Geschmack. Sie kann bei der Erhitzung in einer an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre noch einen empyreumatisch riechenden Rauch verbreiten, darf aber nur wenig oder gar keine steinige Beimengungen erhalten. Die Schwammkohle ist mehrere Male untersucht worden; nach der neuesten Untersuchung von Herberger enthalten

Kohle von kleinporigen Schwämmen; von Roschwämmen.

Ehlorkalium . . . . .	9,170	7,259
Bromkalium . . . . .	5,321	6,237
Jodnatrium . . . . .	9,980	10,924
Schwefelsauren Kalk . . . . .	43,758	55,803
$\frac{1}{4}$ phosphorsauren Kalk . . . . .	37,000	36,802
Kohlensaure Magnesia . . . . .	36,672	42,100
" " Kalkerde . . . . .	287,210	269,930
Eisenoxydul . . . . .	89,120	86,710
Kupferoxyd . . . . .	—	Spuren
Kieselerde . . . . .	90,030	100,010
Kohle . . . . .	394,549	381,014
Verlust . . . . .	90,200	0,184
	<hr/>	
	1000,000	1000,000.

Die Untersuchungen von Preuß und Maggazzini weichen hievon bedeutend ab und aus ihnen geht hervor, daß der Jodgehalt in nur bis zur schwarzbraunen Farbe geröstetem Schwamme bedeutend höher ist, als in dem vollkommen verkohlten Schwamme; so fand Preuß in 1000 Theilen Schwammkohle, welche eine dunkelbraune Farbe und noch vollkommen die Structur der ursprünglichen Schwämme hat und von den steinigen Beimengungen fast größtentheils befreit worden war, 112,080 Th. Ehlornatrium, 16,430 Th. schwefelsauren Kalk, 21,422 Th. Jodnatrium, 7,570 Th. Brommagnesium, 103,200 Th. kohlensauren Kalk, 4,730 Th. Magnesia, 28,720 Th. Eisenoxyd, 35,000 Th. phosphorsauren Kalk, 327,000 Th. Kohle mit unlöslichen sandigen Beimengungen und 343,848 Th. Verlust an noch vorhanden gewesener zerstörter organischer Materie. Diese Analyse unterscheidet sich demnach nicht allein durch einen größeren Jodgehalt, sondern auch durch die völlige Abwesenheit von Kalisalzen, jedoch war die Schwammkohle aus den sog. Spongiae in fragmentis bereitet worden.

**Anwendung.** Die Schwammkohle äußert eine rege Bethätigung der resorbirenden Gefäße, des Lymphdrüsensystems, der Haut- und Nierenfunction, verdankt seine Hauptwirksamkeit dem Jodgehalt und wird hauptsächlich bei Kropfkrankheiten in Pulver und Abkochungen innerlich und als pulveriger, in einem Kissen befindlicher Umschlag äußerlich gebraucht, doch wird sie seit der Entdeckung des Jod und dessen Wirkungsweise seltener angewendet wie früher, obgleich sie sich in einigen Fällen durch dieses nicht ersetzen läßt.

## 3. Carbo animalis.

Carbo Ossium, Ossa nigra, Ossa usta nigra, Spodium, Ebur ustum nigrum, Cornu Cervi ustum nigrum; Knochenkohle, Schwarze gebranntes Hirschhorn oder Elfenbein, Thierkohle. Carbo animalis s. Ossium depuratus s. praeparatus; Gereinigte Knochen- oder Thierkohle. Pharm. slesv. hols., saxon., badens. et univ.

Vereitung. Die Knochen werden im Großen in verschlossenen eisernen Cylindern so lange geglüht, als aus dem Ausgangsrohr und dem damit verbundenen Verdichtungsapparat für die flüssigen und festen Verdichtungsprodukte noch Entwicklung von Gasarten zu bemerken ist; ist diese beendigt, so läßt man den Cylinder erkalten, nimmt die Kohlen heraus und läßt diese entweder zu einem feinen Pulver zermahlen oder fönnen, je nach dem Zweck, zu dem sie bestimmt sind.

Für pharmaceutische und medicinische Zwecke muß die so erhaltene Knochenkohle gereinigt werden; die oben angegebenen Pharmacopöen schreiben hiesür das im Wesentlichen von Fr. Döbereiner im Jahr 1831 angegebene Verfahren vor, welches darin besteht, daß man die feinertheilte Knochenkohle mit so viel stark verdünnter Salzsäure übergießt und digerirt, daß die Flüssigkeit noch sauer bleibt, welches Verfahren man so oft wiederholt, bis die abgegossene und durch Ammoniac neutralisirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine Auflösung von oxalsaurem Kali getrübt wird. Die rückständige Kohle wird dann so lange mit reinem, geruch- und farblosem Wasser ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr bemerklich ist, worauf man sie stark auspreßt, trocknet, in einem verschlossenen Gefäß glüht und nach dem Erkalten in gut zu verschließende Gefäße bringt. — Ein anderes Verfahren, eine möglichst poröse und die farbe- und geruchzerstörende Eigenschaft im höchsten Grad besitzende Thierkohle zu erhalten, besteht darin, daß man die fein zerriebene Kohle von Blut, Leim oder Fleisch mit ihrem doppelten Gewichte gereinigter Potasche innigst vermengt, das Gemenge in einem bedeckten heftigen Tiegel eine Stunde lang der Rothglühhitze aussetzt und die erkaltete Masse zuerst mit wenig destillirtem Wasser auskocht, wobei man eine Potaschenlösung erhält, die zugleich Blutlaugensalz aufgelöst enthält, und hierauf so oft mit reinem Wasser auskocht, als demselben noch eine alkalische Reaction mitgetheilt wird; die rückständige Kohle wird dann getrocknet, nochmals schwach für sich geglüht und nach dem Erkalten in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Erklärung. Bei der Erhitzung stickstoffhaltiger, animalischer Substanzen in verschlossenen Gefäßen treten Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, Wasserstoff und Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen, Kohle und Sauerstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff zu verschiedenen neuen öligen Verbindungen, Kohle und Stickstoff zu Cyan und Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniac oder Ammonium zusammen, während eine stickstoffhaltige Kohle mit mehr oder minder feuerbeständigen Körpern innigst vermengt zurückbleibt und durch Behandlung mit Salzsäure von diesen befreit und so möglichst porös gemacht wird. Durch die Behandlung der aus Blut, Leim oder Fleisch erhaltenen, ebenfalls stickstoffhaltigen Kohle mit Potasche in der Glühhitze wird ebenfalls ein poröserer Zustand der Kohle herbeigeführt, indem jene diese in der Glühhitze nicht allein durchdringt, sondern auch der Stickstoff sich mit

Kohlenstoff zu Cyan und dieses unter Entwicklung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd mit dem durch die Kohle zum Theil reducirten Kali zu Cyankalium verbindet, welches im Momente seines Entstehens etwa vorhandenes, durch die Kohle reducirtes Eisen aufnimmt und Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) bildet, welches, wie die Potasche, durch Wasser ausgezogen werden kann.

**Eigenschaften.** Die Knochenkohle ist undurchsichtig, schwarz oder schwarzgrau und metallisch glänzend, unsmelzbar, feuerbeständig, geruch- und geschmacklos und unterscheidet sich von der Pflanzenkohle nur dadurch, daß sie weit schwieriger verbrennt, aber, wenn sie auf die oben angegebene Weise gereinigt oder poröser gemacht worden ist, diese in ihrer geruch- und farbezerstörenden Wirkung weit übertrifft. Sie enthält nach Fr. Döbereiner sehr viel basisch-phosphorsauren und kohlenfauren Kalk, etwas salzsaures, phosphorsaures und kohlenfaures Natron, Schwefel- und Cyancalcium neben stickstoffhaltiger Kohle, welche nach J. W. Döbereiner aus 1 Misch. Gew. Stickstoff und 3 Misch. Gew. Kohlenstoff besteht.

**Prüfung.** Die thierische Kohle für den medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch darf beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen weder gasförmige oder flüssige Stoffe entwickeln, noch an Wasser oder verdünnte Salzsäure etwas abgeben und muß ein höchst feines, rein schwarzes Pulver darstellen.

**Anwendung.** In der Medicin wird die thierische Kohle als lösendes Mittel innerlich in Pulvern und Bissen gegen Drüsen-Anschwellungen und Verhärtungen und äußerlich zu Streupulvern auf Krebsgeschwüre und zu Salben benutzt. In der Pharmacie benutzt man sie als farbe- und geruchzerstörendes Mittel zum Entfärben der Salzlauge, des Honigs u. s. w. und wendet sie zum Reinigen des Holzeffigs, Branntweins, Wassers und anderer Flüssigkeiten an; jedoch ist hiesür zu bemerken, daß sie nicht allein aus manchen Pflanzenauszügen den Farbstoff, sondern auch den Bitterstoff und Zucker entzieht und daß sie auch viele Metallsalze in ihren wässerigen Lösungen zersetzt und namentlich alle Metalle, welche mit Cyan oder Blausäure in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, wie z. B. Eisen, Blei, Kupfer u. s. w., während diejenigen Metalle, welche mit Cyan lösliche Verbindungen bilden, wie z. B. Quecksilber, nicht abgeschieden werden. In der größten Menge wird die Knochenkohle zur Entfärbung der Zuckersäfte in den Zuckersiedereien und als tingirendes Mittel zur Bereitung der Stiefelwische benutzt.

**Carbo Carnis, Carbo animalis; Fleischkohle, Thierkohle.**  
Pharm. slesv. hols. et saxon.

Man bereitet die Fleischkohle auf die Weise, daß man von dem Fett und den Knochen, aber nicht von den Rippen befreites, gewaschenes und klein zerhacktes Kalbfleisch in einer Kaffeetrommel röstet, bis keine brennbaren Dämpfe mehr entwickelt werden und nach dem Erkalten die geröstete Masse fein zerreibt. Diese Fleischkohle enthält Cyanmetalle und stickstoffhaltige Kohle und wird gegen harte Drüsengeschwülste, Polypen, offenen Brustkrebs und scirröse Kröpfe innerlich angewendet, muß aber bei schwangeren Frauen vorsichtig angewendet werden, da sie stark auf den Uterus wirkt.

## 4. Carbo mineralis.

Graphites, Plumbago; Graphit, Reißblei. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Reinigung. Der Graphit findet sich als Mineral in den Gebirgen der Urformation, vorzüglich im Granit, Glimmer- und Thonschiefer in einzelnen Lagern vor und bildet sich beim längeren Cementiren von Roheisen mit einem Ueberschuß von Kohlenpulver. Man reinigt den natürlich vorkommenden Graphit nach der preussischen Pharmacopöe auf die Weise, daß man ihn in fein zerriebenem Zustand mit einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers eine Stunde lang kocht, dieses abgießt, und dann auf jede 12 Unzen des in Arbeit genommenen Graphits ein Gemische von 2 Unzen Salzsäure, eben so viel Salpetersäure und 8 Unzen Wasser gießt, womit man ihn unter öfterem Umschütteln 24 Stunden hindurch digerirt, hierauf die saure Flüssigkeit abgießt und den Rückstand so lange mit Wasser auswäscht, als dieses noch sauer reagirt, worauf man ihn trocknet.

Eigenschaften. Der in der Natur vorkommende Graphit stellt eine weiche, dichte, zerreibliche, schwärzliche oder stahlgraue, schwach metallglänzende, abschmutzende und fettig sich anfühlende Masse von blättrig-schuppiger Textur und 2,4 spec. Gew. dar, ist bloß vor dem Knallgasgebläse schmelzbar und hat weder Geruch noch Geschmack. In einem sehr reinen Graphit aus Cumberland, woher überhaupt der beste kommt, wurden 88,37 Th. Kohlenstoff, 5,10 Th. Kieselerde, 1,00 Thonerde, 3,6 Th. Eisenoryd und Manganoryd und 1,23 Th. Wasser gefunden und Schrader fand in einigen Sorten kleine Quantitäten von Titan und Kupfer. Im gereinigten Zustand ist er von den erdigen Beimengungen befreit und muß dann ein sehr zartes schwarzes Pulver darstellen.

Prüfung. Der Graphit unterscheidet sich von dem ihm im Aeußeren ähnlichen Wasserblei durch den grau-grünen Strich, den dieses auf Porcellan gerieben gibt. Im gereinigten Zustand darf er an Wasser keine saure Reaction und Salpetersäure keine metallische Substanzen mittheilen, so wie auch durch Erhitzen vor dem Löthrohr keine schwefelige Säure entwickeln. Schwefelantimon findet sich in dem schon geformten Graphit oft in sehr bedeutender Menge beigemischt und dann ist die oben angegebene Methode zur Entfernung desselben nicht hinreichend; ein so verfälschter Graphit läßt sich leicht dadurch erkennen, daß er beim Erhitzen vor dem Löthrohr neben schwefeliger Säure auch einen weißen Rauch von Antimonoryd und beim Behandeln mit Salzsäure eine große Menge Schwefelwasserstoff entwickelt und sich oft bis  $\frac{1}{4}$  auflöst.

Anwendung. Der Graphit wird als austrocknendes und reinigendes Mittel innerlich und äußerlich gegen Flechten und anderen Hautkrankheiten angewendet. In technischer Beziehung ist er von noch größerer Wichtigkeit, da er zum Einreiben der Zapfen, Schrauben u. s. w. an Maschinen, um die Reibung zu vermindern, und zur Verfertigung der Bleifedern und der Ypser oder Passauer Tiegel benutzt wird.