

löslich sind. Die bei 100° getrockneten sauerstoffsäuren Salze halten 1 MG. Wasser zurück, das ohne Zersetzung durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Durch concentrirte Salpetersäure erleiden sie eine ähnliche rothe Färbung, wie das säurefreie Brucin. Sie werden durch alle Alkalien, durch Eittererde und ausserdem auch durch Morphin und Strychnin zersetzt, indem Brucin niedergeschlagen wird. Das aus der heissen Lösung durch Alkalien niedergeschlagene Brucin bildet eine klebrige Masse, die sich unter Wasser allmählig in krystallisirtes Brucin verwandelt (*Liebig*). Die Auflösung eines Brucinsalzes wird beim Einleiten von Chlorgas gelb, brandgelb, hochroth, blutroth und zuletzt wieder gelb.

### CADMIUM.

Cd = 696,77.

*Synonyme.* Klaprothium, Melinum. *Cadmium.* Kadmium.

§ 204. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Cadmium gehört zur Abtheilung der leicht oxydablen schweren Metalle; es ist eine Entdeckung neuerer Zeit und kommt nur sparsam vor, sehr seltener in eigenthümlichen Erzen, z. B. durch Schwefel vererzt im Greenockit, meistens als Begleiter der Zinkerze, besonders des Galmei's, daher der Name von *cadmea*, Galmei. Es hat die Farbe des Zinn's, ist weich und luftbeständig wie dieses, aber leichtflüssiger und flüchtiger, und verdampft schon bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint. Das spec. Gewicht = 8,7. — Es wird von mässig verdünnter Schwefel- und Salzsäure mit Beihülfe der Wärme unter Entwicklung von Wasserstoffgas, von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst. In diesen sauerstoffsäuren Auflösungen ist das Cadmium als Oxyd, in der salzsauren Lösung als Chlorid enthalten, sie verhalten sich gegen Reagentien wie unten von den Cadmiumsalzen im Allgemeinen angegeben.

§ 205 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das regulinische Cadmium an der Farbe, Weichheit und Flüchtigkeit beim Erhitzen in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe, endlich an dem braunrothen Anfluge, welchen es beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der Kohle absetzt.

Die Reinheit ergiebt sich:

a. aus der vollständigen Löslichkeit in erwärmter Salpetersäure — ein weisser Rückstand Zinn.

b. aus der rein feurigelben Farbe des in der stark verdünnten salpetersäuren Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlages — ein schmutzig dunkler Niederschlag: Blei.

c. aus der nicht ferneren Trübung der mit Schwefelwasserstoff in Uebermass versetzten, und vom Niederschlage abfiltrirten Lösung durch Aetzammoniak — eine weisse Trübung: Zink.

§ 206. *Cadmiumsalze.* a. Mit Sauerstoff geht das Cadmium nur eine Verbindung ein, Cadmiumoxyd, CdO, welches die Basis der Cadmiumsalze (*Sales cadmici*) bildet. Diese sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, die letzteren werden durch ein Uebermass von Säure löslich gemacht. Die in Wasser löslichen Cadmiumsalze geben

eine farblose Auflösung, welche sauer reagirt, einen niedrigen metallischen Geschmack besitzt und von allen Salzen zersetzt wird, mit deren Säure Cadmiumoxyd eine unlösliche Verbindung eingeht, als von kohlensauren, phosphorsauren, weinstein- und oxalsauren Alkalien. Ausserdem wird die Cadmiumauflösung noch gefällt durch

*Aetzkali*, weisser, in Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag;

*Aetzammoniak*, weisser, in Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslicher Niederschlag;

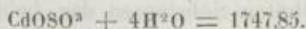
*kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak*: weisser im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag;

*Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien*: schön feurig gelber Niederschlag, der in Schwefelwasserstoffammoniak unlöslich ist. — Diese Reaction unterscheidet in ihrer Gesamtheit das Cadmium von allen anderen Metallen

*Zink*: metallisch.

Auf trockenem Wege durch das Löthrohr können die Cadmiumverbindungen im Allgemeinen daran erkannt werden, dass sie mit klee-saurem Kali gemengt, beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Flamme die Kohle mit einem braunen Anfluge beschlagen, ohne regulinische Körner zu geben.

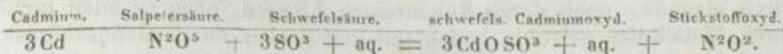
#### CADMIUM OXYTATO-SULFURICUM.



*Synonyme.* Sulfas cadmicus. Sulfate de Cadmium. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.

§ 207. *Bereitung und Eigenschaften.* Das schwefelsaure Cadmiumoxyd wird allein unter den Cadmiumsalzen als Heilmittel, und zwar als Augenheilmittel, angewandt, und durch Auflösen des fein zertheilten Metalles in erwärmter mässig verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Auflösung bereitet.

Leichter geht die Auflösung vor sich, wenn man der Schwefelsäure ( $6\frac{1}{2}$  Theil Schwefelsäure, 15 Theile Wasser, 7 Theile Cadmium) etwas Salpetersäure zusetzt, dann zur Trockene verdunstet, von Neuem mit Wasser aufnimmt, filtrirt und die durch Abdampfen concentrirte Lauge allmählig an der Luft verdampfen lässt. — Bei diesem Prozesse oxydirt sich das Cadmium auf Kosten der Salpetersäure, welche zu Stickstoffoxyd reducirt wird und das Cadmiumoxyd verbindet sich nun mit der Schwefelsäure, nämlich:



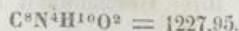
Das schwefelsaure Cadmiumoxyd bildet farb- und geruch'ose, durchsichtige, rechtwinkliche Prismen, ist in Wasser leicht löslich, in Weingeist un löslich, enthält in 100 Theilen 45,60 Cadmiumoxyd, 28,65 Schwefelsäure und 25,75 Wasser. Die Auflösung erleidet alle den schwefelsauren Salzen (§ 71) und den Cadmiumsalzen (§ 206) im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen.

§ 208. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Cadmium auf trockenem Wege durch Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre — es wird ohne zu schmelzen unter Entwicklung von schwefeliger Säure in ein rothbraunes Pulver verwandelt; auf nassem Wege durch Schwefelwasserstoffwasser und eine Auflösung von salzsaurem Baryt.

Die Reinheit ergibt sich:

- a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;
- b. aus der vollständigen mit schön feuriggelber Farbe erfolgenden Fällung durch Schwefelwasserstoffgas, so das die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit beim Erwärmen auf Platinblech ohne allen Rückstand verdunstet — irgend ein fixer Rückstand verräth ein fremdes Salz.

### CAFFEINUM.



*Synonyme.* Theinum, Guaranium. *Caffeine.* Caffein, Thein, Guaranin.

§ 209. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieser Stoff, welcher bis jetzt wohl kaum als Arzneimittel angewandt worden, ist schon wegen seines Vorkommens in zwei als Nahrungsmittel allgemein angewandten Pflanzenkörpern, nämlich in den Kaffeesaamen und im chinesischen Thee, von ärztlichem Interesse. Er gehört zu den weder sauren, noch basischen stickstoffhaltigen organisch-chemischen Gebilden, und zwar ist es unter diesen das stickstoffreichste. Man stellt ihn aus den beiden eben erwähnten Substanzen dar, indem man diese in Pulverform, und nachdem sie zuvor mit etwas gebrannter Magnesia innigst gemischt worden, mit starkem Weingeiste heiss auszieht, und den weingeistigen Auszug dann bis auf  $\frac{1}{4}$  abdestillirt. Beim Erkalten krystallisirt das Kaffein heraus und kann durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren vollends rein gewonnen werden.

Es bildet, aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt, schöne, lange, glänzende, silberweisse, harte, geruchlose Nadeln, welche gegen  $7\frac{1}{2}$  Proc. Krystallwasser, das bei  $+ 120^\circ$  vollständig entweicht, enthalten; weiter erhitzt, schmilzt es, fängt Feuer und verbrennt, ohne Kohle zu hinterlassen. Zwischen zwei Uhrgläsern langsam erhitzt, schmilzt es, und sublimirt sodann in Gestalt eines weissen Dampfes, welcher sich beim Erkalten als kleine Nadeln an das obere Glas absetzt. Zwischen den Zähnen knirscht es, der Geschmack ist bitter, aber nicht sehr stark. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 93 Wasser, 158 Weingeist und 298 Aether löslich; in der Siedhitze ist es weit löslicher. Die wässrige Lösung ist farb- und geruchlos, vollkommen neutral, wird weder durch ätzende, noch durch kohlen-saure Alkalien, eben so auch nicht durch Metallsalze getrübt, bedeutend gefällt aber durch Gallusaufguss. In verdünnten Säuren ist es sehr löslich, doch erleiden diese dadurch nicht die geringste Abstumpfung; aus der salzsauren Lösung krystallisirt es beim Verdampfen der Salzsäure vollkommen säurefrei heraus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gebräunt und aufgelöst, beim Erhitzen geschwärzt und zugleich mit der Säure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung, und ohne in der Hitze

Kleesäure zu bilden. — Das wasserfreie Caffein enthält in 100 Theilen 49,79 Kohlenstoff, 28,83 Stickstoff, 16,30 Sauerstoff und 5,08 Wasserstoff.

### CALCIUM.

Ca = 256,019.

*Synonyme.* Calcium. *Calcium.* Kalkmetall.

§ 210. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Calcium ist die metallische Grundlag des mit dem Namen Kalk bezeichneten Alkalis, woraus es in ähnlicher Weise, wie das Baryum aus dem Baryt isolirt dargestellt werden kann. In der Natur kommt das Calcium theils mit Chlor, Brom und Jod (im Mineral- und Seewasser), theils mit Fluor (im Flussspath), theils endlich und zwar am häufigsten mit Sauerstoff verbunden in den Calcium-Sauerstoffsalzen vor. Von diesen sind besonders das kohlen-saure (§ 218) und das schwefelsaure (Gyps) im Mineralreiche sehr häufig vorhanden.

§ 211. *Calciumsalze.* Viele Calciumsalze sind in Wasser leicht löslich, dahin gehören besonders die Haloidsalze, welche aus der Vereinigung des Calciums mit Chlor, Brom und Jod hervorgehen und ausserdem die Sauerstoffsalze, welche das Calciumoxyd (Kalk) mit Salpetersäure und Essigsäure bildet. Viele andere sind entweder schwer löslich (schwefelsaurer Kalk), oder ganz unlöslich (wie z. B. das Fluorecalcium, die kohlen-saure, phosphorsaure, arsenig- und arsensaure, der oxalsaure, weinstein- und citronsäure Kalk). Durch freie Säure jedoch werden diese Salze mehr oder weniger leicht gelöst. In den neutralen Auflösungen der in Wasser löslichen Calciumsalze bringen daher die in Wasser löslichen Salze der eben genannten Säuren weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen dieser Säuren mit Calciumoxyd sind. Am empfindlichsten sind aber in dieser Beziehung die Oxalsäure und ihre in Wasser löslichen Salze, denn Oxalsäure bringt selbst in sehr verdünnten neutralen Lösungen von Calciumsalzen einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk hervor, welcher wohl in Salz- und Salpetersäure, nicht aber in Essigsäure löslich ist. Chromsaures Kali und Kieselfluorwasserstoffsäure fällen Calciumsalze nicht. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in sehr verdünnten Auflösungen der genannten Salze keine Fällung, in mehr concentrirten nach einiger Zeit, und in sehr concentrirten sogleich; in beiden Fällen vermehrt sich der Niederschlag durchs Stehen. Schwefelsäure bringt nur in den etwas concentrirten Lösungen einen Niederschlag hervor, welcher auch beim Zusatz aufgelösten Kochsalzes wieder verschwindet.

### CALCIUM CHLORATUM.

Ca Cl<sup>2</sup> = 698,67.

*Synonyme.* Calcaria muriatica Ph., Chloretum calcicum, s. Calcii, Calcaria hydrochlorica, Murias Calcariae s. Calcis s. calcicus, *Muriate de Chaux*, *Chaux muriatée*, *Chlorure de Calcium*. Chlorcalcium, salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Kalk.

§ 212. *Bereitung.* Reiner kohlen-saurer Kalk (körniger Marmor) wird in reiner officineller Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit entweder

zur Krystallisation oder zur Trockne verdunstet. — Oder man laugt den Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeistes mit Wasser aus, filtrirt, macht das Filtrat durch etwas Salzsäure merklich sauer, und fügt dann etwas mit Wasser zerrührtes rohes Schwefelcalcium zu, doch so, dass die freie Säure dadurch nicht neutralisirt wird. Durch das sich hierbei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas werden die etwa in der Auflösung vorhandenen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle ausgeschieden. Man filtrirt die Lösung abermals, dampft das Filtrat zur Trockne ein, erhitzt die trockne Salzmasse in einem irdenen Tiegel bis zum glühenden Fluss, lässt dann erkalten, löst von Neuem in Wasser und dampft nach dem Filtriren zur Trockne oder zur Krystallisation ab. — Behufs der Anwendung als Entwässerungsmittel bedarf es der eben beschriebenen Reinigungsmethode nicht, sondern man dampft die Flüssigkeit, welche durch Auslaugung des Rückstandes von Salmiakgeist (Sal ammoniacum fixum der alten Chemiker) geradesweges in einem eisernen Kessel ein und schmilzt endlich das trockne Salz in irgend einem Tiegel.

§ 213. *Eigenschaften.* Aus einer concentrirten Lösung krystallisirt das Chlorcalcium sehr leicht in grossen gestreiften sechseitigen Prismen die 49,12 Proc. oder 6 MG. Krystallwasser enthalten, und, vor Zutritte der Luft nicht geschützt, sehr bald zerfliessen. Bis zu 100° erhitzt schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, und wird diese Flüssigkeit unter Umrühren, bei einer Temperatur, welche 145° nicht übersteigt, verdampft, so bleibt ein weisses krystallinisches Pulver (Calcaria muriatica sicca s. inspissata) zurück, welches 2 MG. oder 2½ Procent Wasser enthält, an der Luft schnell zerfliesst, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und beim Mischen mit Eis oder Schnee einen sehr hohen Kältegrad erzeugt. Die geistige Lösung brennt mit gelbrother Flamme, die wässrige ist farb- und geruchlos, neutral, schmeckt scharf, bitter, salzig und ist allen den Calciumsalzen und den alkalischen Chloriden im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen unterworfen. — Gewöhnlich wird nur das trockene pulverige Chlorcalcium in den Officinen vorrätzig gehalten.

Wird das trockene Chlorcalcium noch weiter erhitzt und die Hitze allmähig bis zum Glühen gesteigert, so verliert es alles Wasser und kommt endlich in den feurigen Fluss; beim Erkalten erstarrt das Geschmolzene zu einer weissen durchscheinenden Masse von krystallinischem Gefüge (Calcaria muriatica fusa), welche in 100 Theilen aus 36,7 Calcium und 63,3 Chlor besteht, sich mit Wasser sehr stark erhitzt und eine alkalisch reagirende Flüssigkeit giebt, indem beim Schmelzen durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft und Entweichen von Chlor etwas Calciumoxyd entstanden ist. Das geschmolzene Chlorcalcium wird häufig als Austrocknungsmittel für Gase angewandt, für Ammoniakgas ist es jedoch nicht anwendbar, da dieses davon absorbirt wird. Wasserleerer Weingeist löst in der Siedehitze mehr als die Hälfte ( $\frac{7}{10}$ ) seines Gewichts geschmolzenes Chlorcalcium auf, aus der Auflösung schiessen beim Erkalten tafelförmige Krystalle an, welche eine Verbindung von Chlorcalcium mit 59 Proc. Alcohol sind.

*Legrand* hat über den Siedepunkt verschiedener wässerigen Chlorcalciumlösungen nachstehende Bestimmungen mitgetheilt. Die erste Zahlenreihe deutet die Höhe des Siedepunktes an, die zweite bezeichnet die dem letztern entsprechende Menge wasserleeren Salzes in 100 Theilen Wassers:

Temperatur:	101°	102°	103°	104°	105°	106°	107°	108°	109°	110°	111°	112°
	10,0.	16,5.	21,6.	25,8.	29,4.	32,6.	35,6.	38,5.	41,3.	44,0.	46,8.	49,7.
Temperatur:	113°	114°	115°	116°	117°	118°	119°	120°	122°	124°	126°	128°
	52,8.	55,6.	58,6.	61,6.	64,6.	67,6.	70,6.	73,6.	79,8.	86,2.	92,4.	98,2.
Temperatur:	130°	132°	136°	140°	144°	148°	152°	156°	160°	164°		
	104,6	110,9.	123,5	136,3.	149,4.	163,2.	178,1.	194,3.	212,1.	231,5.		
Temperatur:	168°	172°	176°	179,5°								
	252,8.	276,1	301,4	325,0.								

§ 214. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den salzsauren Kalk an der Schmelzbarkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der mittelst des Löthrohrs gesteigerten Weingeistflamme, an der leichten Zerfliesslichkeit des Rückstandes und der reichlichen weissen Fällung seiner wässerigen Lösung durch Schwefelsäure, aber nicht durch Gypswasser. — Die Reinheit ergiebt sich:

- a. aus dem der gegebenen Beschreibung entsprechenden äussern Ansehen;
- b. aus der vollkommenen Löslichkeit in Wasser und Weingeist zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit, endlich
- c. aus der vollkommenen Indifferenz von Schwefelwasserstoffwasser gegen die wässerige Lösung vor und nach dem Zusatze von Aetzammoniak.

### CALCIUM OXYDATUM.

Ca O = 356,019,

*Synonyme.* Oxydum calcicum, Calcaria, Calx. *Oxyde de Calcium, Chaux.* Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk.

§ 215. *Gewinnung und Eigenschaften.* Calcium an der Luft erhitzt, verbrennt zu Calciumoxyd, gewöhnlich Kalk genannt. Das Calciumoxyd ist eine kräftige Base, ein Alkali, und findet sich im Mineralreiche in grosser Menge fertig gebildet vor, aber stets in Verbindung mit Säuren. Ein sehr häufiges Calciumoxydsalz ist das kohlen-saure (§ 218), welches auch zur Gewinnung von säurefreiem Calciumoxyd dient, insofern es schon durch eine mässig starke Erhitzung in seine Bestandtheile, nämlich in Kohlensäure, welche als Gas entweicht, und in Calciumoxyd, welches zurückbleibt, zerlegt wird. Man nennt daher das Calciumoxyd gewöhnlich gebrannten Kalk (Calx s. Calcaria usta); je nach der Reinheit des zum Brennen angewandten Minerals ist die Reinheit desselben verschieden, am reinsten ist derjenige, welchen man durch Brennen von Kalkspath oder körnigem weissen Marmor erhält, am unreinsten der aus dem grauen Kalkstein (Flötzkalk) gewonnene. Das Brennen selbst geschieht in eigenthümlichen Oefen, Kalköfen.

Das reine Calciumoxyd besteht in 100 Theilen aus 72 Calcium und 28 Sauerstoff; es ist weiss, leicht zerreiblich, besitzt ein spec. Gewicht = 2,3, leuchtet in der Löthrohrflamme blendend weiss, ohne zu schmelzen, schmeckt laugenhaft, ätzend, zerstört organische Gebilde. An der Luft zerfällt er unter Absorption von Kohlensäure und Wasser zu Staub, zerfallendem Kalk, einer Verbindung von kohlen-saurem

und hydratischem Kalk. Mit Wasser übergossen erhitzt sich der gebrannte Kalk stark, berstet unter knisterndem Geräusch, stösst Wasserdämpfe aus, die mit feinem Kalkstaube vermischt sind, und zerfällt gänzlich zu einem Pulver, gelöschtem Kalk (*Calx extincta*), welches Kalkhydrat (*Hydras calcicus* =  $\text{CaO H}_2\text{O}$ ) ist. Mehr Wasser verwandelt den gelöschten Kalk in einen dünnen weissen Brei (Kalkmilch) und sehr viel Wasser, das 800fache, löst ihn endlich ganz auf, wenn er nämlich vollkommen rein ist; beim Erwärmen der Auflösung (*Aqua Calcis*) scheidet sich ein Theil des aufgelösten wieder ab, weil das Calciumoxyd in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. — In einer Auflösung von Rohrzucker ist der Kalk in reichlicherer Menge löslich; überlässt man die Auflösung in Berührung mit der Luft sich selbst, so absorbiert sie Kohlensäure, der Kalk krystallisirt als wasserhaltiger kohlensaurer Kalk heraus, und der Zucker findet sich unverändert in der Flüssigkeit.

§ 216. *Erkennung.* Man erkennt die Kalkerde in Substanz an der alkalischen Reaction, der Unschmelzbarkeit in der Löthrohrflamme und dem dabei sich entwickelnden blendend weissen Lichte. — Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff weder vor, noch nach dem Zusatze von Ammoniak getrübt wird. Diesen Forderungen entspricht übrigens nur der durch Brennen von reinem Marmor oder Kalkspath gewonnene Kalk; der Kalk aus Kreide oder gemeinem Kalkstein enthält mehr oder weniger Kieselerde, Thonerde, Bittererde, Eisenoxyd; der Kalk thierischen Ursprungs enthält phosphorsauren Kalk.

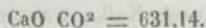
§ 217. *Kalkwasser.* Die Auflösung des gebrannten Kalkes in Wasser ist unter dem Namen Kalkwasser (*Aqua Calcariae* s. *Calcis vivae* s. *ustae*) officinell, und wird am besten auf die Weise bereitet, dass man 1 Theil frisch gebrannten Kalk durch Uebergiessen mit Wasser löscht und in eine Milch verwandelt, welche man in eine geräumige Flasche giesst, noch 50—80 Theile Wasser zufügt, das Ganze wohl umschüttelt, die Flasche verschliesst, den Inhalt sich klären lässt, und endlich das Klare mit einem Heber vom Bodensatz in das Standgefäss abzieht. Man unterschied früher ein *Aqua Calcis prima*, *secunda* und *tertia*, worunter man die verschiedenen Auslaugflüssigkeiten verstand, welche durch successives Uebergiessen des Kalks mit neuen Portionen Wasser, nachdem man die vorhergehende abgelassen hatte, gewonnen wurden. Das dritte Kalkwasser wurde, als milder in seinen Wirkungen, vorzugsweise angewandt. Neuerdings hat *Kuhlmann* gezeigt, dass diese Unterscheidung keinesweges unbegründet ist, besonders wenn das Kalkwasser, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht aus reinem Kalkspath oder Marmor, sondern aus thonhaltigem Kalkstein bereitet wird. Dieser letztere enthält stets grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Kali, welches durch den entkohlensäuerten Kalk zersetzt wird, so dass bei der Einwirkung des Wassers das Kali als kaustisches Kali gelöst wird, das natürlicherweise in die ersten Auslaugflüssigkeiten vorzugsweise übergeht, und deren Causticität vermehrt.

Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, schmeckt laugenhaft, bräunt Curcumapapier und stellt die Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wieder her. Es enthält ungefähr  $\frac{1}{300}$  Kalk

aufgelöst und trübt sich beim Erwärmen, indem ein Theil des aufgelösten Kalkes sich ausscheidet, da letzterer in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Dem Zutritte der Luft bloss gegeben, absorbiert das Kalkwasser Kohlensäure, wird trübe und lässt kohlen-sauren Kalk fallen, was so lange fortdauert, als sich noch freier Kalk im Wasser befindet; es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, widrigenfalls es bald untauglich wird. In Flüssigkeiten, welche freie oder gebundene Kohlensäure, freie Arsen- oder arsenige Säure, freie Phosphor-, Citron- und Weinsteinsäure enthalten, bringt Kalkwasser weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen des Kalkes mit den respectiven Säuren sind und sich in mehr oder weniger überschüssiger Säure wieder auflösen. Aus Flüssigkeiten, welche Talk- und Thonerde, oder irgend ein schweres Metalloxyd aufgelöst enthalten, schlägt es diese in Folge der grossen Verwandtschaft des Kalkes zu der auflösenden Säure nieder, und die Flüssigkeit enthält dann ein Kalksalz in Auflösung. —

Man erkennt das Kalkwasser als solches speciell an der alkalischen Reaction, an der Trübung, welche es beim Einblasen von Luft aus den Lungen erleidet, wobei es seine Alkalität verliert, und dem Verschwinden dieser Trübung beim Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Barytwasser). Es besitzt die gehörige Concentration, wenn es beim Erwärmen trübe wird, gegenfalls es zu wenig Kalk aufgelöst enthält.

### CALCIUM OXYDATO-CARBONICUM.



*Synonyme.* Calcaria carbonica, Carbonas calcicus. Carbonate de Chaux, Chaux carbonatée. Kohlensaurer Kalk

§ 218. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Salz kommt im Mineral- und Thierreich in grosser Menge und unter verschiedenen Formen in verschiedener Reinheit (Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kreide, Muschel- und Austerschaalen u. s. w.) vor und kann auch künstlich durch Fällung eines in Wasser aufgelösten Kalksalzes durch ein kohlen-saures Alkali gebildet werden \*). Weder der mineralische, noch

\*) Der kohlen-saure Kalk gehört zu den Körpern, die man dimorph nennt, weil er in zweierlei mit einander unvereinbaren Formen krystallisirt. Die eine, dem dreiaxigen Krystallisationssystem angehörend, wird die Kalkspathform, die andere zum ein- und einaxigen Krystallisationssysteme gehörig, die Arragonitform genannt, nach dem beiden Mineralien, welche beide Formen am ausgezeichnetsten darbieten. Man kann beide Formen auch künstlich hervorbringen. Lässt man kohlen-sauren Kalk aus seiner Auflösung in kohlen-saurem Wasser langsam sich abscheiden, oder fällt man eine Auflösung von Chlorecalcium bei gewöhnlicher Temperatur mit einem kohlen-sauren Alkali und lässt den Niederschlag in der Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen, so bildet der erzeugte kohlen-saure Kalk mikroskopische Krystalle von der Form des Kalkspaths. Lässt man dagegen die Auflösung des kohlen-sauren Kalks in kohlen-saurem Wasser im Wasserbad zur Trockene verdunsten, oder giesst man eine heisse Chlorecalciumlösung in eine heisse Lösung von kohlen-saurem Ammoniak: so entstehen mikroskopische Arragonitkrystalle. Kohlensaurer Kalk bei starker Hitze, und unter hohem Drucke geschmolzen, krystallisirt beim Erkalten als Kalkepath; Arragonitkrystalle zerfallen

der künstlich dargesteilte kohlensaure Kalk werden als Arzneimittel angewandt, wohl aber der animalische, nachdem er durch Auskochen mit Wasser und sorgfältiges Waschen von den organischen Gemengtheilen befreit, und nach dem Trocknen in feines Pulver verwandelt worden. Der also zum Arzneimittel vorbereitete kohlensaure Kalk führt verschiedene Benennungen, welche sich auf seinen Ursprung beziehen, so unterschied man früher *Conchae praeparatae*, *Testae Ovorum ppt.*, *Lapides Cancrorum ppt.*, welche verschiedene Mittel indess alle nur einen und denselben chemisch gleichartig zusammengesetzten Körper bezeichnen. Doch unterscheidet sich der kohlensaure Kalk thierischen Ursprungs von dem mineralischen und künstlichen durch einen geringen Gehalt von phosphorsaurer Kalk- und Talkerde und auch wohl Spuren von Kieselsäure und Eisenoxyd, daher die Auflösung desselben in Salzsäure durch Aetzammoniak weiss, und durch Schwefelammonium grünlich getrübt wird, was mit einer Auflösung von reinem mineralischen kohlensauren Kalke (Kalkspath) nicht der Fall ist. — Der zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Kalk thierischen Ursprungs stellt ein weisses, geschmack- und geruchloses, in reinem Wasser unlösliches Pulver dar, welches durch Essig-, Salz- und Salpetersäure unter starkem Aufbrausen zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit aufgelöst wird. In starker Glühhitze entlässt es die Kohlensäure und löst sich dann im Wasser zu einer alkalisch-reagirenden Flüssigkeit (Kalkwasser). Wird der kohlensaure Kalk unter solchen Verhältnissen gebrannt, wo die Kohlensäure nicht entweichen kann, so schmilzt er; mancher Marmor ist geschmolzener kohlensaurer Kalk, während anderer durch Ablagerung aus kohlensaurem Wasser entstanden ist.

§ 219. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den kohlensauren Kalk als solchen, auf trockenem Wege: an dem blendend weissen Lichtscheine, welchen er beim Erhitzen auf Kohle oder Platindrath vor dem Löthrohre entwickelt, und der stark alkalischen Reaction des Rückstandes; auf nassem Wege: an der unter Aufbrausen erfolgenden Auflösung in Salzsäure, dem Ungetrübtbleiben der Auflösung durch Gypswasser, und der starken Trübung durch Schwefelsäure. Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Auflösung in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure — ein Rückstand: Gyps, Thon u. s. w.

b. durch Ungetrübtbleiben der Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser. und

c. durch eine nur sehr geringe weissliche oder grünliche Trübung durch Schwefelammonium — chemisch reiner kohlensaurer Kalk bleibt auch hier ungetrübt und verräth hierdurch seinen nicht thierischen Ursprung. Ein reichlicher Niederschlag verräth ein thierisches Kalksalz mit überwiegendem phosphorsaurem Kalk, als Knochenasche, Hornasche (*Cornu Cervi ppt.*), in welchem Falle das Präparat in concentrirtem Essig nur zum geringsten Theile löslich ist.

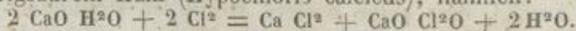
---

in der Hitze zu mikroskopischen Kalkspathkrystallen unter gleichzeitiger Aenderung des spec. Gew., welches beim Kalkspath 2,65, beim Arragonit 2,72 beträgt (*G. Rose.*).

## CALCIUM OXYDATO-CHLORATUM.

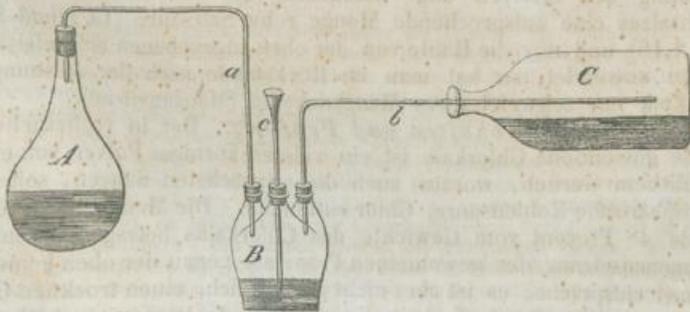
*Synonyme.* Calcaria chlorata, Chloretum s. Chloruretum Calcariae s. Calcis, Oxychloruretum Calcariae, Calcaria oxymuriatica, Chlorure de Chaux, Oxymuriate de Chaux, Chlorkalk.

§ 220. *Bildung und Zusammensetzung.* Wenn Chlorgas über Kalkhydrat (gelöschten Kalk) geleitet wird, so wird es absorbirt, und man erhält ein weisses Pulver, von eigenthümlichem Geruch, welches zum grössten Theil im Wasser löslich ist und damit eine farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaction liefert, welche, ähnlich dem Chlor, nur nicht so schnell, Pflanzenfarben zerstört und riechende Substanzen geruchlos macht, und woraus Säuren durch den Geruch erkennbares Chlor entwickeln. In Folge dieses Verhaltens lässt sich daher das in vorstehender Weise erhaltene Präparat als eine Verbindung von Calciumoxydhydrat mit Chlor betrachten, worin das Chlor nur durch eine sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, so dass es dadurch nicht gehindert wird, den ihm eigenthümlichen Einfluss auf gefärbte und riechende Substanzen auszuüben. Berücksichtigt man jedoch das wohl erwiesene Verhalten, welches Schwefel in Berührung mit alkalischen Oxyden darbietet, so erscheint es naturgemässer auch hier einen ähnlichen Vorgang anzunehmen, und den Chlorkalk nicht als Product der unmittelbaren Vereinigung der beiden mit einander in Wechselwirkung gebrachten Körper zu betrachten, sondern ebenfalls als ein inniges Gemeng von zwei neuen, aus einer Wechselersetzung zwischen Chlor und Calciumoxyd hervorgegangenen Verbindungen, Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk (Hypochloris calcicus), nämlich:



Ob diese Körper mit einander nur innig gemengt oder chemisch gebunden sind, wie z. B. oxalsaurer Kalk und Chlorcalcium in der von *Fritsche* entdeckten Verbindung, lässt sich nicht entscheiden, daher auch dem Präparat eine systematische Benennung nicht wohl gegeben werden kann. Vor der Hand dürfte es am zweckmässigsten sein, den Namen Calcaria chlorata (Chlorkalk) beizubehalten, wofür jedoch niemals die vieldeutige Bezeichnung Calcaria oxymuriatica (oxydirtsalzsaurer Kalk) und noch weniger Calcaria chlorica s. chlorinica (chlorsaurer Kalk) gebraucht werden sollte.

Um im Kleinen den Chlorkalk von einer den eben bemerkten Ver-



hältnissen möglichst entsprechenden Zusammensetzung zu erhalten, kann man sich des umstehend abgebildeten Apparats bedienen. In die cylindrische Flasche *C* sind 4 Pfund frisch gebrannter Marmor, welchen man mit nahe  $1\frac{1}{2}$  Pfund Wasser zu einem etwas feuchten Kalkpulver gelöscht hat. Diese Flasche ist in einer hölzernen Wanne eingesenkt, um bequem Behufs der Abkühlung mit Wasser übergossen werden zu können, und durch das horizontale Rohr *b* mit der Flasche *B* verbunden, worin sich etwas Wasser befindet, das zur Absorption der mit dem Chlor übergelassenen Salzsäure dienen soll. Durch den Trichter *c* wird Kalkmilch in die Flasche gegossen, sobald keine Absorption des Chlors durch das Kalkhydrat mehr stattfindet, was sich an dem Entweichen desselben durch die unlutirte Mündung der Flasche *C* erkennen lässt. In dem Kolben *A* befindet sich ein Gemeng aus 8 Pfund Kochsalz, 8 Pfund Braunstein und 20 Pfund Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist. Durch das Rohr *a* steht der Kolben mit *B* in Verbindung; beide Röhren sind mittelst durchbohrter, mit Wachs getränkter Pfropfen in den Flaschenmündungen befestigt, und ausserdem noch mit einem steifen Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser überkleidet. Der Kolben befindet sich in einem Sandbade, und wird in dem Maasse, als das sich entwickelnde Chlorgas von dem Kalkhydrat absorbiert wird, allmählig bis zum Sieden des Inhalts erwärmet. Die Flasche *C* wird aber während dem öfters behutsam gedreht, damit immer neue Flächen von Kalkhydrat mit dem Gase in Berührung kommen, und ausserdem durch Umschlagen von nassen Tüchern möglichst kühl erhalten. — Sobald ein reichliches Ausströmen von Chlor anzeigt, dass keine weitere Absorption stattfindet, giesst man Kalkmilch in die Flasche *B*, so dass das Rohr *a* ein wenig eintaucht, und lässt erkalten. Man entfernt die Flasche mit dem Präparat, nimmt dann den Apparat auseinander und giesst den Inhalt des Kolbens (doppelt-schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul) an einem Orte aus, wo kein Schaden verursacht werden kann. Hat man Gelegenheit, schwefelsaures Mangan an Techniker, z. B. Färber, abzulassen, so kann man jenen Rückstand auch mit Wasser verdünnen, mit Kalkmilch abstumpfen und die colirte Flüssigkeit zur Trockne verdunsten. Die trockne Salzmasse besteht nun aus schwefelsaurem Manganoxydul, gemengt mit schwefelsaurem Natron, welches für die technische Anwendung des ersteren ohne Nachtheil ist. Wenn man anstatt des Kochsalzes eine entsprechende Menge rohe Salzsäure (14 Pfund Säure von 1,16) und nur die Hälfte von der oben angegebenen Schwefelsäuremenge anwendet, so hat man im Rückstande nach der Abstumpfung mit Kalk nur schwefelsaures Manganoxydul (Manganvitriol).

§ 221. *Eigenschaften und Prüfung.* Der in vorhergehender Weise gewonnene Chlorkalk ist ein weisses körniges Pulver von eigenthümlichem Geruch, woraus auch die schwächsten Säuren, selbst die atmosphärische Kohlensäure, Chlor entbinden. Die Menge dieses Chlors würde 48 Procent vom Gewichte des Chlorkalks betragen, wenn die Zusammensetzung des gewonnenen Präparats genau der oben bemerkten Formel entspräche; es ist aber nicht gut möglich, einen trocknen Chlorkalk von solcher Beschaffenheit darzustellen, da immer ein Antheil des

Kalkhydrats dem Angriff des Chlors entgeht, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. Dieser Kalk ist wahrscheinlich in Form von basischem Chlorcalcium (Oxychloruretum calcicum) darin enthalten. Der höchste Chlorgehalt, welchen man nach dem vorhergehenden Verfahren erzielt, ist 32 Procent; demnach sind in einem solchen Chlorkalk Calcium, Sauerstoff, Chlor und Wasser zu gleichen Atomen enthalten, oder es ist darin 1 MG. unterchlorigsaurer Kalk mit 1 MG. vierfach gewässertem zweifachbasischen Chlorcalcium verbunden ( $= \text{CaO Cl}^2\text{O} + \text{Ca Cl}^2 \cdot 2 \text{CaO} + 4 \text{H}^2\text{O}$ ), was in Procenten ausgedrückt 32,0 Chlor, 51,6 Kalk und 16,4 Wasser giebt. Von noch geringerem Chlorgehalt ist der Chlorkalk, welcher Behufs der technischen Anwendung in sehr grossem Maasstabe in eignen Fabriken bereitet wird, was einerseits daher rührt, dass bei der Fabrikation das Kalkhydrat in einem grösseren Verhältnisse angewandt wird, andererseits; dass im Grossen auch jener Chlorgehalt schwierig und nur mit Hilfe gewisser (rotirender) Vorrichtungen, die nicht in allen Fabriken eingeführt sind, erzielt werden kann, auch nicht immer die Temperatur niedrig genug erhalten werden kann, um einen Chlorverlust durch Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden.

Der Chlorkalk des Handels enthält selten mehr als 25 Proc. bleichendes Chlor, häufig noch viel weniger, zuweilen unter 8 Procent, ohne dass dieses sich durch das äussere Ansehen erkennen lässt. Billigerweise sollte daher wohl aller zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Chlorkalk von constanter, gesetzlich bestimmter Beschaffenheit \*) sein, und zu diesem Behufe auch in den pharmaceutischen Laboratorien selbst nach einer bestimmten Angabe bereitet oder der käufliche vor der Anwendung mindestens einer controllirenden Prüfung unterworfen werden. Solche Prüfung lässt sich aber sehr schnell und hinreichend genau mit Hilfe einer in bestimmten Verhältnissen bereiteten Auflösung von Kaliumeisencyanur ausführen.

Eine solche Auflösung ist diejenige, welche im 2ten Theile unter dem Namen Chlorprobefflüssigkeit (Liquor chlorometricus) aufgeführt ist.

Behufs der Prüfung wägt man 100 Grane Chlorkalk genau ab, zerreibt sie in einem kleinen Mörser mit Wasser zu einem zarten Brei, giesst diesen in den graduirten Cylinder (Th. II. Absch. Geräthschaften), spühlt den Mörser zu wiederholten Malen mit soviel Wasser nach, als erfordert wird, um den Cylinder bis

\*) Nach dem Pariser Codex soll der in den Officinen vorräthig gehaltene Chlorkalk (Hypochloris calcicus) 28½ Proc. Chlor enthalten; der flüssige Chlorkalk (Hypochlorite de Chaux liquide) soll sein doppeltes Volum Chlor enthalten, also fast noch einmal so viel als gutes Chlorwasser. Nach dem Hamburger Codex soll der daselbst vorgeschriebene Liquor Calcariae chloratae 5—6 mal stärker sein, als Chlorwasser, d. h. sein 5—6 faches Volum Chlorgas enthalten. — Unterwirft man in einem Kolben mit Gasableitungsröhre (§ 189) ein Gemeng aus 8 Unzen Kochsalz, 10 Unzen Braunstein, 20 Unzen Schwefelsäure, welche mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, einer allmählig gesteigerten Erhitzung, so werden ungefähr 1½ Kubikfuss Chlorgas entwickelt. Leitet man nun dieses in eine Kalkmilch, welche auf 8 Unzen Aetzkalk 1½, 1, ¾, ½, ¼ oder ⅓ Kubikfuss Wasser (zu 66 Pfund) enthält, so erhält man eine Chlorkalklösung, deren Gehalt an Chlorgas sich dem Volum nach zum ganzen Volum der Flüssigkeit verhält, wie: 1 : 1 : 1½ : 1; 2 : 1; 3 : 1; 4½ : 1; 6 : 1. Man lässt die Flüssigkeit absetzen und giesst klar ab. Bei dem bedeutenden Ueberschuss an Braunstein und Schwefelsäure ist man sicher, dass kein Theil des Kochsalzes der Zersetzung entgeht.

zum 100sten Theilstriche anzufüllen und vermischt nun das Ganze durch Schütteln, indem man die Oeffnung des Cylinders mit dem Daumen verschliesst. Die Flüssigkeit lässt man hierauf sich klären. Mittlerweile misst man ein Volum (= 500 Grane) von der Probeflüssigkeit ab, giesst diese in ein Becherglas, spült den Messcylinder sorgfältig mit Wasser nach und fügt endlich eine geringe Menge stark verdünnter Schwefelsäure hinzu. Zu der also vorbereiteten Probeflüssigkeit rührt man unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe von der abgelaugerten Chlorkalklösung zu, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen von der Mischung beim Zusammenbringen mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung keine blaue Färbung mehr veranlasst. Diese Prüfung geschieht aber am besten auf die Art, dass man auf eine Glasplatte viele einzelne Tropfen solcher stark verdünnter Eisenchloridlösung (*Liquor Ferri muriatici oxydati Ph. Bor.*) fallen lässt, und bei der Prüfung einen solchen Tropfen mit dem Glasstabe berührt. Sobald, wie schon gesagt, keine Bläuung mehr stattfindet, ist die Prüfung vollendet, und man liest nun an dem Messcylinder ab, wieviel Volumtheile von der Chlorkalklösung verbraucht worden sind. Der Anzahl derselben entspricht ein Gehalt von 5 Granen wirksamen Chlor's. — Gesetzt also, man habe 27 Volumtheile verbraucht, so ist die Rechnung wie folgt:

$$\begin{aligned} 27 : 5 &= 100 : x \text{ also} \\ \frac{5 \times 100}{27} &= 17\frac{1}{3} \text{ Procent Chlor.} \end{aligned}$$

Der Vorgang bei dieser Prüfung beruht darauf, dass das Kaliumeisencyanür durch Chlor in Chlorkalium und Kaliumeisencyanid verwandelt wird, welches mit Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung kein Berlinerblau, also auch keine blaue Färbung erzeugt. 35 Grane Kaliumeisencyanür erfordern zu dieser Verwandlung  $4\frac{1}{2}$  Gran Chlor, nämlich:

Krvst. Kaliumeisencyanür	Chlor	Kaliumeisencyanid	Chlorkalium
$2 (2 \text{ KCy}^2 + \text{FeCy}^2 + 3 \text{H}^2\text{O})$	$+ 2 \text{Cl}$	$= (3 \text{ KCy}^2 + \text{Fe}^2\text{Cy}^2)$	$+ \text{KCl}^2$

folglich erfordern die in 1 Volum oder 500 Gran von der Probeflüssigkeit enthaltenen 60 Gran Kaliumeisencyanür 5 Gran Chlor. Der Zusatz von etwas stark verdünnter Schwefelsäure hat zum Zwecke, das Chlor frei zu machen.

§ 222. *Liquor Calcariae chloratae.* Die Chlorkalkflüssigkeit kann eigens durch Einleiten von Chlorgas in dünner Kalkmilch, wie im vorhergehenden § Anm. angegeben, oder auch durch Auflösen von Chlorkalk in Wasser, wobei man allerdings selten auf ein gleichförmiges Präparat rechnen kann, bereitet werden. Zu letzterem Behufe zerrührt man in einem Mörser 1 Theil Chlorkalk mit 10 Theilen Wasser, giesst die trübe Mischung in eine Flasche, lässt absetzen, und zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber behutsam ab. Filtriren darf man nicht, weil durch Berührung mit dem Papier die Auflösung sehr geschwächt wird.

Die Flüssigkeit ist farblos, reagirt alkalisch, riecht wie der Chlorkalk selbst und erleidet durch Säuren dieselbe Zersetzung; auch durch das Sonnenlicht wird sie zersetzt, aber in anderer Weise, es entsteht Chlorcalcium (salzsaurer Kalk) und Sauerstoff wird ausgeschieden, welcher aus concentrirten Lösungen gasförmig entweicht, in verdünnten dagegen gelöst bleibt, im Zustande von Wasserstoffhyperoxyd. Die Lösung des Chlorkalks bleicht die organischen Farbstoffe und zerstört die meisten durch Fäulniss organischer, besonders thierischer, Körper erzeugten riechenden Substanzen und Miasmen; daher die Wirksamkeit desselben

bei bösartigen stinkenden Geschwüren. Wenn man damit stinkende Stellen, Leichen u. dergl. m. wäscht, so ist der Geruch nach wenig Minuten völlig verschwunden. Diese Wirkung des Chlorkalks beruht höchst wahrscheinlich ebenfalls auf Abgabe von Sauerstoff an den organischen, riechenden oder färbenden Körper, wodurch dieser entmischt und der Chlorkalk selbst in Chlorcalcium verwandelt wird. Bei der Application des Chlorkalks (als Auflösung) auf den lebenden Organismus hat man demnach eine dreifache Wirkung zu berücksichtigen, nämlich die Wirkung des vorhandenen freien Kalks, die Wirkung des Sauerstoffs und die secundäre Wirkung des Chlorcalciums (salzsauren Kalks).

### CALCIUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.

*Synonyme.* Calcaria phosphorica animalis, Phosphas calcicus animalis, Cornu Cervi s. Ebur ad albedinem ustum, Ossa ad albedinem usta etc. *Phosphate de Chaux ou Chaux phosphatée animale, Os calcinés ou blanc.* Knochenerde, Beinasche.

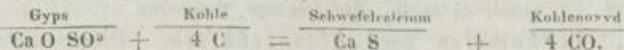
§ 223. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Salz wird durch Glühen von thierischen Knochensubstanzen bei Zutritte der Luft gewonnen; hierbei werden die organischen Bestandtheile der Knochensubstanz, welche zwischen 40 und 33 Proc. betragen, zerstört, und die anorganischen bleiben mit Beibehaltung der Form der ursprünglichen Knochensubstanz zurück. Man nennt diesen Rückstand Beinasche oder Knochenerde. Einige Arten derselben wurden früher als Arzneimittel angewandt, und darunter besonders das Cornu Cervi ustum ppt.; es wirkt ein wenig säureabsorbirend, sonst aber örtlich indifferent. Gegenwärtig wird die Beinasche meistens nur zur Ausscheidung der Phosphorsäure benutzt und meistens aus Thierknochen bereitet. — Die Beinasche oder Knochenerde besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, in ungleichen relativen Verhältnissen bei verschiedenen Thierarten, und gemengt mit kleinen, ebenfalls veränderlichen Quantitäten von phosphorsaurer Magnesia und Fluorcalcium. Der Gehalt an phosphorsaurem Kalk beträgt zwischen 85 und 96 Proc. Ein Theil des kohlen-sauren Kalkes ist beim Brennen in Aetzkalk übergegangen, denn frisch gebrannte Knochen geben mit Wasser eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beim Einblasen von Luft aus den Lungen weiss getrübt wird. Im Uebrigen erscheint die Beinasche im gepulverten Zustand als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in Salz- und Salpetersäure unter geringem Aufbrausen zu einer sauren Flüssigkeit löslich, wenig in Essigsäure. Die Auflösungen werden durch Schwefelsäure, Aetzammoniak und essigsäures Kali reichlich mit weisser Farbe gefällt. Auf Platinblech erhitzt wird das Pulver nicht geschwärzt. Dieses Gesamtverhalten kann zur Erkennung des phosphorsauren Kalkes (Knochenerde) als solchen dienen. — Unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus war ehemals ein saurer phosphorsaurer Kalk officinell, welcher bereitet wurde, durch Digestion von 5 Theilen gebrannten Knochen mit 3 Theilen Schwefelsäure, wodurch nur  $\frac{5}{8}$  des darin enthaltenen Kalkes als Gyps abgeschieden wurden. Es enthält derselbe in 100 Theilen nahe 72 Säure und 28 Kalk, erleidet durch Aetzammoniak, Weingeist und Schwefelsäure reichliche

Trübung, giebt beim Verdunsten einen unkrystallisirbaren, zerfliesslichen sehr sauren Syrup, und nach dem Glühen durch Uebergang in phosphorsaures Salz ein durchsichtiges, geschmackloses unlösliches Glas.

### CALCIUM SULFURATUM.

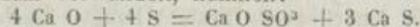
*Synonymie.* Calcaria sulfurata Ph. Bor., Sulfuretum calcicum. Hepar Sulfuris calcareum. *Sulfure de Calcium, Foie de Soufre calcare.* Schwefelcalcium, Kalkschwefelleber.

§ 224. *Bereitung und Eigenschaften.* a. Fein gemahlener gebrannter Gyps wird mit  $\frac{1}{2}$  fein gepulverter Kohle, am besten Kienruss, einer durch mehre Stunden unterhaltenen, bis zum Weissglühen gesteigerten Hitze, am besten im Töpferofen, ausgesetzt. Durch die Kohle wird das schwefelsaure Calciumoxyd unter Bildung von Kohlenoxyd zu Schwefelcalcium reducirt, nämlich:



Die preussische Pharmacopöe schreibt  $\frac{1}{2}$  Kohlenpulver vor, in solchem Falle gewinnt man zwar ein sehr weisses Präparat, welches aber mehr als zur Hälfte aus schwefelsaurem Kalk besteht.

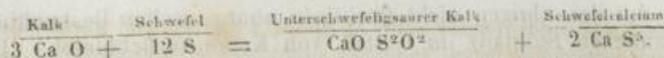
b. Man bereitet ein inniges Gemisch aus feingepulvertem gebranntem Kalk (wie man ihn durch Erhitzung von frisch zu Staube gelöschtem Kalk erhält) und halb soviel Schwefel, füllt dieses fest in einen Tiegel ein, bedeckt das Gemeng mit einer dünnen Lage von Kalkpulver, legt einen Deckel auf und erhitzt den Tiegel allmählig bis zum Glühen. Hierbei wird das Calciumoxyd zu  $\frac{2}{3}$  in Schwefelcalcium und zu  $\frac{1}{3}$  in schwefelsauren Kalk verwandelt, nämlich:



Man lässt erkalten, nimmt die obere Decke hinweg und verwahrt das Präparat in einem wohl zu verschliessenden Glase.

Das Schwefelcalcium ist ein weisses oder röthlich-weisses Pulver, welches zwischen 400—500 Theile Wasser zur Lösung bedarf, und, an der Luft ausgebreitet, schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Auflösung ist farblos, reagirt alkalisch, riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, welcher sich auch daraus beim Zusatz einer Säure reichlich entwickelt, indem nämlich in solchem Falle unter Wasserzersetzung einerseits Calciumoxyd entsteht, welches sich mit der zugesetzten Säure vereinigt, und andererseits der Schwefel an den Wasserstoff tritt, Schwefelwasserstoff erzeugend, der zum Theil in Gasform entweicht, zum Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. —

Werden Schwefelcalcium, Schwefel und Wasser anhaltend mit einander gekocht, so wird eine grosse Menge Schwefel noch aufgelöst, und die rothgelbe Flüssigkeit enthält nun Fünffachschwefelcalcium ( $\text{CaS}^5$ ), welches in Wasser sehr leicht löslich ist. Dieselbe Schwefelungsstufe bildet sich ebenfalls, wenn Kalkmilch mit Schwefel gekocht wird, gleichzeitig ist dann aber in der Flüssigkeit auch unterschwefeligsaurer Kalk enthalten, welcher jedoch während des Kochens zum grössten Theile in schwefeligsauren Kalk und Schwefel zerfällt, nämlich:



§ 225. *Erkennung* Man erkennt die Kalkschwefelleber am äusseren Ansehen und dem oben erwähnten Verhalten bei Einwirkung irgend einer Säure. — Die gute Beschaffenheit wird bedingt durch eine möglichst vollständige und von reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas begleitete Auflösung in verdünnter Salzsäure.

### CALCIUM SULFURATO-STIBIATUM.

*Synonyme.* Calcaria sulfurato-stibiata Ph. Bor., Calcium stibiato-sulfuratum; Sulfuretum stibioso-calcium, Sulfo-stibiis calcicus crudus, Calx Antimonii c. sulfure Hoffmanni. Sulfure calcaire antimonié, Foie de Soufre calcaire antimonié. Schwefelspiessglanzkalk, spiessglanzhaltiger Schwefelkalk.

§ 226. *Bereitung und Eigenschaften.* Nach den meisten Vorschriften soll dieses Mittel durch Glühen eines Gemenges aus Schwefel, Kalk und Schwefelspiessglanz oder auch Spiessglanzmetall bereitet werden, wobei die von den verschiedenen Pharmakopöen vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzien sehr mannigfaltig untereinander abweichen. Ausserdem ist es auf diesem Wege nicht möglich, auch nach einer und derselben Vorschrift ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Je nach der grösseren oder geringeren Feinheit der Materialien, je nach der in Arbeit genommenen absoluten Quantität, je nach der schneller oder langsamer gesteigerten Temperatur u. s. w. wird der Gehalt des Präparats an dem wesentlich wirksamen antimonischwefeligen Schwefelcalcium verschieden ausfallen.

Um aber allen diesen Uebelständen zu entgehen, bereitet man das Mittel am zweckmässigsten durch inniges Zusammenreiben von Mineralkermes mit der 4fachen Menge Kalkschwefelleber. Man erhält auf diese Weise ein blassbräunliches Pulver, welches fast vollständig in Wasser löslich ist, zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von hepatischem Geruch und Geschmack. Säuren und saure Salze entwickeln damit Schwefelwasserstoffgas unter Fällung von Schwefelantimon von feuerrother Farbe. Das auf trockenem Wege gewonnene Präparat enthält eine grosse Menge antimonisauren Kalk, welcher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

§ 227. *Erkennung* Man erkennt die Individualität und gute Beschaffenheit des Schwefelspiessglanzkalks an der orangeröthen Färbung, welche er beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure annimmt und der gleichzeitig erfolgenden reichlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

### C A R B O.

*Synonyme* Charbon. Kohle.

§ 228. *Bildung.* Wenn nicht flüchtige organische Substanzen bei Ausschluss der Luft bis zum Glühen erhitzt werden, so erleiden sie eine Entmischung, und es werden Wasser und kohlenstoffärmere flüchtige kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Producte erzeugt, welche in Gasform entweichen, während der Ueberrest des Koh-

lenstoffs mit den übrigen nicht flüchtigen anorganischen Bestandtheilen der organischen Substanz in Gestalt von Kohle zurückbleibt. Diese Kohle wird in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, je nachdem die zersetzte Substanz vorher schmolz oder nicht. Im ersten Falle ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller grosser Poren, glänzend, spröde und leicht zu pulvern, aber schwer zu Asche zu verbrennen. Im zweiten Falle hat die Kohle die Form der zersetzten Substanz beibehalten, ist voller mikroskopischer Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzstoff waren. War die der Verkohlung unterworfenene Substanz ein stickstoffreicher thierischer Körper, so findet sich nicht bloss unter den gasförmigen Producten eine beträchtliche Menge Ammoniak, sondern die rückständige Kohle zeigt sich auch, je nach dem Grade der Erhitzung, mehr oder weniger stickstoffhaltig. — Man unterscheidet in pharmakologischer Beziehung folgende Arten von Kohle.

1. *Carbo vegetabilis*. Die Pflanzenkohle nach obiger Weise aus nicht schmelzbaren Pflanzenkörpern erhalten, erscheint stets undurchsichtig, schwarz, zuweilen stellenweis metallisch glänzend, ist geruch- und geschmacklos, unschmelzbar und feuerbeständig; sie enthält neben einer geringen Menge unorganischer Stoffe, welche dasjenige ausmachen, was man Asche nennt, wenn jene vegetabilischen Substanzen beim Zutritte der Luft vollständig verbrannt werden, und aus Kieselerde, alkalischen und erdigen Salzen, Eisen- und Manganoxyd besteht, noch eine geringe Menge Wasserstoff chemisch gebunden. Sie ist sehr locker und porös und wird auf nassem Wege weder durch Alkalien noch durch Säuren verändert. Ungeachtet dieser scheinbaren Indifferenz offenbart doch diese Kohle in anderer Beziehung eine ausgezeichnete chemische Wirksamkeit, welche gewiss im innigen Zusammenhange mit ihren Heilkräften steht. Nämlich ausser der, den porösen Körpern im Allgemeinen eigenthümlichen Eigenschaft, Gasarten einzusaugen und zu verdichten, besitzt die Kohle im ausgezeichneten Grade noch das Vermögen, farbige und riechende Substanzen, verschiedene Salze und andere Stoffe aus Flüssigkeiten aufzunehmen, und die Fäulniss organischer Körper zu verhindern und aufzuhalten, wo sie bereits eingetreten ist. Auf jener ersteren Eigenthümlichkeit beruht die technisch-wichtige Anwendung der Kohle zum Entfuseln des Branntweins, zur Trinkbarmachung des verdorbenen Wassers u. d. m., durch die zweite wird ihre Heilwirkung beim Brande, und bei stinkenden Effluvia krankhafter Natur bedingt. — Diese Wirksamkeit der reinen Kohle wird höchst wahrscheinlich nicht sowohl durch eine chemische, als vielmehr durch mechanische Anziehung bedingt, welche von gleicher Art ist mit derjenigen, die man gewöhnlich als Flächenanziehung bezeichnet, und deren Intensität jedenfalls in genauer Beziehung stehen mag, sowohl zu der Beschaffenheit der Poren und der Oberfläche der Kohle, als auch zu dem Krystallisationsbestreben und zu der relativen Grösse der kleinsten Theile der abgeschieden werdenden Substanz. Indem nämlich die Flüssigkeit in die kleinsten Poren des starren Körpers eindringt, bleiben die darin aufgelösten oder suspendirten Stoffe auf der Oberfläche des starren Körpers haften und bedingen eine weitere Nie-

derschlagung der in der Flüssigkeit vorhandenen ihnen ähnlichen Theile, ganz in ähnlicher Weise, wie in einer krystallrechten Salzlösung, in Folge einer ähnlichen Anziehung zwischen den abgeschiedenen und den noch aufgelösten ähnlichen Theilen, mehr Salz herauskrystallisirt, als nach der Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit der Fall sein sollte. Nicht poröse, obwohl äusserst fein zertheilte Kohle, wie z. B. Russkohle, ebenso grossporige glänzende Kohle, wie man sie durch Verkohlung schmelzbarer organischer Substanzen, z. B. Zucker, Stärkemehl, erhält, besitzen jene oben beschriebene Eigenschaft der Holzkohle nicht.

Zur medicinischen Anwendung wählt man vorzugsweise die Kohle leichter nicht harziger Holzarten, z. B. von Lindenholz, sie wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann wieder geglüht, von aller Asche sorgfältig gereinigt, in feines Pulver verwandelt und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die also zubereitete Kohle (*Carbo vegetabilis praeparatus*) ist ein schwarzes, wenig glänzendes, geschmack- und geruchloses, voluminöses Pulver, woraus reines Wasser nichts aufnimmt, so dass es, nachdem es damit digerirt und wieder abfiltrirt worden, weder durch Kalkwasser, noch durch Baryt- und Silberlösung eine Fällung erleidet.

2. *Carbo animalis*. Die Thierkohle bleibt als Rückstand in den Destillationsgefässen zurück, wenn thierisch-organische Substanzen, als Knochen, Haare, getrocknetes Blut, Muskelfleisch, unter abgehaltenem Luftzutritte geglüht werden. Dieser Rückstand wird fein gepulvert, mit destillirtem Essig und Wasser nach einander ausgelaugt, dann getrocknet und abermals geglüht. Diese zubereitete Thierkohle (*Carbo animalis praeparatus*) ist ebenfalls sehr locker und porös und besteht aus den im Essig unlöslichen Theilen des Knochengerüsts und der eigentlichen Thierkohle, wovon jene durchdrungen sind. Wird die rohe Thierkohle, anstatt mit Essig und Wasser, zuerst mit Salzsäure zu wiederholten Malen und dann mit Wasser ausgekocht, so werden hierdurch alle unorganischen Theile entfernt, und es bleibt die reine Thierkohle (*Carbo animalis purus Acido muriatico correctus*) zurück, welche eine chemische Verbindung von Stickstoff mit überwiegendem Kohlenstoff ist, und deren Stickstoffgehalt um so grösser ausfällt, bei je niedrigerer Temperatur die Verkohlung stattgefunden und je kürzere Zeit das Glühen fortgesetzt worden.

Die reine Thierkohle ist, wie die Pflanzenkohle, undurchsichtig, schwarz, geruch- und geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig und brennbar, doch verbrennt sie weit schwieriger, als die Pflanzenkohle. In ihrer farbe- und geruchzerstörenden Wirkung übertrifft sie die Pflanzenkohle um vieles, ebenso auch in ihrer Eigenschaft, bittere Extraktivstoffe aus Pflanzenaufgüssen zu entfernen. Enzian-, Quassia-, Wermuth-, Aloëaufgüsse u. m. a. werden dadurch entbittert. Die Eigenschaft der rohen Thierkohle, mehrere Metallsalze aus ihren Auflösungen abzuscheiden, wird aber nicht sowohl durch die Kohle selbst, als vielmehr durch die basischen und salzigen Bestandtheile derselben bedingt, welche die Ausscheidung der Metalle in Form von unlöslichen basischen Salzen oder Schwefelverbindungen veranlassen. Die eigenthümliche Wirksamkeit der Thierkohle sowohl als Scheidungsmittel, als auch als

Heilmittel dürfte zum Theile zwar ebenfalls durch dieselben Verhältnisse wie bei der Pflanzenkohle, zum Theil aber auch durch die verschiedenen chemische Beschaffenheit bedingt sein \*). Der verschiedene Grad der Verkohlung dürfte aber in letzterer Beziehung einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Art und die Intensität dieser Wirksamkeit ausüben; grade über diesen Punkt fehlen aber genaue vergleichende Versuche.

3. *Carbo Spongiae*. Schwammkohle, durch Verkohlung des Meeresschwamms erhalten, enthält nebst den Bestandtheilen der unausgewaschenen Thierkohle noch Kieselerde und eine geringe Menge Jod in ihrer Mischung, welchem letzteren die spezifische Wirkung dieser Kohle gegen den Kropf zugeschrieben wird. — Das Jod ist aus dem Meerwasser, dem Medium, worin der Schwamm vegetirt, in den Organismus desselben übergegangen und ein integrierender Bestandtheil des letzteren geworden, so dass es nur nach Zerstörung der Organisation durch Wasser wieder ausgezogen werden kann. Wird die Desorganisation bis zur vollständigen Verkohlung gesteigert, so entweicht der grösste Theil des Jods. Es ist daher die Form von Kohle, in der der Meeresschwamm gewöhnlich gereicht, gewiss die unzweckmässigste, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Jod die spezifische Wirksamkeit des Schwammes bedingt. In dem völlig verkohlten Schwamme sind übrigens Substanzen enthalten, welche in dem bloss gerösteten Schwamme fehlen, nämlich Schwefelcalcium und Schwefelcyanatrium; ersteres macht durch die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche es veranlasst, den Gebrauch der Schwammkohle sehr Widerwillen erregend.

## CARBONIUM.

C = 75,12.

*Synonyme.* Carboneum. Carbone. Kohlenstoff.

§ 229. *Vorkommen.* Der Kohlenstoff gehört zur Klasse der unschmelzbaren, feuerbeständigen, nicht metallischen Elemente und kommt in der Natur in 2 Formen isolirt vor, die man durch weiss und schwarz unterscheiden kann. Der reine weisse Kohlenstoff ist der Diamant, der schwarze ist der Graphit (§ 503). In ersterer Form ist es noch nicht geglückt, den Kohlenstoff durch Kunst herzustellen, wohl aber in der zweiten, indem man eine in der Schmelzhitze gesättigte Auflösung von Kohle in Gusseisen langsam erkalten lässt, wobei ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffes sich auf der Oberfläche der er-

\*) Die weder mit Essig, noch mit Salzsäure ausgezogene Thierkohle (*Carbo animalis crudus*) enthält je nach der thierischen Substanz, woraus sie gewonnen, eine grössere oder geringere Menge anorganischer Gemengtheile, als phosphorsaurer Kalk, Kochsalz, Schwefelcalcium, Schwefelcyanatrium, Eisen, letzteres besonders die aus Blut und Fleisch gewonnene Kohle. In früherer Zeit wurde diese rohe Thierkohle häufiger als gegenwärtig in der Heilkunde angewandt, unter der Form von gebrannten Maulwürfen, Schwalben, Schuhsohlen (*Talpa ustae*, *Hirundines ustae*, *Soleae ustae*) u. a. m. Die in neuerer Zeit als Heilmittel empfohlene Fleischkohle (*Carbo carnis*) ist im Wesentlichen nicht von jenen älteren Mitteln unterschieden. Dass die eben erwähnten Einmengungen die spezifische Wirksamkeit dieser Kohle zum Theil bedingen, unterliegt kaum einem Zweifel.

starrenden Masse in grossen blätterigen Krystallen absondert. Die chemische Identität des Diamants und Graphits geht daraus hervor, dass beide, wenn sie sonst frei sind von allen anorganischen Einmengen, beim Verbrennen in reinem Sauerstoffgase Kohlensäuregas als einziges Produkt liefern. Der Name Kohlenstoff ist von der Kohle hergenommen, welche beim Erhitzen organischer Substanzen bei Ausschluss der Luft zurückbleibt und zum grössten Theil aus Kohlenstoff besteht.

§ 230. *Chemischer Character.* In Betreff seines chemischen Characters steht der Kohlenstoff den säurefähigen Metallen sehr nahe; er verbindet sich mit vielen Metallen, ohne ihre Metallität zu zerstören, vielmehr tritt diese dann noch ausgezeichneter hervor, wie z. B. im Stahl, einer Verbindung von Eisen und Kohlenstoff. Unter allen Körpern besitzt aber der Kohlenstoff die grösste Anziehung zum Sauerstoffe, in hoher Temperatur entzieht er letzteren fast allen Körpern, Kohlenoxyd und Kohlensäure erzeugend, zwei in isolirter Form gasförmig auftretende Verbindungen. Die Kohlensäure, ein Bestandtheil vieler Heilmittel, ist § 18 abgehandelt; das Kohlenoxydgas macht zwar keinen Bestandtheil irgend eines Heilmittels aus, doch ist es als ein Gift, welches schon öfters zur Selbsttödtung angewandt worden, von ärztlichem Interesse. Es wird bei jeder Verbrennung unter geringem Luftzutritte gebildet, und die in solchen Fällen von den Kohlen aufsteigenden blauen Flämmchen sind Kohlenoxydgas, welches durch irgend einen Luftzug aus der innern Gluth emporgedrängt wird, und auf der Oberfläche zu Kohlensäure verbrennt. Das reine Kohlenoxydgas ist farb-, geruch- und geschmacklos, in Wasser sehr wenig löslich, fast von demselben spec. Gewichte als die atmosphärische Luft, brennt mit hellblauer Farbe. Thiere sterben sogleich in Kohlenoxydgas, und Menschen, die es zu athmen versuchten, fielen besinnungslos nieder; mit  $\frac{1}{4}$  atmosphärischer Luft eingeathmet bewirkt es Schwindel und Ohnmacht. Mit feuchtem Chlorgas zerfällt es unter Vermittelung des Wassers in Kohlensäure und Chlorwasserstoff. Es besteht aus 43,32 Kohlenstoff und 56,68 Sauerstoff<sup>\*)</sup>. Noch einige andere den organischen Verbindungen sich anreihende Verbindungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff sind die Kleesäure (§ 53), die Honigsteinsäure, die Krokon- und Rhodizinsäure (§ 373).

Ausser mit dem Sauerstoffe geht der Kohlenstoff noch mit den meisten übrigen Nichtmetallen Verbindungen ein, wovon mehrere theils

<sup>\*)</sup> Kohlendunst Das Kohlenoxydgas darf übrigens nicht mit dem, dem thierischen Leben nicht minder nachtheiligen, sogenannten Kohlendunst verwechselt werden, welcher aus entzündetem aber noch nicht völlig verkohltem Holze, Torf u. a. m., bei abgeschlossenem Luftzuge sich entwickelt, im Zimmer einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch verbreitet und bei kurzem Aufenthalte darin, Schwindel, Kopfschmerzen, Erbrechen, sogar den Tod verursacht, wenn man nicht schnell ins Kühle und in frische Luft zu kommen sucht. Dieser schädliche gasförmige Körper ist weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch Kohlenwasserstoffgas, sondern ein eigenthümliches brenzliches Product der unvollkommenen Verkohlung, dessen Isolirung noch nicht geglückt ist. Höchst wahrscheinlich ist er auch im rohen Holzessig enthalten (m. vgl. bezügl. der durch Kohlendunst veranlassten Intoxicationssymptome *Wilmer* in seinem trefflichen Werke: *Die Wirkung der Arzneimittel und Gifte*, II. 42—61.).

mittelbar, theils unmittelbar zu den chemischen Heilmitteln gehören; so das Cyan, die Grundlage der Blausäure, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehend (§ 272), der sogenannte Schwefelalkohol aus Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetzt (§ 231). In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Kohlenstoff die materielle Grundlage vieler ätherischen Oele, sowohl natürlicher (Terpenthinöl, Citronöl, Wachholderöl, Sadebaumöl, Steinöl, Rosenöl, Copaivaöl), als auch solcher, die als Entmischungsprodukte organischer Körper gewonnen werden, (Aetherin, Weinöl, Wachsöl, Paraffin, Ceten, Eupion, Benzin, Naphtalin); ebenso auch der verschiedenen Kohlenwasserstoffgase, welche mehr oder minder rein beim Verkohlen aller organischen Substanzen sich erzeugen, als Leuchtgas grosse technische Anwendung finden, und deren natürliches Vorkommen in Bergwerken, wo sie mit dem Namen feuriger Schwaden, schlagende Wetter, bezeichnet werden, sehr oft gefährliche Explosionen herbeiführen, welche in ihren Folgen äusserst furchtbar sind und darin ihren Grund haben, dass das in Klüften eingeschlossene Gas beim Oeffnen dieser Räume ausströmt, sich mit der atmosphärischen Luft vermischt, und so ein Luftgemeng erzeugt, welches sich am Grubenlicht entzündet und verbrennt, wobei die aus der Verbrennung resultirenden Produkte, Kohlensäuregas und Wasserdampf, durch die sich dabei entwickelnde ausserordentliche Hitze eine so plötzliche und gewaltige Ausdehnung erleiden, dass alle im Wege stehenden Körper mit furchtharer Kraft niedergeworfen oder emporgeschleudert werden. — Endlich bilden noch Kohlenstoff, Wasser- und Sauerstoff in gegenseitiger Vereinigung, entweder für sich allein, wie bei den meisten Körpern vegetabilischen Ursprungs, oder mit Hinzutritte von Stickstoff, besonders im Thierreiche, die materiellen Grundlagen aller sogenannten organischen Stoffe. Zuweilen treten noch dazu Schwefel und Phosphor.

#### CARBONIUM SULFURATUM.

$CS^2 = 477,46.$

*Synonyme.* Carbonium sulfuratum, Suffidum Carbonii s. Carboni s. carbonicum, Alcohol Sulfuris. *Sulfide de Carbone ou carbonique.* Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffsulfid, Schwefelalkohol.

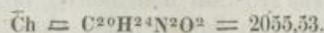
§ 231. *Bildung und Eigenschaften.* Der Schwefelkohlenstoff wird in chemischen Fabriken durch Hinüberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Kohlen und Rectificiren des sehr schwefelreichen Destillats bereitet. — Es ist eine farblose, wasserhelle, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringend widerlichem Geruche, scharfem brennenden Geschmack, siedet bei  $+42^\circ$ , fängt leicht Feuer und verbrennet mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefeligen Dämpfen, besitzt ein spec. Gewicht  $= 1,272$ , besteht in 100 Theilen aus 15,97 Kohlenstoff und 84,03 Schwefel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen, ist selbst ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor; Jod, Kampher und viele Harze;  $\frac{1}{1000}$  Jod färbt den Schwefelkohlenstoff blauroth,  $\frac{1}{2000}$  mehr rosenroth; vom Schwefel nimmt es das Doppelte, vom Phosphor das Achtfache seines Gewichtes auf und lässt beim freiwilli-

gen Verdunsten der Lösungen beide krystallisirt zurück. Der Schwefelkohlenstoff verhält sich gegen Schwefelalkalimetalle wie eine Säure und vereinigt sich mit ihnen zu kohlen Schwefeligen Schwefelsalzen (Sulfocarbonates s. Sales sulfocarbonici), worin der Sauerstoff der kohlen-sauren Salze durch Schwefel ersetzt ist z. B. das schwefelkoh-lensaure Kali oder kohlen Schwefelige Schwefelkalium (Sulfocarbonas Kalicus) =  $KSCS^2$ . — Kaustische Alkalien lösen den Schwefelkohlenstoff langsam auf und verwandeln sich dabei in ein Ge-misch von kohlen saurem und kohlen Schwefelsaurem Salze ( $3 KO + 3 CS^2 = KOCO^2 + 2 KSCS^2$ ). Wird zur Auflösung eines kohlen Schwefeligen Schwefelsalzes eine Säure zugesetzt, so bildet sich unter Wasserzersetzung kohlen Schwefeliger Schwefelwasser-stoff oder Kohlen Schwefelwasserstoffsäure =  $HS^2 + CS^2$ .

Eine Verbindung ganz eigenthümlicher Art geht das Kohlen-sulfid mit dem Aethyloxyd ein. Wenn man nämlich 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 6 Theil len wasserfreien Alkohols löst, und dann allmählig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis endlich die Flüssigkeit aufgehört hat, alkalisch zu reagiren, so entsteht in der-selben ein Doppelsalz bestehend aus kohlen Schwefeligem Aethyloxyd und kohlen Schwefeligem Kali (=  $C^2H^{10}O CS^2 + KO CS^2$ ), welches durch eine stärkere Säure so zersetzt werden kann, dass das Kali abgeschieden, und durch ein MG. Wasser ersetzt wird. Man erhält nun  $C^2H^{10}O, CS^2 + H^2OCS^2$ , welches *Ber-zelius* Aethyloxyd-bisulfocarbonat, *Zeise* aber, der Entdecker dieses Körpers, Xanthogensäure nennt, von *Ξανθος*, gelb, weil sie mit Kupferoxydul eine schöne gelbe Verbindung giebt. Das Aethyloxyd-bisulfocarbonat zerlegt die kohlen sauren Alkalien unter Aufbrausen, indem das Alkali die Stelle des Hydratwassers einnimmt.

§ 232. *Erkennung.* Man erkennt den Schwefelkohlenstoff rücksichtlich seiner Wesenheit und guten Beschaffenheit leicht an den eben beschriebenen Ei-genschaften. Gewöhnlich bewahrt man ihn unter einer Wasserschicht, um die Ver-flüchtigung zu verhindern.

### CHINIUM.



*Synonyme:* Chininum. Quinine. Chinin.

§ 233. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Chinin ist eine organische Base (§ 29.) und bildet einen der wesentlich wirksamen Bestandtheile der Chinarinden, besonders der Königschina, worin es in grösserer Menge als in der braunen Rinde, worin das Cincho-nin vorherrscht, in Verbindung mit Chinagerbsäure und Chinasäure\*)

\*) Die Chinasäure (Acidum chinicum  $\bar{Ch} = C^{14}H^{22}O^{11}$ ) kommt ausser in den Chinarinden noch im Splint der Tannen und vielleicht noch vielen anderen Bäu-men vor; meistens findet sie sich in Verbindung mit Kalk. Sie ist bei gewöhnli-cher Temperatur krystallinisch starr, schmilzt in der Hitze und wird zersetzt Sie ist bis jetzt noch nicht arzneilich angewandt worden, und daher nur mittelbar als Be-standtheil der officinellen Chinarinden von pharmakologischem Interesse, doch ist in letzterer Zeit auch das künstlich bereitete chinasäure Chinin zur arzneilichen Anwendung in Vorschlag gebracht worden, auch macht sie in Verbindung mit Kalk den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaextracts aus.

enthalten ist. — Isolirt wird es durch Zerlegung des schwefelsauren Chinins mittelst Ammoniaks dargestellt.

Es stellt ein weisses, nicht krystallinisches Pulver dar, erweicht zwischen den Fingern, ballt wie Harz zusammen, schmilzt bei  $120^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit und verliert dabei  $14\frac{1}{2}$  Proc. Wasser. Bei weiterer Erhitzung wird es zersetzt und verkohlt. Von kaltem Wasser erfordert das Chinin mehr als 400 Theile zur Auflösung, vom Alkohol wird es dagegen in allen Verhältnissen aufgenommen, Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa  $\frac{1}{10}$  auf; alkalische Flüssigkeiten, z. B. Kalkwasser, verdünnte Aetzkalilauge, verdünnter Salmiakgeist, lösen das Chinin in weit bedeutenderer Menge auf als reines Wasser. Concentrirte Auflösungen von Aetzkalien üben in der Kälte keine zersetzende Einwirkung aus, in der Siedehitze wird es zersetzt unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Kohlensäure und man erhält als Destillat ein ölartiges alkalisches Produkt, das Chinoölin, dessen stöchiometrischen Verhältnisse  $C^{28}H^{44}N^2$  entspricht. Concentrirte Mineralsäuren lösen in der Kälte das Chinin ohne besondere Färbung auf; in wasserleerem Zustande ist es in 100 Theilen zusammengesetzt aus 8,62 Stickstoff, 74,39 Kohlenstoff, 7,25 Wasserstoff und 9,74 Sauerstoff.

§ 234. Erkennung und Prüfung. Man erkennt das reine Chinin als solches an dem eben angegebenen physischen und chemischen Gesamtverhalten. — Die Reinheit ergibt sich:

a. aus dem vollständigen Verbrennen bei fortgesetztem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein fixer unverbrennlicher Rückstand verräth beigemengte unorganische Substanzen;

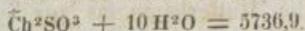
b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in 3 bis 4 Theilen Alkohols und dem Nichtgetrübtwerden der Auflösung beim Vermischen mit gleichviel Wasser oder Aether — das Gegentheil verräth Cinchonin;

c. aus der ohne Färbung erfolgenden Auflösung in rectificirter concentrirter Schwefelsäure — gegenfalls enthält es fremde organische Substanzen.

§ 235. *Chininsalze*. Mit den Säuren vereinigt sich das Chinin zu neutralen und basischen Salzen (*Sales chinici*), welche in Alkohol und Wasser mehr oder weniger leicht löslich sind; die Auflösungen besitzen einen sehr bitteren Geschmack, werden durch reine, einfach- und doppelkohlensäure Alkalien weiss, durch Gallustinktur weiss, durch Platinlösung gelb krystallinisch gefällt. Die durch Kalkwasser verdünnte Aetzkali- und Aetzammoniakflüssigkeit in der verdünnten Auflösung eines Chininsalzes erzeugten Niederschläge werden durch Ueberschuss des Fällungsmittels verschwinden gemacht. Concentrirte Schwefelsäure löst die trockenen Salze ohne alle Färbung auf, und diess giebt ein leichtes Mittel an die Hand, betrügerische Beimischungen von anderweitigen organischen Substanzen, welche durch concentrirte Schwefelsäure meistens verkohlt oder gefärbt werden, zu entdecken. Beigemischte Cinchoninsalze erkennt man auf die Art, dass man etwa 2 Grane des fraglichen Salzes in einem Fläschchen mit 1 Drachme Aether und  $\frac{1}{2}$  Drachme Aetzammoniakflüssigkeit übergiesst, das Fläschchen wohl verpropft, tüchtig schüttelt und dann ruhig stehen lässt. War das Chininsalz frei von Cinchonin, so erscheinen beide Flüssig-

keitsschichten klar und ungetrübt; gegentheils scheidet sich das Cinchonin auf der Gränze vom Aether und Ammoniak aus.

### CHINIUM SULFURICUM.



*Synonyme.* Sulfas chinicus s. bichinicus. *Sulfate de Quinine.*  
Schwefelsaures Chinin.

§ 236. *Bereitung.* Dieses Präparat wird unmittelbar aus der Königschina dargestellt, und kommt als Fabrikprodukt im Handel vor. — Behufs der Darstellung in pharmaceutischen Laboratorien (z. B. aus dem Rückstande vom kalten Chinaauszuge) ist folgendes Verfahren das zweckmässigste: die gröblich gestossene Rinde wird mit der vierfachen Menge Wasser, welchem man  $\frac{1}{25}$  von dem Gewichte der in Arbeit genommenen Rinde an käuflicher concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, übergossen, das Ganze wohl unter einander gemischt, durch 24 Stunden unter öfterem Umrühren digerirt, dann colirt, ausgepresst und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch zweimal wiederholt. Sämmtliche also erhaltenen Flüssigkeiten werden in einem kupfernen Kessel bis auf ein Drittheil eingekocht, dann durch dichte Leinwand geseiht, und das Filtrat so lange mit Kalkmilch versetzt, bis es Curcumapapier bräunt. Man sammelt den Niederschlag auf ein Seihetuch, presst, trocknet ihn aus, pulvert und kocht ihn endlich 2mal mit 75 procentigem Weingeist aus. Man seiht die geistige Lösung noch siedend heiss durch, destillirt den Weingeist bis auf zwei Drittel ab, und lässt den Rückstand erkalten. Nach Verlauf von 24 Stunden giesst man die chininhaltige Mutterlauge von dem auskrystallisirten Cinchonin ab, sammelt dieses auf ein Filter und wäscht es mit 60 procentigem Weingeist aus. Sollten die also erhaltenen Cinchoninkrystalle noch nicht den gehörigen Grad der Reinheit besitzen, so werden sie zu Pulver zerrieben, und durch nochmalige Auflösung in siedendem alkoholisirtem Weingeist und Krystallisiren gereinigt. Die chininhaltige Mutterlauge, woraus das Cinchonin auskrystallisirt ist, wird mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kaum merklichen sauren Reaction versetzt, der Weingeist vollends abdestillirt, und der Rückstand noch siedend heiss auf ein leinenes Seihetuch, worüber zuerst ein Bogen weisses Fliesspapier, dann eine Lage Thierkohle, und abermals ein Bogen weisses Fliesspapier ausgebreitet ist, gegeben. Man lässt das Filtrat 24 Stunden lang in Ruhe stehen, giesst nach Verlauf dieser Zeit die Mutterlauge behutsam ab, übergiesst die Krystalle mit kaltem Wasser, giesst abermals ab, sammelt endlich das blendend weisse, krystallisirte basisch-schwefelsäure Chinin auf Fliesspapier, entfernt auf diese Weise alle noch anhängende Mutterlauge und trocknet es endlich zwischen Fliesspapier. Die Mutterlauge und die Abwaschflüssigkeiten, welche von dem schwefelsauren Chinin abgegossen worden sind, enthalten noch eine nicht unbedeutende Menge Chinin und Cinchonin aufgelöst, welche beide durch die Gegenwart eines fremden harzigen Extractivstoffes verhindert werden herauszukrystallisiren. Fällt man diese Flüssigkeit mit kautischem Ammoniak, so erhält man einen weichen,

harzähnlichen, nach kurzer Zeit erhärtenden Niederschlag, welcher ein Gemisch von Chinin und Cinchonin mit jenem harzigen Extractivstoff ist, und Chinioidin genannt worden ist. Wünscht man aus der unkrystallisirbaren Lösung dieses Chinioidins die Alkaloide rein zu isoliren, so lasse man die Mutterlauge bis zur Syrupsdicke verdunsten, setze nun nach und nach unter fortwährendem Umrühren, mit Vermeidung einer zu grossen Erhitzung, die Hälfte dem Gewichte nach nicht rauchende concentrirte Schwefelsäure zu, und lasse hierauf das Ganze einige Stunden in gegenseitiger Berührung. Man verdünne dann die Mischung mit der zeh- bis zwölfwachen Menge Wassers, entferne den grössten Theil der überschüssigen Säure durch Kalkmilch, doch so, dass die Flüssigkeit immer noch merklich sauer reagirt, trennt sie durch Coliren und Auspressen von dem entstandenen Gyps und digerirt die Flüssigkeit mit einer verhältnissmässigen Menge gewöhnlicher Thierkohle. Man filtrirt abermals, fällt mit Kalkmilch im geringen Ueberschusse, sammelt den Niederschlag, trocknet und behandelt ihn in fein gepulvertem Zustande zu wiederholtenmalen mit Weingeist von 80 Proc. mit der Vorsicht, die geistige Flüssigkeit noch heiss zu filtriren, falls man mit einer an Cinchonin reichen Lösung zu thun hat. Die farblose geistige Flüssigkeit wird nun im Wasserbade bis zu zwei Drittel abdestillirt, der Rückstand durch 24 Stunden bei Seite gestellt, hierauf die aufschwimmende chininhaltige Lösung von dem heraus krystallisirten Cinchonin abgossen, letzteres mit schwachem Weingeist ausgewaschen, gesammelt und getrocknet. Die chininhaltigen Flüssigkeiten werden vermischt, und damit wie im Vorhergehenden verfahren, wo dann schwefelsaures Chinin blendend weiss herauskrystallisirt.

§ 237. *Eigenschaften.* Das also gewonnene basische oder halbschwefelsaure Chinin erscheint als weisse, zarte, seidenartig glänzende, biegsame Nadeln und längliche Blättchen, welche beim Erwärmen phosphoresciren, geruchlos sind und sehr bitter schmecken. Sie enthalten 10 MG. oder 19 $\frac{3}{4}$  Proc. Wasser, wovon 15 $\frac{1}{2}$  Proc. in der Temperatur, wobei es schmilzt, in warmer Luft aber nur 11 $\frac{1}{2}$  Proc. entweichen. Das fatisirte Salz besteht aus 80,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 9,17 Wasser. Es ist in 740 kaltem, 30 warmem Wasser, 60 Weingeist und nur wenig in Aether löslich. Wird zu dem in Wasser vertheilten schwefelsauren Chinin auf jeden Gran ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, so geht die Auflösung in viel weniger Wasser leichter und vollständiger vor sich. Die Auflösung ist auch bei grosser Verdünnung blau schillernd und bewirkt Coagulation des Salepdecocts.

Das neutrale oder einfach schwefelsaure Chinin ist nicht officinell; es wird gebildet, wenn man zu 1-MG. im Wasser vertheilten basischen Salze 1 MG. mit Wasser verdünnte Schwefelsäure zufügt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunsten lässt. — Es bildet kleine durchsichtige, rechtwinklich 4seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, oder auch feine seidenglänzende Nadeln. Die Zusammensetzung ist =  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^2\text{O}$ ; es löst sich in 11 Theilen kaltem Wasser, noch leichter in wässrigem Weingeist, schwerer in wasserfreiem Alkohol. Die Lösung reagirt sauer.

§ 238. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Chinin an dessen eben beschriebenen physischen Eigenschaften und dem die schwefelsauren Salze (§ 71) und die Chininsalze (§ 235) im Allgemeinen charakterisirenden Verhalten. — Die Reinheit desselben wird erkannt:

a. an der vollständigen Verbrennung bei anhaltendem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein fixer äschenähnlicher Rückstand verräth unorganische Beimischungen;

b. an der ohne alle Färbung erfolgenden Auflösung beim Uebergiessen mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure — eine rothe Färbung verräth beigemischtes Salicin, eine schwarze verräth anderweitige dem schwefelsauren Chinin äusserlich ähnliche Substanzen (Zucker, Amylum, Stearin);

c. an dem Ausbleiben allen Geruches nach Ammoniak beim Uebergiessen mit Aetzkalkflüssigkeit — das Gegenheil würde die Beimischung irgend eines Ammoniaksalzes zu erkennen geben.

§ 239. Die ausser dem schwefelsauren Chinin in arzneiliche Anwendung gekommenen Chininpräparate sind folgende:

1. *Chinium aceticum s. Acetas chinicus* (Acétate de Quinine. Essigsäures Chinin). Man bereitet es durch Wechselersetzung von essigsäurem Baryt und schwefelsaurem Chinin, oder durch Auflösen von reinem Chinin in concentrirtem Essig, Verdunsten und Erkaltenlassen der heissen Lösung. — Es krystallisirt in seidenartigen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwieriger löslich sind als in heissem, und im Uebrigen das allgemeine Verhalten der Chininsalze (§ 235) darbieten. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickelt es Essigsäure, mit verdünnter Eisenchloridlösung giebt es eine bräunlichrothe Flüssigkeit; auf Platinblech anhaltend geglüht, verbrennt es ohne Rückstand.

2. *Chinium chinicum s. Chinas chinicus* (Chinate de Quinine. Chinasäures Chinin). Es ist ein Irrthum, wenn angegeben wird, dass das Chinin in der Chinarinde im Zustande von chinasäurem Chinin enthalten sei, dass folglich dieser Verbindungszustand des Chinins der naturgemässeste sein müsse. Die Chinasäure ist in den Chinarinden als chinasaurer Kalk, das Chinin zum grössten Theil als gerbsäures Salz enthalten. — Das chinasäure Chinin kann nur durch unmittelbares Zusammenbringen von Chinasäure und Chinin oder auch durch Wechselersetzung von chinasäurem Baryt und schwefelsäurem Chinin gewonnen werden; es ist in Wasser sehr leicht löslich, daher schwierig krystallisirbar, und bildet weisse warzenförmige krystallinische Krusten, welche ein Aggregat von kleinen nadelförmigen Krystallen sind; wasserleerer Alkohol schlägt aus der concentrirten Lösung einen Theil des Salzes nieder, concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, beim Erwärmen wird die Mischung schwarz; auf Platinblech erhitzt hinterlässt es viel Kohle, welche erst nach anhaltendem starken Glühen völlig verbrennt. Es enthält 8 MG. Wasser.

3. *Chinium citricum s. Citras chinicus* (Citrate de Quinine. Citronensäures Chinin). Man digerirt eine heisse Auflösung von Citronensäure in 8 Theilen Wasser mit einem Ueberschuss von reinem Chinin, erhitzt endlich die Mischung bis zum Sieden und filtrirt noch siedend heiss. — Es bildet weisse nadelförmige Prismen, welche in kaltem

Wasser nur schwierig, leichter in Weingeist löslich sind; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf; beim Erhitzen auf Platinblech hinterlässt es eine schwer verbrennliche Kohle. — In ähnlicher Weise wird erhalten und ein ähnliches Verhalten zeigt das weinsteinsaure Chinin (*Chinium tartaricum* s. *Tartas chinicus* Tartrate de Quinine), welches sich von dem citronsauren Salze jedoch dadurch unterscheidet, dass es mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefelsauren Kali einen krystallinischen Niederschlag erzeugt.

4. *Chinium ferroso-hydrocyanicum* s. *Hydro-cyano-ferras chinicus* (Hydrocyano-ferrate ou Hydrocyanate ferrugineux de Quinine, Prussiate de Quinine ferruré. Eisenblausaures Chinin, Cyaneisenchinin). Man lässt 100 Theile schwefelsaures Chinin und 31 Theile Kaliumeisen-cyanür mit 2500 Theilen Wasser einige Minuten lang aufkochen, lässt erkalten, löst den Niederschlag von Neuem in wenig Alkohol auf und vermischt diese Lösung mit Wasser. Das eisenblausaure Chinin scheidet sich in Form von verworrenen nadelförmigen Krystallen aus, welche nach dem Trocknen schwach grünlich-gelb erscheinen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, vom warmen wird es allmählig zersetzt; Alkohol löst es leicht auf, die Auflösung wird durch Wasser getrübt. Es schmeckt anfänglich nach Chinin und hintennach nach Blausäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgelöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein grünliches Pulver nieder; auf Platinblech erhitzt und anhaltend geglüht, bleibt endlich eine röthliche Asche zurück.

5. *Chinium muriaticum* (*Chinium salitum* s. *hydrochloricum*, *Murias* s. *Hydrochloras chinicus*. Chlorhydrate ou Hydrochlorate ou Muriate de Quinine. Salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Chinin  $\text{C}_20\text{H}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}^2\text{O}$ ). Man bereitet dieses Chininsalz durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und salzsaurem Baryt. Zu diesem Behufe vertheilt man 3 Theile in der Siedehitze des Wassers getrockneten officinellen schwefelsauren Chinins in der 12fachen Menge kochenden Wassers, fügt dann eine Auflösung von 1 Theil Chlorbaryum hinzu, digerirt das Ganze eine Zeitlang in der Siedehitze, filtrirt es hierauf noch siedend heiss, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser nach, verdampft, bis einige krystallinische Punkte auf der Oberfläche entstehen, und stellt die Lauge dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation hin. — Das salzsaure Chinin ist ein weisses, aus kleinen, nadelförmigen, perlmutterähnlichen, biegsamen Krystallen bestehendes Salz, welches in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht und vollkommen löslich ist, und eine Auflösung liefert, worin salzsaure Baryt keine Trübung, salpetersaures Silber einen käsigen Niederschlag veranlasst. Beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe verbrennt es ohne Rückstand, erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Färbung, entbindet beim Uebergiessen mit Aetzkalklauge kein Ammoniak und ist im Uebrigen aber allen den salzsauren Salzen (§ 47) und den Chininsalzen (§ 235) im Allgemeinen eigenthümlichen Zersetzungen unterworfen.

6. *Chinium nitricum* s. *Nitras chinicus* (Nitrate de Quinine. Salpetersaures Chinin). Es wird durch Wechselzersetzung von schwe-

felsaurem Chinin und salpetersaurem Baryt, Filtriren und langsames Verdunsten der Flüssigkeit, welche allmählig zu einer krystallinischen Masse erstarrt, gewonnen. Es ist in Wasser etwas schwer löslich, leichter in Weingeist, durch concentrirte Schwefelsäure wird es nicht gefärbt; auf Platinblech erhitzt schmilzt es, verpufft schwach und verbrennt endlich vollständig.

7. *Chinium phosphoricum s. Phosphas chinicus* (Phosphate de Quinine. Phosphorsaures Chinin). Man lässt ein Gemisch aus 1 Theil schwefelsaurem Chinin,  $1\frac{1}{2}$  Theil phosphorsaurem Natron und 30 Th. Wasser aufkochen, filtrirt siedend heiss und lässt erkalten. Das in kaltem Wasser schwer lösliche phosphorsaure Chinin scheidet sich während des Erkaltes in Gestalt von perlmutterglänzenden nadelförmigen Krystallen aus. In Weingeist ist es leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit salzsaurem Baryt einen weissen Niederschlag, welcher beim Zusatze von Salzsäure wieder verschwindet.

8. *Chinium tannicum s. Tannas chinicus* (Tannate de Quinine. Gerbsaures Chinin). Landerer, der diese Chininverbindung schon vor längerer Zeit als Arzneimittel in Anwendung genommen, bereitete es auf die Weise, dass er mit schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser eine Chinaabkochung bereitete, diese mit kohlsaurem Kali fällte, den Niederschlag sammelte, mit kaltem Wasser aussüsste und trocknete: man erhält es jedenfalls reiner und von constanterer Zusammensetzung durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin in heissem Wasser mittelst einer verdünnten Galläpfelinfusion. — Das letztere Präparat erscheint, wenn es getrocknet und zerrieben worden, als ein schmutzig weisses Pulver, ist in Wasser sehr schwer, viel leichter in Weingeist löslich. Durch verdünnte Eisenchloridflüssigkeit wird es schwarz gefärbt; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, verkohlt und verbrennt nach anhaltendem Glühen vollständig.

9. *Chinoidum s. Chinium crudum* (Chinoidine ou Quinine brute. Chinoidin, rohes Chinin). Dieses Präparat, welches man durch Fällung der bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins gewonnenen unkrystallisirbaren Mutterlauge durch Aetzammoniak bereitet, ist keine selbstständige Substanz, sondern ein amorphes Gemeng aus Chinin, Cinchonin und einem braunen harzigen Stoffe, welcher die Trennung der beiden Alkaloide durch Krystallisation verhindert. Dieses sogenannte Chinoidin stellt eine braune, harzige, glänzende, schwach durchscheinende, zerreibliche und zerbrechliche Substanz dar, die zerrieben ein schmutzig bräunlich-gelbes Pulver giebt, und den höchst bitteren Geschmack des Chinins besitzt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Weingeist, und zum Theil löslich in Aether, ohne Rückstand löslich in verdünnten Säuren. — Die charakteristischen Kennzeichen eines guten Chinoidins sind, soweit sich dieses auf chemischem Wege ermitteln lässt, folgende: es muss das oben beschriebene äussere Ansehen darbieten, ohne Rückstand in Weingeist und verdünnter Schwefelsäure auflöslich sein, und keine dieser Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas irgend eine Trübung oder Fällung erleiden. — *Buchner's* Chinium resinoso-sulfuricum ist die zur Trockene abgedampfte Mut-

terlaugte von der Bereitung des schwefelsauren Chinins, mit Milchzucker abgerieben als Pulver, oder mit Weingeist in Auflösung.

### CHLORUM.

Cl = 221,326, MG. = 2 Cl<sup>2</sup> oder Cl 442,65.

*Synonyme.* Chlorinum s. Chlorina, Halogenium. *Chlore, Acide muriatique oxygéné.* Chlor, oxydirte oder dephlogistisirte Salzsäure.

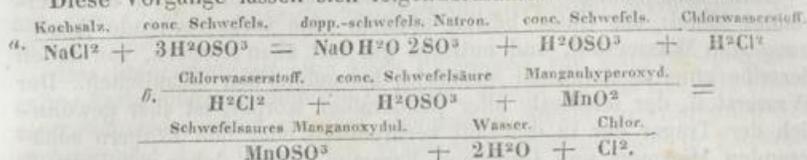
§ 240. *Geschichte.* Das Chlor, ein wesentlicher Bestandtheil des Kochsalzes und der Salzsäure, welche beide längst bekannt waren, wurde zuerst 1774 von *Scheele* isolirt dargestellt und als eigenthümlichen Körper erkannt, welchen er mit dem Namen dephlogistisirte Salzsäure (*Acidum Salis dephlogisticatum*) belegte, was so viel heissen soll, als Salzsäure, welche ihres Brennstoffes (Phlogiston) beraubt ist. *Scheele* hatte nämlich das Chlor gewonnen, als er Salzsäure und Braunstein mit einander in Wechselwirkung setzte. Den Braunstein aber betrachtete er, der zur Zeit herrschenden phlogistischen Theorie gemäss, als einen durchaus verbrannten, d. h. des Brennstoffes entledigten Körper, welcher aber diesen Brennstoff andern damit überladenen Körpern zu entziehen vermöge; als ein Körper dieser Art wurde die Salzsäure angesehen. Als man aber bald darauf in Folge von *Lavoisier's* Entdeckungen die wahre Zusammensetzung des Braunsteins aus einem Metall mit einem Uebermaass von Oxygen ermittelt hatte, erklärte man die Entstehung der *Scheel'schen* dephlogistisirten Salzsäure durch Abgabe von Sauerstoff seitens des Braunsteins an einen Theil der angewandten Salzsäure, welche dadurch in einen neuen Körper verwandelt werde und welchen man daher auch überoxydirte Salzsäure (*Acidum Salis hyperoxygenatum* oder auch *Acidum oxymuriaticum*) nannte. Diese Ansicht blieb bis 1809 die herrschende, in welchem Jahre *Gay-Lussac* und *Thénard*, durch viele Versuche unterstützt, nachwiesen, dass sie mit dem Gesamtverhalten des fraglichen Körpers nicht wohl in Einklang zu bringen sei, dass die Resultate ihrer Versuche vielmehr dahin führten, die sogenannte oxydirte Salzsäure als einen einfachen Körper zu betrachten. *H. Davy*, ungefähr zu gleicher Zeit mit Untersuchungen über die Natur desselben Körpers beschäftigt, erklärte diese Ansicht entschieden für die richtigere, führte sie vollständig durch und gab ihm den Namen Chlorine (von *χλωρος*, in Bezug auf die grünlichgelbe Farbe des Gases), was später zu Chlor abgekürzt wurde.

§ 241. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Chlor gehört zur Abtheilung der Nichtmetalle, welche in der Einleitung als Oxygenoide (S. 18) bezeichnet worden sind. Isolirt wird es in der Natur nirgends angetroffen, wohl aber häufig in Verbindung mit andern Körpern, besonders Metallen. Am häufigsten kommt es mit Natrium verbunden im Kochsalz vor, auch liefert dieser Körper gewöhnlich das Material zur Gewinnung des Chlors. Aus dem Kochsalze kann das Chlor nicht unmittelbar, etwa durch Erhitzung abgeschieden werden, sondern es ist hierzu die combinirte Einwirkung einer wasserhaltigen starken Säure und eines sauerstoffreichen Körpers nothwendig.

Schwefelsäure und Manganhyperoxyd (Braunstein) sind die Stoffe, welche in den meisten Fällen als Mittel zur Isolirung des Chlors aus dem Kochsalze benutzt werden. Die Schwefelsäure zerlegt unter Mitwirkung des Wassers das Chlornatrium (Kochsalz), es entsteht doppelt schwefelsaures Natriumoxyd und Chlorwasserstoff (Salzsäure), welcher

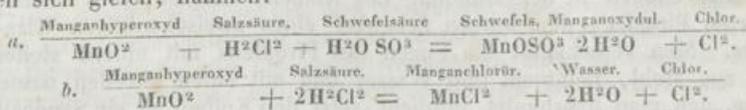
sich mit dem Manganhyperoxyd ( $\text{MnO}^2$ ) wechselseitig zerlegt in Chlor, Wasser und Manganoxydul ( $\text{MnO}$ ). Das erstere entweicht als Gas, das letztere wird von der noch vorhandenen freien Schwefelsäure als schwefelsaures Manganoxydul aufgenommen.

Diese Vorgänge lassen sich folgendermaassen veranschaulichen.



Die relativen Mengenverhältnisse, welche angewandt werden müssen, damit die Zerlegung in dieser Weise möglichst vollständig vor sich gehe, sind, wie aus obigem Schema hervorgeht, 1 MG. Kochsalz = 734, 1 MG. Manganhyperoxyd = 546, 3 MG. conc. Schwefelsäure = 1800, welche vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt wird. Da indess der Braunstein selten reines Hyperoxyd ist, ein Uebermaass desselben aber nichts schadet, so ist es gut etwas mehr davon zu nehmen, also in runden Zahlen, 8 Kochsalz, 8 Braunstein und 20 Schwefelsäure. Anstatt des Kochsalzes kann man auch käufliche rohe Salzsäure anwenden, und zwar soviel als 1 MG. oder  $4\frac{1}{2}$  Gewichtstheilen wasserleerer Säure entspricht; von der Schwefelsäure aber werden in diesem Falle nur 8 Theile genommen. Nimmt man die doppelte Menge Salzsäure, so kann die Schwefelsäure auch ganz weggelassen werden. Die concentrirte Salzsäure muss aber ebenfalls mindestens mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt werden, sonst entwickelt sich gleichzeitig mit dem Chlorgas viel Manganhyperchlorid.

Die Menge des sich entwickelnden Chlors bleibt in allen drei Fällen sich gleich, nämlich:



Im ersten Falle bleibt schwefelsaures Manganoxydul, im letzteren Manganchlorür im Rückstande. Beide können dadurch rein gewonnen werden, dass man die vom Ungelösten abgegossene Flüssigkeit in einer Porzellanschale eintrocknet, den Rückstand glüht, und dann von Neuem in Wasser auflöst. Ueber die Verwendung des natronhaltigen Rückstandes vgl. §. 220.

§ 242. *Eigenschaften.* Im freien oder ungebundenen Zustande erscheint das Chlor bei gewöhnlicher Lufttemperatur als ein Gas von grünlich gelber Farbe und bedeutender Schwere, da es nahe  $2\frac{1}{2}$  Mal schwerer ist als die Luft. Das specif. Gewicht des Chlorgases beträgt nämlich bei  $0^\circ$  und normalem Barometerstande 2,47 und es wiegen folglich 100 KZoll desselben sehr nahe 94 Gran und 1 KFuss sehr nahe  $6\frac{3}{4}$  Loth. Durch einen Druck von 4 bis 5 Atmosphären oder auch durch starke Erkältung kann es zu einer dunkelgelbgrünen Flüssigkeit von 1,33 spec. Gewicht condensirt werden. — Der Geruch des Chlorgases ist höchst erstickend und sehr angreifend für die Luftröhre

und Lunge, daher es, in grösserer Menge eingeathmet, sehr üble Zufälle nach sich ziehen kann. Gegen die Wirkungen von eingeathmetem Chlor ist noch am meisten das Einathmen des Dampfes von heissem Wasser, Chamillenthee und besonders des Alcoholdampfes zu empfehlen.

Eine sehr häufige Anwendung findet das Chlorgas als desinficirendes Mittel: das Chlor besitzt nämlich eine vorherrschende Anziehung zum Wasserstoff, und entzieht ihn fast allen Körpern, von denen derselbe einen Bestandtheil ausmacht, besonders den organischen. Der Wasserstoff, der leichteste aller ponderablen Körper, ist aber gewöhnlich der Träger der in der Luft verbreiteten oder den Körpern adhärirenden Miasmen und Gerüche; kommen solche daher mit Chlor in Berührung, so wird ihnen der Wasserstoff entzogen und sie hören auf zu sein, indem sie in andere geruchlose und unschädliche Verbindungen umgewandelt werden, während das Chlor selbst in Chlorwasserstoff übergeht. Auf einen ähnlichen Vorgang beruht auch die zerstörende (bleichende) Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Farbstoffe ausübt und worauf der ausgedehnte Gebrauch desselben als Bleichmittel sich gründet.

Das Chlor ist in geringer Menge in Wasser löslich, 1 Maass Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur  $2\frac{1}{2}$  Maass ( $\frac{1}{130}$  dem Gewichte nach) Chlorgas, und diese Auflösung ist officinell unter dem Namen

§ 243. *Aqua chlorata s. oxymuriatica, Liquor Chlori* (Chlorwasser). Man stellt das Chlorwasser am zweckmässigsten folgendermaassen dar: man füllt einen lang- und enghalsigen Kolben, welcher etwa 3—4 Pfund Wasser zu fassen vermag, oder auch eine irdene Schwefelsäureflasche von passender Grösse, zur Hälfte mit Manganhypoxyd in Stücken von der Grösse einer grossen Bohne oder etwas darüber, giesst 24 Unzen rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gew. zu, und befestigt endlich in der Mündung des Kolbens mittelst eines durchbohrten Pfropfens den kurzen Schenkel eines zweischenkligen Glasrohrs. Man verschliesst die Fugen des Pfropfens mit einem steifen Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser und mit einem Streifen nasser Blase, den man überbindet, luftdicht, setzt den Kolben in ein Sandbad, taucht den äussern Schenkel des Rohrs in einen kleinen Waschapparat, wie man ihn zum Waschen des Schwefelwasserstoffgases anwendet (S. 89), führt endlich aus diesem ein zweites Rohr bis auf den Boden einer mit 20 Pfund Wasser gefüllten, möglichst hohen und schmalen Flasche, und veranlasst hierauf durch untergelegtes Feuer die Entwicklung des Chlor's. — In Folge des hohen Druckes wird das Gas vom Wasser sehr gut absorbiert, nur muss man im Sommer dafür sorgen, die Flasche durch Umschlagen von nassen Tüchern vor der ausstrahlenden Wärme des Ofens zu schützen; Winterszeit dagegen, muss man darauf sehen, dass die Temperatur nicht unter  $+4^{\circ}$  herabsinke, gegenfalls das Rohr sich leicht durch entstehendes festes Chlorhydrat ( $= Cl^2 + 10H^2O$ ) verstopfen könnte. Ueberhaupt wird das Gas am reichlichsten bei einer Temperatur zwischen 8 und  $9^{\circ}$  Grad absorbiert. Sobald bei verstärktem Feuer die Gasentwicklung langsam zu werden beginnt, hebt man den Kolben vorsichtig heraus, spült den rückständigen Braunstein (der aufgelöste Antheil wird etwa 3—4 Unzen be-

tragen) einige Male mit Wasser ab, schüttet ihn aus, lässt trocken werden und bewahrt ihn zur nächsten Chlorentwicklung auf. Das Chlorwasser selbst wird in gut verschlossenen Gefässen an einem dunklen Orte aufbewahrt. In dem Waschapparat ist der unzersetzt entwiclene Chlorwasserstoff und Chlormangan, von etwas gleichzeitig mit dem Chlorgas entwickelten Manganhyperchlorid herrührend, zurückgeblieben.

Das Chlorwasser ist eine klare Flüssigkeit von schwach-grünlich-gelber Farbe und erstickendem Geruche, bleicht wie das Gas alle Pflanzenfarben und zerstört alle von organischen Stoffen herrührenden Gerüche, wobei das Chlor durch Wasserstoffaufnahme sich in Salzsäure verwandelt. Dasselbe geschieht auch, wenn es mit Ammoniak und Ammoniaksalzen zusammengebracht wird, wobei sehr leicht die Bildung von höchst gefährlichem Chlorstickstoff veranlasst werden kann.

Sogar für sich allein erleidet das Chlorwasser eine Zerlegung, wenn es der Einwirkung des Lichtes längere Zeit ausgesetzt bleibt; es entsteht Salzsäure und Sauerstoff wird frei; und es ist diess einer von den wenigen Fällen, wo das Wasser unter Freiwerden des Sauerstoffs in Gasform zerlegt wird.

Man ermittelt den Gehalt eines Chlorwassers an freiem Chlor ganz in derselben Weise wie S. 244 vom Chlorkalk angegeben, nur ist es hier nicht nöthig die Probenflüssigkeit vorher durch Schwefelsäure anzusäuern. 12 Gran Kaliumeisencyanid (500 Gran Probenflüssigkeit) werden zur Umwandlung in Kaliumeisencyanid 2, höchstens 3 Unzen eines guten Chlorwassers erfordern. — Es wird zuweilen angegeben, dass gutes Chlorwasser eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben dürfte, gegenfalls es bereits eine theilweise Zerlegung erlitten habe; diess ist jedoch falsch, denn Chlorgas erzeugt in verdünnter Silberlösung sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber, unter gleichzeitiger Erzeugung von Ueberchlorsäure. Von der An- und Abwesenheit von Chlorwasserstoff im Chlorwasser überzeugt man sich, nach *Wackenroder*, folgendermaassen: man schüttelt das fragliche Chlorwasser mit fein zertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) in Ueberschuss, bis aller Chlorgeruch verschwunden, filtrirt ab, vermischt das Filtrat mit Kochsalzlösung und prüft nun das Gemisch mit Lackmuspapier — bei Anwesenheit von Salzsäure, welche, wie gesagt, bei einem durch eine kurze Zeit aufbewahrten Chlorwasser nie fehlt, wird es geröthet, nicht aber, wenn keine Salzsäure vorhanden, weil das lackmusröthende Quecksilberchlorid durch Natriumchlorid neutralisirt wird.

§ 244. *Verbindungen des Chlors.* Seinem chemischen Charakter nach steht das Chlor in der Reihe der Nichtmetalle dem Sauerstoff sehr nahe, doch ist es nicht bloss, wie dieser, ein säuernder, sondern auch ein säuerungsfähiger Körper. In Verbindung mit Sauerstoff bildet nämlich das Chlor mehre Säuren, nämlich: unterchlorige Säure  $\text{Cl}^2\text{O}$ , chlorige Säure  $\text{Cl}^2\text{O}^2$ , Unterchlorsäure  $\text{Cl}^2\text{O}^3$ , Chlorsäure  $\text{Cl}^2\text{O}^5$  und Ueberchlorsäure  $\text{Cl}^2\text{O}^7$  \*), worin

\*) Der Umstand, dass mehre von den Oxydationsstufen des Chlors sich oft unter scheinbar gleichen Verhältnissen erzeugen, daher leicht mit einander verwechselt werden mussten, ferner, dass die Entdeckung derselben nur successiv stattfand und endlich, dass der Chlorwasserstoff und das Chlor selbst in früherer Zeit ebenfalls für sauerstoffhaltige Körper angesehen und demgemäss benannt

Chlor das gesäuerte Element ist; in der Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure ( $H^2Cl^2$ ) hingegen tritt das Chlor als säurendes Princip auf. Keine von den genannten Sauerstoffverbindungen kann unmittelbar durch das Zusammenbringen beider Körper im gasförmigen Zustande gewonnen werden, wohl aber die Wasserstoffverbindung unter dem Einflusse des Lichtes. Auch mit Jod, Brom und Schwefel lässt sich das Chlor direct verbinden; die Verbindungen werden durch Wasser verändert. Mit Kohlenstoff verbindet es sich bei keiner Temperatur direct, daher glühende Kohlen in Chlorgas verlöschen.

Die Verbindungen des Chlors mit Metallen (*Chloreta*) werden den Sauerstoffverbindungen analog Chloride und Chlorüre genannt; so entsprechen den beiden Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers, dem Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, zwei Chlorverbindungen, nämlich Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und Quecksilberchlorür (Calomel). Viele Chlormetalle können zwar durch unmittelbares Zusammenbringen beider Körper, wobei in vielen Fällen die Verbindung unter Feuerentwicklung vor sich geht, dargestellt werden; doch besteht der gewöhnliche Weg, welchen man in den meisten Fällen zur Herstellung solcher Verbindungen einschlägt, darin: dass man das Oxyd des Metalles, welches man mit Chlor vereinigen will, mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) in Gegenwirkung setzt, hierbei tritt der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoffe des Oxyds zu Wasser zusammen und das Chlor vereinigt sich in demselben Momente mit dem Metalle. Bei der gewöhnlichen Art, diese Operation auszuführen, wobei man sich der flüssigen Salzsäure bedient, kann natürlicher Weise die dabei vorgehende Wasserbildung nicht unmittelbar beobachtet werden, daher betrachtete man auch früher die entstandene Verbindung, ihrer Bildungsweise entsprechend, als eine Verbindung der dabei in gegenseitiger Berührung gesetzten Körper, d. h. als chlorwasserstoffsäure Metalloxyde oder salzsaure Salze, und benannte die einzelnen Verbindungen demgemäss: salzsaures Natron, salzsaures Quecksilberoxyd u. s. w., um so mehr da aus vielen derselben durch Einwirkung einer stärkeren Säure z. B. der Schwefelsäure, die Salzsäure unverändert wieder ausgetrieben

wurden, hat allmählig sehr mannigfaltige Benennungen für die unter einander, sowohl in ihrem chemischen als auch in ihrem therapeutischen Verhalten, so höchst verschiedenen Verbindungen, welche aus der Einwirkung des Chlors auf Alkalien und alkalischen Erden hervorgehen, hervorgerufen, die nicht selten synonymisch gebraucht werden. Besonders ist dies mit dem Ausdruck *oxymuriaticum* der Fall, welcher bald so viel bedeutet wie *chloratum* (z. B. bei *Aqua oxymuriatica*), bald so viel wie *hypo-chlorosum* (wie bei *Calcaria oxymuriatica*), bald endlich so viel wie *chloricum* (wie bei *Kali oxymuriaticum*), und giebt sowohl in pharmakologischen Schriften, als auch bei ärztlichen Praescriptionen zu sehr üblen Verwechslungen Veranlassung. Der Verfasser kennt sehr viele Fälle, in denen für verordnetes *Natrum oxymuriaticum* in der einen Apotheke *Natrum chloratum*, in der andern *Natrum chloricum* dispensirt wurden, während doch zwischen beiden Körpern ein ähnlicher Unterschied stattfindet, wie zwischen *Kali sulfuratum* und *Kali sulfuricum*. Jedenfalls war immer das erste gemeint, aber eben so gut, wie *Kali oxymuriaticum* als synonymisch mit *Kali chloricum* angesehen wird (Pharm. Bor. Ed. V.), eben so gut lässt sich auch dasselbe auf *Natrum oxymuriaticum* übertragen. In den pharmakologischen Schriften von *Schwärze*, *Sobernheim* u. s. w. werden in ähnlicher Weise *Kali chloratum* und *chloricum* mit einander verwechselt.

werden kann. Nachdem aber von dem grössten Theile dieser sogenannten salzsauren Salze mit Bestimmtheit erwiesen worden ist, dass sie weder Sauerstoff noch Wasserstoff in ihrer Mischung erhalten, und dass wo aus ihnen durch Schwefelsäure Salzsäure ausgetrieben werden kann, diess nur bei Gegenwart von Wasser möglich ist, dessen Sauerstoff das Metall oxydirt, während der Wasserstoff, an das Chlor tretend, Salzsäure erzeugt, so muss man jene Benennungen nur als auf die Bildungsweise, keinesweges aber auf die chemische Zusammensetzung sich beziehend betrachten.

Die Metalloxyde werden fast alle durch Chlor zerlegt, doch sind die Erscheinungen, welche die Zerlegung begleiten, nicht bei allen gleich. Alle stärkeren basischen Oxyde, in Wasser gelöst, oder darin vertheilt, werden durch Chlorgas zersetzt, entweder unter Bildung eines Chlormetalls und eines höheren Oxyds (Bleioxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul), oder unter Bildung eines Chlormetalls und einer Oxydationsstufe des Chlor's (z. B. die alkalischen Oxyde, Quecksilber- und Silberoxyd). — Auf trockenem Wege und bei gleichzeitiger Anwendung von Hitze wird mittelst Chlor aus den meisten Metalloxyden der Sauerstoff ausgetrieben unter Bildung eines Chlormetalls, worin 1 Vol. Sauerstoffgas durch 2 Vol. Chlor ersetzt ist. Diejenigen Oxyde, bei denen dieses nicht stattfindet, wie die Erden, Kieselsäure, Borsäure, Titansäure u. s. w., werden dadurch in Chloride verwandelt, dass man ihnen Kohle zumischt, wobei dann gleichzeitig Kohlenoxydgas gebildet wird. Die Brom-, Jod- und Schwefelmetalle werden durch Chlor theils schon bei gewöhnlicher, theils erst in höherer Temperatur zersetzt.

### CHROMIUM.

Cr = 351,82.

Chrome. Chrom.

§ 245, *Vorkommen und Verbindungen.* Das Chrommetall wird im Mineralreiche nur oxydirt vorgefunden und zwar in reichlichster Menge in dem sogenannten Chromeisenstein, welches Chromoxyd-Eisenoxydul ist, worin aber das erstere nicht selten theilweise durch Eisenoxyd oder Thonerde, das letztere durch Talkerde ersetzt ist. — Das Chrom ist, sowie Mangan, sowohl ein basisches als auch ein säuerungsfähiges Metall, und bildet mit Sauerstoff ein basisches Oxyd, Chromoxyd, und eine Säure, Chromsäure, deren Verbindungen mit Kali als sehr gangbare Handelsartikel, als Material zur Gewinnung der meisten übrigen Chromverbindungen und als qualitative Reagentien besonders wichtig sind.

Das basische Chromoxyd =  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , auch Chromgrün, grüner Zinnober genannt, wiewohl nicht alle mit diesen Namen im Handel bezeichneten Waaren als Chromoxyd zu nehmen sind, kann auf sehr mannigfaltige Weise durch Desoxydation der Chromsäure gewonnen werden, z. B.: man bereitet ein inniges Gemeng aus 2 doppelchromsaurem Kali, 3 Salmiak und  $1\frac{1}{2}$  trockenem kohlensaurem Natron, glüht das Gemeng in einem irdenen Tiegel bei nicht allzustarkem Feuer, so lange als noch Dämpfe entweichen, zerreibt die erkaltete Masse zum

feinsten Pulver, und erschöpft dieses endlich mit heissem Wasser oder man zerreibt 8 Th. doppelchromsaures Kali zu feinem Pulver, mischt dieses genau mit 1 Theil Schwefelblumen, und trägt die Mischung portionweis in einen schwachglühenden irdenen Tiegel ein; der Glührückstand, aus schwefelsaurem Kali und Chromoxyd bestehend, wird wie im Vorgehenden behandelt; oder man versetzt eine beliebige Menge salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (§ 340.) so lange mit aufgelösten einfach-chromsaurem Kali als noch ein Niederschlag entsteht, sammelt diesen, süsst ihn aus, lässt trocknen, und erhitzt ihn endlich in einer Retorte mit Vorlage. Die Retorte wird ganz mit Sand bedeckt und der Hals tief in die Vorlage, worin sich etwas Wasser befindet, geleitet, die Fugen aber nicht weiter lutirt. Es entweichen Sauerstoffgas und Quecksilberdämpfe, welche sich in der Vorlage verdichten, und in der Retorte bleibt Chromoxyd, welches also gewonnen am tauglichsten zur Porcellanmalerei sein soll. — Das Chromoxyd ist ein dunkelgrünes Pulver, verschieden nāncirt, je nach der Gewinnungsweise; es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und alkalischer Lauge unlöslich, schwer löslich in Säuren, zumalen wenn es stark erhitzt worden, es ist unschmelzbar und feuerbeständig. Es soll weder für sich allein, noch in Verbindung mit Säuren besonders giftig wirken. Die Auflösung des Chromoxyds in Säuren hat, selbst im verdünnten Zustande, eine dunkle smaragdgrüne Farbe, welche beim durchscheinenden Kerzenlichte violett erscheint; und gewisse Chromoxydsalze, welche auch im krystallisirten Zustande eine violette Farbe haben, wie z. B. der Chromalaun, geben eine violette Auflösung, doch erscheint auch diese nach dem Erhitzen grün, in Folge einer unter diesen Verhältnissen stattgefundenen Zersetzung, welche bewirkt, dass die Auflösung beim Verdunsten nun nicht mehr Krystalle des ursprünglich aufgelösten Doppelsalzes giebt, sondern Krystalle von schwefelsaurem Kali absetzt, und endlich zu einer formlosen Masse von schwefelsaurem Chromoxyd eintrocknet. — Die Auflösung des Chromoxyds wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, und Schwefelammonium verhält sich dagegen wenig anders als Aetzammoniak, und bewirkt nur die Fällung von grünlichem Chromoxydhydrat. Aetzammoniak fällt aus Chromoxydlösungen graublaues Chromoxydhydrat nieder, welches in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sich allmählig mit blassrother Farbe löst. Beim Erhitzen scheidet sich aber das Aufgelöste wieder ab. Aetzkali bewirkt einen hellgrünen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist; die Lösung hat eine grüne Farbe, wird aber beim Kochen ebenfalls entfärbt, indem sich Chromoxyd mit grüner Farbe niederschlägt.

Am leichtesten sind übrigens das Chromoxyd und dessen Verbindungen vor dem Löthrohre an der schönen smaragdgrünen Farbe kenntlich, welche sie den Flüssen aus Borax und Phosphorsalz, sowohl in der innern als auch in der äussern Flamme, ertheilen.

Das saure Chromoxyd oder die Chromsäure =  $\text{CrO}^3$  kommt natürlich mit Bleioxyd verbunden im siberischen rothen Bleierz vor, und erzeugt sich in allen Fällen, wo chromoxydhaltige Substanzen mit kautischem oder kohlen-saurem Kali oder Natron unter Luftzutritte

erhitzt werden. Man stellt sie isolirt dar durch Zerlegung von chromsaurem Kali mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. Th. II.), oder auch von chromsaurem Baryt mittelst Schwefelsäure; durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man rothe Krystalle, welche in der Luft leicht wieder zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen. Eine andere von *Fritzsche* angegebene Bereitungsweise besteht darin, dass man eine warm gesättigte Auflösung von 2fach chromsaurem Kali mit  $\frac{2}{3}$  soviel concentrirter Schwefelsäure, als man von dem Salz angewandt hat, versetzt, den hierbei entstehenden schön carminrothen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in einem Trichter, dessen Röhre durch einen nicht ganz schliessenden mit grobem Glaspulver bedeckten Glasstöpsel verschlossen ist, sammelt und nach dem Abtropfen auf einem Ziegelsteine unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure gut austrocknet. Man erhält ein kermesrothes Krystallmehl, welches man in wenigem Wasser auflöst und umkrystallisirt, wobei die noch anhängende Schwefelsäure in die Mutterlauge zurückbleibt.

Die Auflösung der Chromsäure schmeckt sauer, später stark zusammenziehend, färbt die Haut gelb, wirkt höchst corrodirend auf organische Substanzen, und wird überhaupt durch alle leicht oxydirbare Stoffe zersetzt, und durch Sauerstoffentziehung zu Chromoxyd reducirt. Mit den Basen bildet die Chromsäure die chromsauren Salze (Chromates), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind, theils gelb, theils roth in verschiedenen Farbentönen gefärbt erscheinen, und deshalb auch in der Malerei, Färbekunst u. s. w. Anwendung gefunden haben, so das chromsaure Zinkoxyd und das neutrale chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromgelb, das halbbasisch-chromsaure Bleioxyd unter dem Namen Chromorange, das überbasisch-chromsaure Bleioxyd und das chromsaure Quecksilberoxydul unter dem Namen Chromroth oder Chromzinnober, ferner ein Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau unter dem Namen Chromgrün. Die Alkalisalze der Chromsäure sind in Wasser mit gelber oder orangerother Farbe, je nach dem Sättigungsgrade löslich.

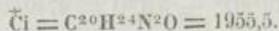
Das gelbe oder einfachchromsaure Kali (*Kali chromicum flavum*, *Chromas kalicus*) ist ein neutrales Salz mit alkalischer Reaction und wird am zweckmässigsten aus dem im Handel vorkommenden sauren Salz durch Sättigung mit kohlensaurem Kali dargestellt. Zu dem Ende löst man 1 Theil vollkommen trocknes gereinigtes kohlensaures Kali in 4 Theilen heissem Wasser auf, fügt dazu 2 Theile saures chromsaures Kali, welches sich unter starkem Aufbrausen löst, filtrirt die Flüssigkeit und lässt sie durch langsames Verdunsten krystallisiren oder dampft zur Trockne ein. Es bildet wasserfreie Krystalle ( $\text{KOCrO}^3$ ) von schön citrongelber Farbe und von der Form des schwefelsauren Kali's, mit welchem das chromsaure Kali daher auch leicht zusammenkrystallisirt, obwohl es viel leichter löslich ist. Die Auflösung des chromsauren Kalis bringt in Auflösungen solcher Salze, deren Basen mit der Chromsäure Verbindungen eingehen, welche in Wasser entweder unlöslich oder doch sehr schwer löslich sind, verschieden gefärbte Niederschläge hervor,

welche Verbindungen von Chromsäure mit den bezüglichen Basen sind, und es gründet sich hierauf die Anwendung des chromsauren Kalis als Reagens (vgl. Th. II. Absch. Reagentien). Ausserdem ist es auch von *Jacobson* als Moxa empfohlen worden, indem nämlich Hanf, Flachs, Baumwolle u. d. m., welche mit einer Auflösung dieses Salzes getränkt sind, bei Berührung mit einem brennenden Körper in stetiges dauerndes Glühen gerathen. An und für sich wirkt das gelbe chromsaure Kali nur wenig corrosiv.

Das rothe oder doppelchromsaure Kali (*Kali chromicum rubrum*, *Bichromas kalicus*), welches gegenwärtig ein wichtiger Handelsartikel geworden ist, bildet grosse, gelbrothe wasserleere Krystalle ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), erfordert 10 Theile kalten Wassers zur Auflösung; diese ist orange-gelb, röthet Lackmuspapier, wirkt nicht viel weniger ätzend als die reine Säure, daher innerlich genommen giftig. In Nordamerika, wo dieses Salz sehr im Grossen bereitet wird, sind Fälle von Corrosionen und Vergiftungen mittelst desselben, selbst criminelles Art, nicht selten (*Ducatel*, Professor zu Baltimore, in *Journ. de Chimie med.* Juli 1830). Löst man eine Unze rothes chromsaures Kali in 10 Unzen Wasser, setzt dazu 1 Unze conc. Schwefelsäure, giesst die Mischung in eine geräumige Porcellankrücke, erhitzt im Sandbade bis nahe zum Sieden, und setzt nun unter Umrühren mit einem Glasstabe Weingeist in kleinen Portionen zu, so findet eine wechselseitige Zersetzung des Weingeistes und der Chromsäure statt, es entweichen gasförmige ätherische Produkte, die Flüssigkeit nimmt endlich eine dunkelgrüne Farbe an, und enthält nun schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd gelöst. Man wendet diese durch Verdunsten concentrirte Flüssigkeit als grüne Tinte und überhaupt als Lasirfarbe an. — Es existirt noch ein dreifachchromsaures Kali.

§ 246. *Erkennung der chromsauren Salze in Allgemeinen.* Die Erkennung der Chromsäure in ihren Verbindungen unterliegt keinen Schwierigkeiten. Wenn man die chromsauren Salze, gleichviel lösliche oder unlösliche, mit Chlornatrium (Kochsalz) zusammenreibt, und die Mischung in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weissem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche aus einer Verbindung von Chromsäure und Chromchlorid [ $2\text{CrO}_3 + \text{CrCl}_6$  oder  $\text{Cr}(\text{O}^2\text{Cl}^2)$ ] besteht. — Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einem Probirylinder mit concentrirter Salzsäure übergiesst und dann erhitzt, so entwickelt sich Chlor, welches an der Farbe und dem Geruch erkennbar, und die Mischung färbt sich grün. — Wenn das chromsaure Salz sich in Auflösung befindet, so hat zwar die Behandlung mit Salzsäure denselben Erfolg, doch viel langsamer; setzt man aber zu der mit Salzsäure versetzten Mischung Alkohol, so geht die Reduction zu Chromoxyd sehr schnell vor sich, und statt des Chlors entwickelt sich Chloräther. — vor dem Löthrohre verhalten sich die chromsauren Verbindungen genau so wie Chromoxyd, daher auch auf diesem Wege die Gegenwart des Chroms in ihnen leicht erkannt werden kann.

## CINCHONIUM.



*Synonyme.* Cinchonina. Cinchonine. Cinchonin.

§ 247. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Cinchonin, einer der wesentlich wirksamen Bestandtheile der Chinarinde, wurde von *Gomez, Lauber* und *Pfaff* zuerst bemerkt und bereits in ziemlich reinem Zustande dargestellt; seine basische Natur jedoch nicht erkannt. Diese entdeckten erst später im Jahre 1820 *Pelletier* und *Caventou*, welche zugleich die Eigenschaften des reinen Cinchonins und seiner Verbindungen nachwies. Es ist vorzugsweise in der braunen Chinarinde enthalten, und unterscheidet sich vom Chinin besonders durch grössere Neigung zum Krystallisiren und fast absolute Unlöslichkeit in Wasser und Aether, und ebenso auch in Kalkwasser und verdünnter Aetzkalilauge. Es krystallisirt in weissen, durchsichtigen, luftbeständigen Nadeln, welche kein Wasser enthalten und in 100 Theilen aus 9,11 Stickstoff, 78,67 Kohlenstoff, 7,06 Wasserstoff und 5,16 Sauerstoff zusammengesetzt sind. Es schmilzt bei  $+ 165^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse geseht, während des Schmelzens sublimirt ein Theil des Cinchonins unverändert, bei gesteigerter Erhitzung wird es zersetzt und verkohlt. In Wasser und Aether ist es unlöslich, starker Weingeist nimmt 3 Proc. davon auf. Concentrirte Auflösungen von kautischen Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung darauf, in der Hitze verhalten sie sich dagegen wie gegen Chinin; concentrirte Säuren lösen es ohne Färbung auf.

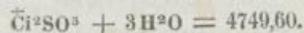
§ 248. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Cinchonin an dem eben beschriebenen physischen und chemischen Verhalten. — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Verbrennung beim Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe — ein ascheähnlicher unverbrennlicher fixer Rückstand verräth anorganische Beimischungen;

b. durch farblose Auflösung in rectificirter concentrirter Schwefelsäure — theils enthält es anderweitige organische Substanzen beigemischt.

§ 249. *Cinchoninsalze.* Mit den Säuren verbindet sich das Cinchonin zu neutralen, meistens aber sauer reagirenden und basischen Salzen (*Sales cinchonici*), welche im Allgemeinen löslicher sind, als die Chininsalze. Die Auflösungen sind farb- und geruchlos, schmecken sehr bitter, werden durch reine und kohlen-saure Alkalien und durch Gallustinktur weiss, durch Platinlösung gelbkrystallinisch gefällt. Mit den Chininsalzen können sie höchstens im gepulverten Zustande verwechselt werden, doch lassen sie sich in solchem Falle von diesen leicht dadurch unterscheiden, dass der in der wässrigen Lösung durch Aetzammoniak hervorgebrachte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht zusammenbackt, sondern pulverig bleibt. Mit Aether und Salmiakgeist geschüttelt, geben sie eine trübe Mischung, wegen Unlöslichkeit des Cinchonins in Aether.

## CINCHONIUM SULFURICUM.



*Synonyme.* Sulfas cinchonicus. Sulfate de Cinchonine. Schwefelsaures Cinchonin.

§ 250. *Bereitung und Eigenschaften.* Man fügt zu 50 Theilen alcoholisirtem Weingeist 1 Theil rectificirte concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, fügt 8 Theile krystallisirtes Cinchonin zu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt die Lösung noch siedend heiss; das ungelöste Cinchonin bleibt im Filter. Das Filtrat wird mit der doppelten Menge Aether vermischt, wodurch das schwefelsaure Cinchonin in Form von rein weissen, kleinen nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. — Kocht man Cinchonin im Ueberschuss mit stark verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Auflösung durch Verdunsten, so gewinnt man zwar grössere, aber gewöhnlich gefärbte Krystalle. —

Das schwefelsaure Cinchonin ist luftbeständig, schmilzt etwas über  $+100^\circ$  und verliert bei  $+120^\circ$  2 MG. (= 4,74 Proc.) Wasser; weiter erhitzt, nimmt es eine schöne rothe Farbe an und wird zersetzt. Es ist in 54 Theilen kalten Wassers,  $6\frac{1}{2}$  Theilen Weingeist, nicht in Aether löslich, und erleidet im Uebrigen alle den schwefelsauren Salzen (§ 52) und den Cinchoninsalzen (§ 249) im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen.

§ 251. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwefelsaure Cinchonin an den eben angegebenen physischen und chemischen Eigenschaften.

Die Reinheit ergiebt sich:

- a. aus dem der gegebenen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;
- b. aus dem vollständigen Verbrennen ohne allen Rückstand beim Erhitzen und fortgesetztem Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;
- c. aus dem vollkommenen Ungefärbtbleiben beim Uebergiessen mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure.

Die übrigen Cinchoninsalze bieten in ihrem äusseren Ansehen viele Aehnlichkeit mit den in § 235. beschriebenen Chininsalzen dar; werden sie jedoch in Wasser gelöst, und die Lösung mit Aetzammoniak versetzt, so liefern sie einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit nicht zusammenbackt, und trocken mit Aether digerirt davon nicht aufgelöst wird, im Uebrigen zeigen sie dasselbe chemische Verhalten, wie die entsprechenden Chininsalze.

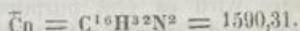
## COLCHICIUM.

*Synonyme.* Colchicinum s. Colchicina. Colchicine. Colchicin.

§ 252. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieser Name bezeichnet den in den frischen Blumen, Saamen und Wurzeln von Colchicum autumnale enthaltenen wirksamen alkalischen Grundstoff, welcher von Geiger zuerst vom Veratrin genau unterschieden, und aus den Früchten der genannten Pflanze auf ähnliche Weise wie Daturin (§ 275) isolirt worden ist. Es enthält dieselben Bestandtheile wie die übrigen Pflanzenalkalien, doch sind die quantitativen Verhältnisse noch nicht genau erforscht, es krystallisirt in farb- und geruchlosen zarten

Nadeln, die sehr bitter, hintenach kratzend, aber nicht brennend scharf wie Veratrin, schmecken, auch nicht zum Niesen reizen. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich löslich die wässrige Lösung reagirt nur schwach alkalisch, von Jodtinktur wird sie kermesfarben, von Platinlösung gelb, von Gallustinktur weiss gefällt. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure nimmt es eine dunkelviolette und indigblaue Farbe an, welche bald in Grün und Gelb, übergeht; concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu Salzen. — Das Colchicin und dessen Salze bringen in geringen Dosen Erbrechen und Purgiren hervor, und wirken in grösserer Dosis giftig.

## CONIINUM.



*Synonyme.* Coniinium. Coniine. Coniin.

253. *Vorkommen und Bereitung.* Dieses organische Alkali ist in allen Theilen von Conium maculatum, in reichlichster Menge aber in den Saamen enthalten, und kann daraus mittelst einer, besondere Sorgfalt in der Ausführung erfordernden, chemischen Procedur abgeschieden werden, und zwar nach *Geiger* am besten folgendermaassen: der reife oder unreife Saamen, und die Theile, worauf er sitzt, werden so lange mit Wasser und einem Gemenge aus 1 kohlen-saurem Kali und 3 Kalkhydrat vermischt und destillirt, als noch das Wasser riechend übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, bevor es sich noch färben können. Ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches kein Coniin enthält, wird abgeschieden. Die Lösung wird bei gelinder Wärme zur Syrupdicke abgedampft, wobei sie sich braun färbt. Dieser Rückstand, welcher schwefelsaures Coniin und Produkte vor der durch den Einfluss der Luft bewirkten Zersetzung des letztern enthält, wird mit einem Gemische aus 3 absolutem Alkohol und 1 Aether behandelt, welches das schwefelsaure Coniin auflöst, das Ammoniaksalz aber zurücklässt. Das Lösungsmittel wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt, worauf man ihn im Wasserbad eindampft, bis aller Alkohol verdunstet ist und die Masse nach Coniin zu riechen anfängt. Die syrupdicke Masse wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat vermischt und im Chlorcalciumbade das Coniin abdestillirt. Zuerst geht eine dünne Flüssigkeit über, die eine Lösung von Coniin in Alkohol ist. Sobald sich diese zu trüben anfängt, wird die Vorlage gewechselt. Das nun Uebergehende theilt sich in zwei Schichten, die obere ist ölarartig und besteht aus Coniin, welches Wasser aufgelöst enthält, die untere ist eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser. Nachdem die Masse in der Retorte fast trocken geworden ist, wird wieder Wasser und etwas Kalihydrat zugesetzt und von Neuem destillirt, auf welche Weise man die Destillation noch mehrere Mal zu wiederholen haben kann, ehe alles Coniin übergegangen ist. Zuletzt wird es über Chlorcalcium rectificirt. — 6 Pfund frischer oder 9 Pfund trockener Saamen geben nahe 1 Unze, während man von 100 Pfund frischer

Pflanze kaum 1 Drachme erhält. Aus getrocknetem Kraute konnten nur Spuren erhalten werden.

§ 254. *Eigenschaften.* Das reine wasserleere Coniin ist eine durchsichtige, farblose, ölarartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, besitzt einen durchdringenden, unangenehmen, erstickenden Geruch, welcher die Augen reizt und den Kopf einnimmt, schmeckt höchst scharf, widrig, tabaksähnlich und besteht nach *Ortigosa's* neuester Untersuchung in 100 Theilen aus 76,31 Kohlenstoff, 12,55 Wasserstoff und 11,14 Stickstoff; es siedet bei  $+ 212^{\circ}$  C, und lässt sich bei Luftabschluss unverändert überdestilliren; wenn es Wasser enthält, so bleibt eine harzartige Materie zurück. Dem Zutritte der Luft ausgesetzt, erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur eine allmälige Zersetzung, es wird braun und endlich in eine braune harzartige Masse verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es erst purpurroth, dann olivengrün gefärbt; Salpetersäure und Jod färben es blutroth.

Bei mittlerer Temperatur nimmt das Coniin  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser auf, ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren, dagegen erfordert bei derselben Temperatur 1 Theil Coniin 100 Theile Wasser zur vollständigen Auflösung. Die Lösung schmeckt scharf, reagirt alkalisch, wird durch Jodtinctur safrangelb, durch Gallustinctur als graue Flocken gefällt; Zinnoxidul-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydsalze werden dadurch zersetzt, Silbersalze reducirt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt das Coniin einen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, dagegen in Alcohol und Aether leicht löslich ist. Der Niederschlag, den man beim Zusammenbringen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Coniin erhält, ist unlöslich in Wasser, Alcohol und Aether; die Verbindung ist weiss, pulverig und zersetzt sich schon bei  $100^{\circ}$ , indem sie gelb wird. — In Aether und Weingeist ist das Coniin sehr leicht löslich, ebenso in fetten und flüchtigen Oelen. Mit den Säuren erzeugt es völlig neutrale, leicht lösliche Salze, deren Lösung durch Zutritt der Luft zuerst roth oder violett, dann dunkelgrün oder tiefblau wird, auf Zusatz eines Alkalis verschwindet aber die Farbe und der Geruch nach Coniin kommt wieder hervor. — Das Coniin und seine Salze besitzen im ausgezeichneten Grade die giftigen Eigenschaften des Schierlings.

#### C U P R U M.

Cu = 395,70.

*Synonyme.* Aër, Venus. *Cuivre.* Kupfer.

§ 255. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Kupfer gehört zu den leicht oxydablen Schwermetallen, kommt im Mineralreich gediegen und unter verschiedenen Formen vererzt vor, so durch Sauerstoff (im Rothkupfererz =  $\text{Cu}^2\text{O}$ ), durch Schwefel (im Kupferglanz  $\text{Cu}^2\text{S}$ ), und im Kupferkies ( $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^2$ ), seltener durch Chlor (im Atakamit oder Salzkupfererz  $\text{Cu Cl}^2 + 3 \text{Cu O} + 4 \text{H}^2\text{O}$ ), und durch verschiedene Säuren (z. B. im Kupferlasur =  $\text{Cu O H}^2\text{O} + 2 \text{Cu OCO}^2$ , im Malachit =  $\text{Cu O CO}^2 + \text{Cu O H}^2\text{O}$  u. v. a.). Das gediegene Kupfer ist meistens sehr rein, ebenso auch dasjenige, welches am Ural aus dem Rothkupfererz, dem Kupferlasur und dem Malachit ge-

wonnen wird, daher ist auch das russische Kupfer besonders hoch geschätzt. Das gewöhnliche, aus Kupferkies führenden Erzen (Fahlerz, Kupferschiefer u. a. m.) gewonnene, Kupfer enthält immer Einmengen fremder Metalle, und ausserdem Kohle, Schwefel, Kupferoxydul, welche zwar der Quantität nach gewöhnlich nur sehr wenig betragen, aber doch demungeachtet sehr wesentlich auf die physische Beschaffenheit des Kupfers influiren, und zwar meistens nachtheilig. Chemisch-reines Kupfer erhält man durch Erhitzen von reinem basisch-kohlensauren Kupfer im Kohlentiegel bis zum Schmelzen.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnete braunrothe Farbe und starken Metallglanz, ist sehr geschmeidig, besitzt ein spezifisches Gewicht = 8,9, schmilzt erst in hohem Feuergrad. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten leicht ablöst. In hohem Hitzgrade brennt es mit grüner Flamme. In trockener Luft erleidet das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, in feuchter, kohlensäurehaltiger Luft bedeckt es sich bald mit Oxyd, welches die Metallfläche blind und dunkelfarbig macht, dann bildet sich ein grüner Ueberzug, welcher eine Verbindung von Kupferoxyd, Wasser und Kohlensäure ist, und den färbenden Bestandtheil vieler im Handel vorkommender grüner Farben (Bremer-, Braunschweiger- und Berggrün) ausmacht. Aehnliche grüne salzige Niederschläge erzeugen sich auf metallischem Kupfer besonders schnell, wenn es gleichzeitig mit der atmosphärischen Luft und irgend einer fetten, salzigen, alkalischen, sauren oder überhaupt säuerungsfähigen Flüssigkeit in Berührung bleibt. Man nennt diese Niederschläge im gemeinen Leben, obwohl unrichtig, Grünspan, sie sind in den Flüssigkeiten, denen sie ihre Entstehung verdanken, mehr oder weniger löslich, und vergiften sie; es ist daher bei Anwendung von kupfernen Geräthen in Küchen, Brauereien, Brennereien, Zuckersiedereien u. d. m. die grösste Reinlichkeit und Achtsamkeit nöthig. — Bei Ausschluss der Luft ist das Kupfer in Essigsäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, an den von der Luft und der Säure gleichzeitig berührten Stellen wird es aber aufgelöst. Salpetersäure löst es leicht auf unter Entwicklung von Stickoxydgas. Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von schwefeliger Säure. In diesen Auflösungen ist das Kupfer als Oxyd,  $\text{CuO}$ , in der mittelst Chlorwasserstoffsäure gewonnenen Lösung als Chlorid,  $\text{CuCl}_2$ , enthalten.

§ 256. *Kupferverbindungen.* Das Kupfer verbindet sich mit den meisten Oxygenoiden in zwei verschiedenen Verhältnissen, nämlich 1 MG. Metall mit 1 und mit  $\frac{1}{2}$  MG. vom Oxygenoid. Die Sauerstoffverbindungen werden Kupferoxyd (*Oxydum cupricum*) und Kupferoxydul (*Oxydum cuprosum*) genannt. Beide sind Salzbasen, das letztere aber eine sehr schwache, deren Verbindungen mit Säuren sich nicht auf directem Wege darstellen lassen, denn behandelt man Kupferoxydul mit einer Säure, so zerlegt es sich in Oxyd und Metall. Das Kupferoxydul, welches sich beim Walzen und Hämmern des Kupfers in der Glühhitze bildet, wird von verdünnter Schwefelsäure nicht an-

gegriffen, daher es auch mittelst derselben vom eingemengten Kupferoxyd sich befreien lässt.

Die *Kupferoxydsalze* (Sales cuprici) sind im wasserhaltigen Zustande blau oder grün, im wasserleeren weiss oder schwarz, in Wasser theils löslich, theils unlöslich, die letzteren werden durch freie Säure und Aetzammoniak aufgelöst. Die wässrige Lösung der Kupfersalze röthet Lackmus, ist geruchlos, blau oder grün gefärbt und schmeckt herb, metallisch widrig. Nachstehende Reagentien bringen darin, so wie auch in den sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Salze, eigenthümliche charakteristische Erscheinungen hervor, woraus die Anwesenheit des Kupfers in diesen Lösungen erkannt werden kann.

*Kaustisches und kohlen-saures Kali* verursacht einen voluminösen blauen Niederschlag (im ersten Falle hydratisches Kupferoxyd, im zweiten hydratisches kohlen-saures Kupferoxyd), welcher beim Erhitzen zusammenfällt und schwarz wird, und sich in keinem Uebermaass des Fällungsmittels auflöst, ausgenommen bei Anwesenheit organischer Stoffe, z. B. Zucker, Eiweiss. — Wird eine wässrige Lösung von gleichen Theilen schwefelsaurem Kupferoxyd und Traubenzucker so lange mit Aetzkali oder Aetznatron versetzt, bis alles zu einer klaren, blauen Flüssigkeit sich aufgelöst hat, und darauf erwärmt, so sondert sich das Kupfer in Gestalt eines rothen Pulvers als Oxydul ab, welches an der Luft sich nicht verändert.

*Ammoniak* bewirkt einen grünlichen Niederschlag (basisches Salz), welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels leicht zu einer lasur-blauen Flüssigkeit aufgelöst wird.

*Kaliumeisencyanür* (Kali borussicum) giebt einen braunrothen, in Salzsäure unlöslichen, in freiem Alkali löslichen Niederschlag (Kupfer-eisencyanür mit mehr oder weniger Kaliumeisencyanür). Dieser Niederschlag ist noch bei einer 50,000fachen Verdünnung des Kupfersalzes bemerklich.

*Cyanwasserstoff* (Blausäure) lässt mineral-saure Kupferoxydlösungen unverändert, nach dem Zusatze eines essigsäuren Alkalis hingegen bewirkt Blausäure darin einen gelben Niederschlag, Kupfercyanid =  $\text{Cu Cy}^2$ , welcher sehr bald unter Abgabe von Cyangas in einen grünen krystallinischen Körper, Kupfercyanür-cyanid  $\text{Cu}^2\text{Cy}^2 + \text{Cu Cy}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ , sich umwandelt. Wird diese Verbindung unter Wasser bis zum Kochen erhitzt, so giebt sie Cyan und Wasser ab, und Kupfercyanür (Cyanetum cuprosum =  $\text{Cu}^2\text{Cy}^2$ ) bleibt zurück. Aus einer mit schwefeligen Säure versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd schlägt Blausäure sogleich Kupfercyanür nieder in Gestalt eines weissen geronnenen Niederschlages.

*Schwefelwasserstoff* und *Schwefelalkalien* bringen eine dunkelbraune oder schwarze Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervor, welcher Schwefelkupfer ist und sich in Salpetersäure mit blaugrüner Farbe löst. Die Reaction des Schwefelwasserstoffes ist noch bei 25,000facher Verdünnung des Kupfersalzes bemerklich, in Schwefelammonium ist der Niederschlag nicht ganz unlöslich.

*Jodkalium* bringt in Kupferlösung eine weisse Fällung hervor, wobei gleichzeitig Jod frei wird, welches die Flüssigkeit braun färbt. Der

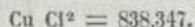
Niederschlag, Kupferjodür (Jodetum cuprosum =  $\text{Cu}^2\text{J}^2$ ) ist in einem Ueberschuss des Reagens auflöslich. — Kupferjodid (Jodetum cupricum) ist in isolirter Form nicht bekannt.

*Blankes metallisches Eisen* (eine Messerklinge) scheidet aus schwach-sauren Lösungen das Kupfer metallisch ab und bedeckt sich mit einem kupferrothen Ueberzuge. Ausser durch Eisen wird das Kupfer noch durch Zink, Cadmium, Blei, Zinn aus seinen Auflösungen metallisch wieder hergestellt.

Ausserdem wird die Auflösung der in Wasser löslichen Kupfersalze noch durch alle Salze gefällt, mit deren Säure das Kupfer eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht, so durch arsensaure Alkalien grünlich-blau, durch arsenigsaure Alkalien zeisiggrün, durch phosphorsaure und oxalsaure Alkalien grünlich weiss. Eiweiss zersetzt ebenfalls die Kupfersalze, indem es aus den Auflösungen derselben in Wasser eine unlösliche Verbindung von Kupferoxyd mit Eiweiss niederschlägt, daher man auch letzteres bei Vergiftungen durch Kupfersalze als Gegenmittel anwendet. —

Auf trockenem Wege mit Hilfe des Löthrohrs können sämtliche Kupferverbindungen leicht daran erkannt werden, dass sie mit Borax oder Phosphorsalz in der äusseren Flamme geschmolzen, eine schöne grüne Perle geben, welche in der inneren Flamme rothbraun wird. Man bewerkstelligt diese Umwandlung, welche auf einer Desoxydation des Kupferoxyds zu Oxydul beruht, am leichtesten auf die Art, dass man auf der grünen Perle ein Stückchen Blatzinn absetzt und dann von Neuem in der inneren Flamme erhitzt.

#### CUPRUM CHLORATUM.



*Synonyme.* Chloratum cupricum, Cuprum muriaticum. *Chlorure de Cuivre ou cuivrique.* Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd.

§ 257. *Bereitung und Eigenschaften.* Metallisches Kupfer wird bei Ausschluss der Luft von der Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst; wird aber metallisches Kupfer mit Chlorwasserstoffsäure benetzt, dem Zutritte der Luft bloss gestellt, so überzieht es sich mit einem grünen Roste, welcher eine gewässerte Verbindung von Kupferoxyd mit Kupferchlorid ist, nämlich  $\text{CuCl}^2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ , und sich in wässriger Salzsäure zu Kupferchlorid löst. Dieselbe Auflösung wird aber noch viel leichter gewonnen durch Digestion von Kupferoxyd oder auch von kohlensaurem Kupferoxyd mit wässriger Salzsäure, indem durch Wechsellagerung Wasser und Kupferchlorid entsteht. Die Auflösung ist grün und liefert beim Verdunsten und Erkaltenlassen smaragdgrüne vierseitige Säulen oder feine Nadeln, =  $\text{Cu Cl}^2 \cdot 2 \text{H}^2\text{O}$ , welche in Wasser und Weingeist sich leicht auflösen und zwar mit grüner Farbe, in concentrirter Salzsäure aber mit schwarzer Farbe, indem hierbei dem Kupfersalz Wasser entzogen wird. 1 Theil Kochsalz und 2 Theile schwefelsaures Kupferoxyd mit 2 Theilen Wasser angerührt, zersetzen sich ebenfalls in schwefelsaures Natron und Kupferchlorid, wie man aus der grünen Farbe der Mischung erschen kann.

Indem man das Gemenge mit 8 Theilen starkem Weingeist digerirt, kann man das Kupferchlorid vom Natronsalz trennen, und man erhält durch Abdestilliren des Weingeistes aus einem gläsernen Destillationsapparat eine zum technischen Gebrauche hinreichend reine wässrige Kupferchloridlösung; das vom Weingeist nicht gelöste Glaubersalz kann durch Schwefelcalcium vom noch anhängenden Kupfer getrennt und durch Krystallisation rein dargestellt werden. Das krystallisirte gewässerte Kupferchlorid lässt beim gelinden Erwärmen das Wasser entweichen und es bleibt wasserfreies Chlorid zurück, welches gelb ist, und in höherer Temperatur in Chlor und Kupferchlorür (Chloretum cuprosum =  $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ ) zerfällt, welches letztere in erhöhter Temperatur schmilzt und beim Erkalten zu einer bernsteingelben Masse (Resina Cupri von Boyle) erstarrt. Es ist in Wasser nur wenig löslich; leichter aber in concentrirter Salzsäure mit brauner Farbe, und scheidet sich beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser als ein weisses Pulver ab.

§ 258. *Cuprum ammonico-chloratum* (Cuprum muriaticum ammoniatum, Cuprum ammoniato-muriaticum, Murias Ammoniae et Cupri, Chloretum ammonico-cupricum). Das Kupferchlorid bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium Doppelverbindungen, von denen die letztere in neuerer Zeit als Heilmittel in Vorschlag gebracht worden ist. Eine Auflösung von 5 Theilen schwarzem Kupferoxyd in Salzsäure mit 7 Theilen in Wasser aufgelöstem Salmiak vermischt, giebt beim Verdunsten grünlich-blaue Krystalle, welche gewässertes Kupfer-Ammoniakchlorid ( $\text{Cu Cl}^2 + \text{N}^2\text{H}^6\text{Cl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ) sind, und in 100 Theilen 35 Kupfer enthalten. — Werden 25 Gr. Kupferoxyd in einer hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Auflösung mit 1 Unze Salmiak und soviel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt, so erhält man den sogenannten Liquor Cupri ammoniato-muriatici s. antimiasmaticus *Koehlinii* s. *Beisseri*, wovon die Drachme  $\frac{1}{2}$  Gran metallisches Kupfer enthält. Dieser Liquor giebt mit 80 Theilen Wasser verdünnt die Aqua antimiasmatica.

#### CUPRUM OXYDATUM NIGRUM.

$\text{CuO} = 495,695.$

*Synonyme.* Oxydum cupricum. Oxyde de Cuivre. Kupferoxyd.

§ 259. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Kupferoxyd ist für die Analyse organischer Körper ein wichtiges Hilfsmittel, und wird bereitet durch Auflösen von reinem Kupfer in verdünnter reiner Salpetersäure und Verdunstenlassen der Auflösung in einer Porzellanschale. Indem man zuletzt, wenn die Masse trocken geworden, die Erhitzung allmählig steigert, bildet sich ein basisches Salz, welches ohne zu schmelzen oder aufzuschäumen in einem Tiegel allmählig bis zum Rothglühen erhitzt werden kann, worauf reines Kupferoxyd in Form eines feinen schwarzen Pulvers zurückbleibt. Erhitzt man das salpetersaure Kupferoxyd rasch, so wird das Kupferoxyd als eine compacte zusammengesinterte krystallinische Masse erhalten.

Auch durch Fällung eines Kupferoxydsalzes (z. B. des schwefelsauren Kupferoxyds) mit kaustischem oder kohlen-saurem Alkali und

schwache Erhitzung des getrockneten Niederschlages wird das Kupferoxyd in Form eines zarten schwarzen Pulvers erhalten; allein es hält schwer, auf diesem Wege es frei von Alkali zu erhalten. Das Kupferoxyd besteht in 100 Theilen aus 79,83 Kupfer und 20,13 Sauerstoff, schmilzt in sehr hoher Temperatur, und wird dabei theilweise zu Oxydul reducirt. Durch Wasserstoffgas wird es weit unter der Rothglühhitze reducirt. Wird es mit organischen Substanzen geglüht, so verwandelt sein Sauerstoff den Wasserstoff derselben in Wasser und den Kohlenstoff in Kohlensäure. Diese Eigenschaft ist es, welche das Kupferoxyd zur Verbrennung organischer Substanzen in verschlossenen Gefäßen Behufs der Elementaranalyse derselben, so schätzenswerth macht.

§ 260. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kupferoxyd als solches leicht am äusseren Ansehen und an dem Verhalten seiner Auflösung in irgend einer Säure gegen die in § 256 benannten Reagentien. Die Reinheit desselben wird erkannt, an der vollständigen Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure, dem Nichtgetrübtwerden dieser Auflösung durch aufgelösten salpetersauren Baryt und aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, an dem vollständigen Gefälltwerden beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von reiner Aetzkalkflüssigkeit, so dass die abfiltrirte alkalische Lösung, weder vor, noch nach der Uebersättigung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff irgend eine Trübung erleidet, endlich an dem vollständigen Gefälltwerden der starkverdünnten salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, so dass die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit beim Verdunsten, zuerst im Porzellan- dann im Platintiegel, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

### CUPRUM OXYDATO-ACETICUM BASICUM.

*Synonyme.* Cuprum subaceticum, Aerugo, Viride Aëris, Subacetas cupricus. *Sous-acétate de Cuivre, Verdet, Vert de gris.* Basisch-essigsäures Kupferoxyd, gemeiner Grünspan.

§ 261. *Bildung und Eigenschaften.* Dieses Präparat wird in eigenen Fabriken dargestellt, indem man metallisches Kupfer der gleichzeitigen Einwirkung von atmosphärischer Luft und Essigsäure, welche man auf verschiedene Weise erzeugt, aussetzt. — Es erscheint in lockeren, harten, schwer zerbrechlichen, mehr oder weniger krystallinischen glänzenden Salzmassen von rein grüner oder bläulich-grüner Farbe, welche aus Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in abweichenden Verhältnissen bestehen \*) und sich nur zum Theil in Wasser und Weingeist lösen, fast vollständig aber in Essigsäure und einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak. Vom Honig oder überhaupt von zuckerhaltigen Substanzen wird der Grünspan, besonders in der Wärme, zu

\*) Der blaue Grünspan enthält im Durchschnitte 43 Proc. Kupferoxyd und 28 Proc. Essigsäure, und verhält sich als eine dreifache Verbindung aus neutralem essigsäurem Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat und Wasser ( $\text{CuO} \cdot \text{A} + \text{CuOH} \cdot 2\text{O} + 5\text{H}^2\text{O}$ ). Der grüne Grünspan ist reicher an Essigsäure und ärmer an Wasser, zeigt sich überhaupt weniger constant in der Zusammensetzung, und verhält sich mehr als Gemenge von zweidrittel-lessigsäurem Kupferoxyd ( $3\text{CuO} \cdot 2\text{A} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ ) mit wenigem drittel-lessigsäurem Salze ( $3\text{CuO} + \text{A} + 3\text{H}^2\text{O}$ ). Ausserdem enthält der Grünspan gewöhnlich noch mancherlei mechanische Einnengungen.

braunem Kupferoxydul reducirt, wovon ein Theil sich niederschlägt, ein anderer mit der veränderten Substanz verbunden gelöst bleibt. Eiweiss und Milch werden vom Grünspan coagulirt, und das Kupferoxyd aus letzterem als unauflösliche Verbindung abgeschieden, worauf sich die Anwendung dieser beiden genannten Substanzen als Gegengifte des Grünspans und der Kupfersalze im Allgemeinen gründet. — In Verbindung mit arsenigsaurem Kupferoxyd bildet das essigsäure Kupferoxyd die unter den Namen Schweinfurter Grün, Mitisgrün, Wienergrün im Handel vorkommenden Malerfarben.

§ 262. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Grünspan leicht am äusseren Ansehen, an seinem Verhalten vor dem Löthrohre und an der Entwicklung von Essigsäuredämpfen beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich

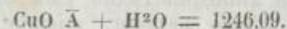
a. aus der fast vollständigen Auflöslichkeit in destillirtem Essig, und

b. aus der vollständigen Löslichkeit des durch kohlen-saures Ammoniak in der essigsäuren Lösung hervorgebrachten Niederschlages in einem Uebermaasse desselben Fällungsmittels.

§ 263. *Cuprum aluminatum.* (Lapis divinus, s. ophthalmicus St. Yves). Der sogenannte Kupferalaun oder Augenheilstein wird bereitet, indem man 16 Theile Alaun in seinem Krystallwasser zergehen lässt, hierauf ein bereits fertiges Gemisch aus 16 Theilen feingepulvertem Grünspan, eben soviel Salpeter und 1 Theil Kampfer schnell einrührt (das Zusammenerhitzen der gesammten Mischung ist verwerflich) und die Mischung nun ausgiesst. Andere Pharmacopöen schreiben anstatt des Grünspans schwefelsaures Kupfer vor. —

Das Präparat stellt eine feste grünliche Masse dar, welche mit Wasser eine grünlich gefärbte trübe Auflösung giebt und einen schwachen Geruch nach Campher besitzt; Aetzammoniak färbt die Lösung blau, und veranlasst einen gelatinösen Niederschlag auf glühenden Kohlen verpufft es schwach und mit bläulich-grünem Lichte.

#### CUPRUM OXYDATO-ACETICUM NEUTRUM.



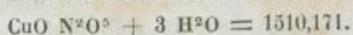
*Synonyme.* Cuprum aceticum crystallisatum, Acetas cupricus, Flores Viridis Aëris, Aerugo crystallisata, s. solubilis. *Acétate de Cuivre neutre, Verdet ou Vert de Gris cristallisé.* Krystallisirter oder destillirter Grünspan.

§ 264. *Bildung und Eigenschaften.* Man erhält diese neutrale Verbindung des Kupferoxyds mit Essigsäure durch Auflösen der Vorhergehenden in destillirtem Essig und Krystallisiren. — Er bildet gewöhnlich dunkelgrüne, undurchsichtige, rhombische Säulen, welche an der Luft theilweise verwittern und spangrün werden, schmeckt widerlich, ekelregend, metallisch, ist geruchlos, löst sich in 14 kaltem und 5 heissem Wasser, auch etwas in Alkohol auf. Die Auflösung röthet Lackmus, und zeigt alle den essigsäuren Salzen und den Kupfersalzen im Allgemeinen eigenthümliche Zersetzungen und Reactionen. Gegen Zucker, Eiweiss und Milch verhält es sich wie der gemeine Grünspan. Es enthält in 100 Theilen 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure

und 9 Wasser. — Löst man Grünspan in Wasser, welches durch Essigsäure sauer gemacht ist, und lässt die Auflösung unterhalb  $+ 8^{\circ}$  krystallisiren, so setzen sich daraus blaue geschobene, vierseitige Prismen, welche neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 5 MG. Wasser sind; auf  $+ 30^{\circ}$  erwärmt zerfallen die Krystalle zu einem Brei von regelmässigen grünen Krystallen des gewöhnlichen Salzes unter Abscheidung von 4 MG. Wasser.

§ 265. Man erkennt den krystallisirten Grünspan rücksichtlich seiner Individualität und guten Beschaffenheit hinlänglich an seinen physischen Eigenschaften.

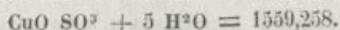
### CUPRUM OXYDATO-NITRICUM.



*Synonyme.* Cuprum nitricum, Nitras cupricus. *Nitrate de Cuivre.*  
Salpetersaures Kupferoxyd.

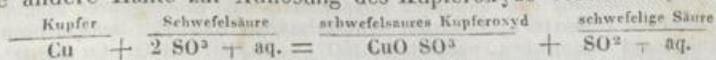
§ 266. *Bereitung und Eigenschaften.* Das zwar nicht als Arzneimittel, wohl aber in manchen technischen Gewerben und auch in der Feuerwerkerei angewandte salpetersaure Kupferoxyd wird dargestellt durch Auflösen von metallischem Kupfer oder, unter Ersparniss an Salpetersäure, von rohem Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) in verdünnter Salpetersäure, Verdunsten und Erkaltenlassen der concentrirten Auflösung. Sehr wird die Krystallisation befördert, wenn man zur concentrirten Auflösung, während sie noch heiss ist, etwas freie Salpetersäure zusetzt. Die blauen Krystalle haben gewöhnlich eine prismatische Form, und ihre Zusammensetzung entspricht in solchem Falle der obigen Formel, oder es sind rhomboidale Tafeln, welche 6 MG. Wasser enthalten. Es zerfliesst leicht an der Luft und ist auch in Weingeist löslich. Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann  $\frac{2}{3}$  der Säure und es bleibt ein basisches Salz (nach *Graham*  $3 \text{CuO} + \text{N}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$ ) in Gestalt eines grünen in Wasser unlöslichen Pulvers zurück. Wird die Erhitzung über  $+ 300^{\circ}$  hinaus gesteigert, so entweicht endlich alle Säure und alles Wasser, und man gewinnt säurefreies Kupferoxyd.

### CUPRUM OXYDATO-SULFURICUM.



*Synonyme.* Sulfas cupricus c. aqua, Cuprum vitriolatum, Vitriolum de Cypro s. coeruleum. *Sulfate de Cuivre, Couperose bleue.* Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer oder cyprischer Vitriol.

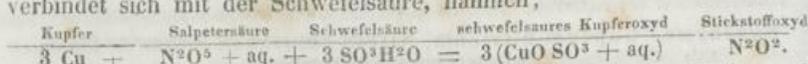
§ 267. *Bereitung. a.* Man erhitzt unter einem gutziehenden Schornstein in einem Glaskolben 4 Theile reine Kupferspäne mit einem Gemisch aus 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser so lange, bis alles in eine weisse Salzmasse verwandelt ist. Hierbei wird die Hälfte der Schwefelsäure zur Oxydation des Kupfers, die andere Hälfte zur Auflösung des Kupferoxyds verbraucht, nämlich:



Die schwefelige Säure und das Wasser entweichen. Die weisse Salzmasse ist wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd; sie wird mit Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt und zur Krystallisation verdunstet.

b. Man verdünnt  $18\frac{1}{2}$  Theile concentrirte reine Schwefelsäure mit der 3fachen Wassermenge, fügt dazu  $22\frac{1}{2}$  Theile reine Salpetersäure von 1,22 und senkt dann eine beliebige Menge Kupferstreifen (an Gewicht mindestens 12—15 Theile betragend) in die Mischung, so dass sie ein wenig aus der Mischung hervorragen. Man setzt das Ganze unter einem gut ziehenden Schornstein in mässig warmen Sand. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, giesst man die Flüssigkeit vom ungelösten Kupfer ab (das aufgelöste Kupfer wird sehr nahe 12 Theile betragen) und verdampft die Auflösung zur Krystallisation.

Bei diesem Prozesse oxydirt sich das Metall auf Kosten der Salpetersäure, welche zu Stickoxyd reducirt wird und das gebildete Oxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, nämlich;



c. Man zerreibt 16 Theile käufliches schwefelsaures Kupferoxyd zu Pulver, rührt dieses mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil reiner Salpetersäure zu einem feuchten Pulver an, erhitzt das Gemeng in einem irdenen Tiegel allmählig bis zum Glühen, nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Das Eisen bleibt als Oxyd auf dem Filter, das Zink, wenn solches nur in geringer Menge vorhanden war, wie es gewöhnlich der Fall ist, bleibt in der Mutterlauge.

§ 268. *Eigenschaften.* Das schwefelsaure Kupferoxyd schießt in rhomboidalen Krystallen von schön blauer Farbe an, welche in 100 Theilen 31,79 Kupferoxyd, 32,14 Schwefelsäure und 36,07 Wasser enthalten  $= \text{CuO SO}^3 + 5 \text{ H}^2\text{O}^*$ ; bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigt, entweicht  $\frac{2}{3}$  des Wassers, und das Salz zerfällt zu einem weissen Pulver, bei Steigerung der Temperatur bis zu  $100^\circ$  entweicht das übrige Wasser (salinisches Wasser) vollends; bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich mehr oder weniger vollständig, indem Sauerstoff und schwefelige Säure entweichen, und Kupferoxyd zurückbleibt. — Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd

\*) Eine dem gewöhnlichen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul entsprechende Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds mit 7 MG. Wasser ist noch nicht dargestellt worden, existirt aber jedenfalls, wie aus den Beobachtungen von Mitscherlich fast unzweifelhaft hervorgeht, denen zufolge, schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Nickel- und Zinkoxyd, ebenso mit schwefelsaurer Magnesia in unbestimmten Verhältnissen zusammenkrystallisirt, wenn man die gemengte Auflösung zur Krystallisation abdampft und hinstellt. Die Krystalle erhalten 5 MG. Wasser und besitzen die Form des Kupfervitriols, wenn dieser vorwaltet, waltete dagegen das fremde Salz vor, so enthalten die Krystalle 7 MG. Wasser und besitzen die Form des fremden Salzes. Ferner, lässt man eine gemengte Auflösung von Kupfervitriol und schwefelsaurem Kali oder Ammoniak krystallisiren, so bilden sich Doppelsalze, welche in Form und Zusammensetzung den ähnlichen Doppelsalzen aus schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyd u. s. w. mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniumoxyd entsprechen, nämlich  $\text{CuOSO}^3 + \text{KOSO}^3 \cdot 6 \text{ H}^2\text{O}$ ;  $\text{Cu O SO}^3 + \text{N}^2\text{H}^6 \text{ O SO}^3 + 6 \text{ H}^2\text{O}$ . Erhitzt man die wässrige Auflösung des Kalisalzes, so bildet sich doppeltschwefelsaures Kali, und ein eigenthümliches basisches Doppelsalz,  $\text{K O SO}^3 + \text{Cu O SO}^3 + \text{Cu O H}^2\text{O} + 3 \text{ H}^2\text{O}$ , scheidet sich aus (*Brunner*), durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

erfordert 2 Th. heisses und 4 Th. kaltes Wasser zur Auflösung, in Weingeist unter 0,905 ist es unlöslich, Weingeist von 0,905 löst auf 1000 Th. nur  $\frac{1}{4}$  Th. davon auf. Die wässrige Auflösung ist lasurblau gefärbt, hat einen herben widerlichen Metallgeschmack, röthet Lakmuspapier, wird durch Eiweiss gefällt und verhält sich überhaupt wie §§ 71 und 256 von den schwefelsauren Salzen und den Kupfersalzen im Allgemeinen angegeben worden.

§ 269. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den blauen Vitriol leicht an dem äusseren Ansehen. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch vollständige Auflöslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit — ein brauner flockiger Rückstand: Eisen;

b. durch vollständige Fällung beim Aufkochen der wässrigen Lösung mit Aetzkalklange im Uebermasse, so dass die abfiltrirte farblose alkalische Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ungetrübt bleibt — eine weisse Trübung: Zink.

#### CUPRUM OXYDATO-SULFURICUM AMMONIATUM.



*Synonyme* Cuprum sulfurico-ammoniatum Ph. Bor., Sulfas ammonico-cupricus s. cuprico-ammonicus s. cupricus ammoniacalis, Cuprum ammoniacale s. ammoniacum, Sulfate de Cuivre ammoniacal, Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

§ 270. *Bereitung und Eigenschaften.* Man gewinnt dieses Salz durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer in Aetzammoniakflüssigkeit durch starken Weingeist, oder, wenn man grössere, leichter zu trocknende Krystalle zu erhalten wünscht, man bringt in einer Porcellankruke im heissen Sandbade oder in einer Porcellanschaale über der Weingeistlampe ein Gemisch aus 2 Theilen fein zerriebenem schwefelsauren Kupfer,  $\frac{1}{2}$  Theil kohlsaurem Ammoniak und 3 Theile stärkstem Salmiakgeist zum Kochen, filtrirt noch siedend heiss und setzt das Filtrat an einem kühlen Orte bei Seite. Die von den Krystallen abgessene Mutterlauge wird in das Siedegefass zurückgegeben, von Neuem 1 Theil schwefelsaures Kupfer und  $\frac{1}{2}$  Theil kohlsaures Ammoniak zugesetzt, das Ganze abermals zum Sieden gebracht und filtrirt. Sollte die Flüssigkeit nicht zur Auflösung hinreichen, so muss etwas Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt werden. — Man erhält nach der ersten Methode den Kupfersalmiak als ein Haufwerk von kleinen nadel-förmigen Krystallen, nach der zweiten als mehr oder weniger grosse, deutlich ausgebildete geschobene vierseitige Säulen von schön dunkelblauer Farbe, ammoniakalischem Geruch und widerlich metallischem Geschmack; es ist in  $1\frac{1}{2}$  Theil Wasser zu einer schön lasurblauen Flüssigkeit löslich, nicht in Alkohol, enthält in 100 Theilen 32,20 Kupferoxyd, 27,92 Ammoniak, 32,58 Schwefelsäure und 7,30 Wasser =  $\text{CuO SO}^3 2 \text{N}^2\text{H}^6 + \text{H}^2\text{O}$  oder wohl richtiger  $(\text{CuON}^2\text{H}^6\text{O}) \text{SO}^3 + \text{N}^2\text{H}^6$ . — Es muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst verliert es Ammoniak, wird grün und löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser auf. — Man verordnet dieses Präparat am zweckmässigsten in einfacher wässriger Lösung mit Zusatz einiger Tropfen

ätzender oder kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, um eine Ausscheidung von Kupferoxyd zu verhindern.

§ 271. *Erkennung.* Man erkennt den ammoniakalischen Kupfervitriol leicht am äusseren Ansehen und an dem ammoniakalischen Geruch; seine gute Beschaffenheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in reinem Wasser.

### CYANOGENIUM.

NC oder Cy = 163,04.

*Synonymie.* Cyanium, Nitretum Carbonii. *Cyanogène.* Cyan. Blaustoff.

§ 272. *Bildung.* Das Cyan ist als Bestandtheil der Blausäure für die Lehre der chemischen Heilmittel wichtig, wiewohl es selbst nie unmittelbar als Heilmittel angewandt wird. Es kommt nirgends isolirt vor, wird aber in allen Fällen erzeugt, wo stickstoff- und kohlenstoffhaltige Substanzen mit Kali gemengt der Glühhitze ausgesetzt werden; ein Theil des vorhandenen Kohlenstoffes reducirt das Alkali zu Metall, welches nun im Momente seiner Entstehung beide Stoffe disponirt, sich zu Cyan unter sich und mit ihm selbst zu verbinden. Durch Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser erhält man eine Flüssigkeit, die hauptsächlich Cyankalium und kohlensaures Kali enthält, und ehemals Blutlauge (*Lixivium Sanguinis*) genannt wurde, weil getrocknetes Blut vorzugsweise das angewandte kohlen- und stickstoffhaltige Material war.

Wenn man die Blutlauge mit soviel von einer Auflösung von Eisen in Salzsäure versetzt, dass sie nicht mehr alkalisch reagirt, und darauf Salzsäure bis zur sauren Reaction zumischt: so bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück, dessen schönblaue Farbe zur Benennung des Cyans Veranlassung gegeben hat. Dieser blaue Körper ist eine Verbindung von Eisen mit Cyan (§ 291), deren Bildung durch folgende Umstände bedingt wird: Das in der Blutlauge enthaltene freie Kali schlägt aus der Eisenlösung Eisenoxydul nieder. Dieses und ein Theil des vorhandenen Cyankaliums zerlegen sich wechselseitig in Sauerstoffkalium (Kali) und Cyaneisen, welches letztere mit dem Reste des Cyankaliums in Verbindung tretend Cyaneisen-Cyankalium erzeugt; bei weiterem Zusatze von Eisenchlorür (salzsaurem Eisenoxydul) zerfällt endlich auch dieses mit letzterem in Chlorkalium und Cyaneisen. — Durch Kochen des Cyaneisens mit Quecksilberoxyd und Wasser kann man das Cyan an das Quecksilber übertragen, und Cyanquecksilber erzeugen, während der Sauerstoff, das Quecksilber verlassend, sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd vereinigt. Letzteres scheidet sich als unlöslich ab, das Cyanquecksilber bleibt in Auflösung und kann durch Verdunsten in farblosen Krystallen isolirt erhalten werden, welche beim Erhitzen in passenden Gefässen in metallisches Quecksilber und Cyan zerfallen.

§ 273. *Eigenschaften.* Das isolirte Cyan erscheint als ein farbloses Gas \*) von durchdringendem Geruch und höchst giftiger Wirkung,

\*) Wenn die Zersetzung des Cyanquecksilbers unter einem sehr hohen Drucke vor sich geht, so nimmt das Cyan eine von der obigen ganz verschiedene Form an; es wird ohne seine Zusammensetzung zu ändern, starr und feuerbeständig. Man hat diesen neuen Körper *Paracyan* genannt und *Berzelius* schlägt dafür

in 100 Theilen aus 53,66 Stickstoff und 46,34 Kohlenstoff bestehend, oder aus gleichen Volumen beider gasförmigen Elemente zu 1 Volum verdichtet, daher das spec. Gewicht  $0,84279 + 0,976 = 1,81879$ ; seinem chemischen Charakter nach gehört das Cyan zu den nichtmetallischen, sowohl säuerungsfähigen, als säurebildenden Elementen, es gleicht in dieser Hinsicht dem Chlor, Jod, Schwefel, unterscheidet sich aber wesentlich von diesen durch seine zusammengesetzte Natur. 2 Volume desselben sind 1 Volum Sauerstoff aequivalent, daher das MG.  $= 2 \text{ Cy}$  oder  $\text{Cy}^2$ , oder auch  $\text{C}^2\text{N}^2$ . Mit Sauerstoff bildet das Cyan die Cyansäure (Acidum cyanicum  $= \text{Cy}^2\text{O}$ ), mit Wasserstoff erzeugt es die Blausäure (Cyanidum hydricum s. Acidum hydrocyanicum); in ersterer ist das Cyan das gesäuerte, in letzterer das säuernde Princip. Die Verbindungen des Cyans mit Metallen (Cyaneta) werden Cyanid und Cyanür genannt, je nachdem das Metall in der Verbindung mit der grössten oder geringsten Menge Cyan verbunden ist, die es aufzunehmen vermag, und die Verbindung dem Oxyd oder dem Oxydul desselben Metalles entspricht. Einige Cyanmetalle lassen sich aus beiden Bestandtheilen unmittelbar zusammensetzen, andere werden auf die Art erzeugt, dass man Cyanwasserstoff (Blausäure) mit dem Oxyde des Metalles, welches man mit Cyan verbinden will, in gegenseitige Berührung bringt. Es findet hierbei ein Austausch der Bestandtheile statt, der Wasserstoff der Säure tritt an den Sauerstoff des Metalloxydes und bildet Wasser, während Cyan und Metall sich vereinigen. Diese Bildungsweise der Cyanmetalle hat Veranlassung gegeben, sie als blausaure Salze (cyanwasserstoffsäure Metalloxyde, Sales hydrocyanici s. borussici) zu betrachten, daher die in der chemischen Heilmittellehre noch üblichen Benennungen: blausaures Kali, blausaures Eisenkali, blausaures Quecksilber, blausaures Zink. Diese Ansicht ist aber unrichtig, indem sich von den meisten dieser sogenannten blausauren Salze mit absoluter Bestimmtheit nachweisen lässt, dass sie weder Wasserstoff noch Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, folglich auch keine blausauren Metalloxyde sein können. Die erwähnten Präparate müssen daher ihrer Zusammensetzung entsprechend heissen: Cyankalium oder Kaliumcyanid, Cyaneisenkalium oder Kaliumeisencyanür, weil das Cyaneisen in dieser Verbindung dem Eisenoxydul entspricht, endlich Cyanquecksilber oder Quecksilbercyanid, und Cyanzink oder Zinkcyanid.

§ 274. Die oben erwähnte Cyansäure, obgleich weder unmittelbar, noch mittelbar dem Heilmittelapparat angehörend, steht doch in mehreren interessanten Beziehungen zu einigen Producten des thierischen Organismus, Harnsäure und Harnstoff, welche hier nicht ganz übergangen werden dürfen.

das Symbol  $\text{Cy}^\beta$  vor, analog den von *Frankenheim* für die verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels vorgeschlagenen Bezeichnungen. — Wenn bei der unter den gewöhnlichen Verhältnissen ausgeführten Zersetzung des Cyanquecksilbers die Gasentwicklung aufhört, so findet man gewöhnlich das Quecksilber in der Wölbung oder dem Halse der Retorte metallisch angesammelt, und auf dem Boden der Retorte sollte eigentlich sich nichts befinden, aber meistens bleibt eine kohlige Masse zurück, die ebenfalls Paracyan ist.

a. Die Harnsäure (*Acidum uricum*) ist ein sehr allgemeines Secretionsproduct des Carnivoren, der Vögel und einiger Insecten; sie schlägt sich nach dem Erkalten des Urins des Menschen als gelblich oder bräunlich gefärbtes Pulver, gewöhnlich in Verbindung mit Ammoniak, nieder; die steinartigen Concretionen in den Gelenken Gichtkranker, so wie auch die steinartigen Absätze in der Harnblase des Menschen enthalten dieselbe Säure in Verbindung mit Natron oder Ammoniak. Der breiartige Urin der Schlangen und Vögel besteht ebenfalls zum grössten Theil aus harnsaurem Ammoniak, eben so auch der sogenannten Guano (die Ueberreste der verfaulten Excremente von Schwimmvögeln, welche die Oberfläche mehrerer kleinen Inseln der Südsee bedecken und als Düngmittel benutzt werden.) Die Harnsäure ist in Weingeist und Aether unlöslich, in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich, eben so auch die Verbindungen, welche sie mit den alkalischen Basen eingeht; in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali sind sie etwas löslicher, freie Säure, selbst Essigsäure, zersetzen diese Verbindungen und bewirken eine Abscheidung der Harnsäure anfänglich in Gestalt einer gallertartigen Masse, die sehr bald sich in feine glänzende Blättchen verwandelt. Die Harnsäure ist vierfach, aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, giebt daher auch in Folge dieser complicirten Zusammensetzung unter dem Einflusse kräftiger chemischer Agentien zur Entstehung der verschiedenartigen Producte Anlass, deren nähere Kenntniss wir besonders den diesen Gegenstand betreffenden, an wichtigen und merkwürdigen Ergebnissen bereits so reichen Untersuchungen der Herren *Liebig* und *Wöhler* verdanken. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen, liefert die Harnsäure kohlensaures und cyansaures Kali und Cyankalium im Rückstande; mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht, zerfällt sie in Kohlensäure, Harnstoff und Allantoïn, welches letztere Product als Bestandtheil der allantoinischen Flüssigkeit der Kuh ebenfalls den unmittelbaren Erzeugnissen des thierischen Organismus angehört. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von Stickgas und Kohlensäuregas aufgelöst, die Auflösung enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff, Parabansäure, Ammoniak, und wird abgedampft und mit Ammoniak übersättigt purpurroth. Man benutzt diese letztere charakteristische Erscheinung als Erkennungsmittel der Gegenwart der Harnsäure in thierischen Concretionen, und verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen: Eine kleine Menge, z. B.  $\frac{1}{10}$  Gran von dem Stoffe, der untersucht werden soll, wird auf einen kleinen Glasstreifen oder auf Platinblech gelegt, und ein Tropfen Salpetersäure darauf geträufelt, worauf die Stelle über der Lampenflamme erwärmt wird. Die Harnsäure löst sich mit Brausen auf, worauf der Tropfen bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet wird, so dass er nicht verbrennt, und einige Augenblicke der Hitze ausgesetzt bleibt, wodurch er schön roth wird. Ist der Gehalt von Harnsäure in der Probe gering, so wird die Probe manchmal in der Wärme schwarz, ohne roth zu werden. Dann muss die Probe noch einmal gemacht werden, und sobald die Lösung in Salpetersäure beinahe trocken ist, wird sie aus dem Feuer genommen und hingestellt, um bei der Abkühlung vollkommen einzutrocknen, worauf das Glas umgekehrt über ein wenig erhitzten kaustischen Ammoniaks gehalten wird: sobald die ammoniakalischen Dämpfe den eingetrockneten Tropfen erreichen, wird dieser schön roth. Dasselbe zeigt sich auch, jedoch minder schön, wenn der getrocknete Fleck mit etwas schwachem Ammoniak erweicht wird. — Der trockenen Destillation unterworfen, liefert die Harnsäure: Harnstoff, Cyansäure, Cyanürsäure, Blausäure, kohlensaures Ammoniak, und im Rückstande eine, an Stickstoff reiche, braune köhlige Materie.

b. Der Harnstoff, Urea, welcher, wie eben erwähnt, unter den Entmischungsproducten der Harnsäure auftritt, findet sich fertig gebildet im Harn der Thiere und Menschen, und macht seinen wesentlichen Bestandtheil aus; nach den Untersuchungen von *Cap* und *Henry* soll er sich im Harn der Carnivoren mit Milchsäure, im Harn der Herbivoren mit Hippursäure (§ 12), und bei den Vögeln und Reptilien mit Harnsäure verbunden, vorfinden. Auch im Blute, im Schweiße, in hydropischen Flüssigkeiten wird er vorgefunden; jedoch nur bei verminderter Harnabsonderung in Folge von Nierendegeneration. Im isolirten Zustande bildet er farblose, prismatische Krystalle von kühlendem Geschmack, aber ohne Geruch, seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen  $N^2C^2H^4O^2$ ; er ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, die wässrige Lösung ist neutral, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen reizend bitterlichen Geschmack, wird in verdünntem Zustande sowohl durch Kochen, als auch bei längerem Aufbewahren unter Vermittelung von 4 MG. Wasserbestandtheilen allmählig in 2 MG. kohlen-saures Ammoniumoxyd zerlegt, nämlich  $N^2C^2H^4O^2 + 4 H^2O = 2(N^2H^4O, CO^2)$ . Diess ist die Ursache, warum der Harn sowohl beim Kochen, als auch durch Fäul-niss so viel kohlen-saures Ammoniak erzeugt, dass man daraus eine fabrikmässige Bereitung von Salmiak gegründet hat. Eine ähnliche Zerlegung findet statt beim Schmelzen mit Aetzkalkalien, und bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure. Salpeterige Säure zerlegt den Harnstoff augenblicklich in Stickgas und Kohlen-säuregas, dagegen verbindet er sich mit der Salpetersäure ohne alle Zersetzung zu einem salzartigen krystallisirenden Körper, welcher sogar durch Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird. Eine ähnliche Verbindung geht der Harnstoff mit der Kleesäure ein. Bis  $+120^\circ$  erhitzt, schmilzt der Harnstoff ohne Zersetzung zu erweichen, weiter erhitzt zerfällt er in Ammoniak und Cyanursäure, dieselbe Säure, welche sich auch bei der trockenen Destillation der Harnsäure bildet, früher Brenzharnsäure genannt wurde, und deren Elemente in so inniger Vereinigung sich befinden, dass sie in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure aufgelöst werden kann, ohne Veränderung zu erleiden. Wird die Erhitzung im Destilla-tionsapparat noch weiter getrieben, so verwandelt sich die Cyanursäure, welche an und für sich ein weisses Pulver darstellt, ohne Aenderung der Zusammen-setzung in eine klare flüchtige Flüssigkeit, und sammelt sich als solche in der Vorlage, wenn man diese unter  $0^\circ$  erkaltet erhält. Diese Flüssigkeit ist, wie die berühmten Entdecker dieser merkwürdigen Vorgänge kennen gelehrt haben, Cya-n-säurehydrat ( $Cy^2O + H^2O$ ), ausserordentlich verschieden in seinen physischen und chemischen Eigenschaften von der Cyanursäure, woraus es entstanden. Ueber  $0^\circ$  erwärmt, verwandelt sich nämlich das Cyansäurehydrat plötzlich unter explo-sionartigem Aufkochen in eine weisse, feste, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche Masse, abermals, ohne dass etwas weder weggeht noch Zutritt. Diese Masse ist ein ganz indifferenten Körper ohne alle saure und basische Ei-genschaften; sie ist früher unlösliche Cyanursäure, später Cyamelid ge-nannt worden. So wie der Harnstoff in Cyansäure, Wasser und Ammoniak zer-legt werden kann, eben so kann er auch daraus zusammengesetzt werden. Be-handelt man cyansaures Silberoxyd mit Salmiaklösung, so entsteht Chlorsilber, und die Flüssigkeit enthält cyansaures Ammoniumoxyd gelöst, wie sich aus dem Verhalten derselben zu Reagentien unzweifelhaft ergibt. Lässt man sie aber ver-dunsten, so erhält man nicht dieses Salz, sondern krystallisirten Harnstoff; Harn-stoff und cyansaures Ammoniumoxyd bieten demnach eins der merkwürdigsten und schlagendsten Beispiele von Metamerie, d. h. von gleichartiger procentischer

Zusammensetzung, verbunden mit möglicher Umwandelbarkeit der einen isomeren Verbindung in die andere.

Man hat den Harnstoff neuerdings als ein harntreibendes Mittel empfohlen und verordnet. Um ihn darzustellen, wird der Harn bei sehr gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet, und erkaltet mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen seines Gewichts Salpetersäure von 1,42, aus welcher man durch Kochen alle salpeterige Säure sorgfältig entfernt hat, vermischt. Man kühlt das Gemenge ab und findet es nach einiger Zeit in einem dicken Brei von schuppigen Krystallen verwandelt, welche man auf einen Filter bringt, mit kaltem Wasser anwäscht und auspresst. Der salpetersaure Harnstoff wird nun in siedendem Wasser gelöst, dazu so lange mit Wasser abgeriebenen kohlen-sauren Baryt zugesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist, endlich das Ganze im Wasserbade zur Trockene verdunstet. Das trockene Gemenge wird kalt mit Weingeist von 80 Proc. digerirt, die Flüssigkeit filtrirt und durch Concentration der Harnstoff daraus krystallinisch abgeschieden. Sollte derselbe auch nicht vollkommen farblos erscheinen, so kann man ihn durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen reinigen.

Leichter als diese eben mitgetheilte Gewinnungsweise des natürlichen Harnstoffs ist die Gewinnung desselben auf künstlichem Wege, wozu *Liebig* eine sehr zweckmässige Vorschrift gegeben, die wir hier mittheilen wollen:

28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. Braunstein, beide aufs feinste gepulvert, gemengt und das Gemenge auf einem Eisenbleche (nicht in einem Tiegel) über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wobei es sich entzündet und allmählig verglimmt. Durch häufiges Umrühren hindert man das Zusammenbacken, und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt und diese Flüssigkeit mit  $20\frac{1}{2}$  Theilen trockenem schwefelsauren Ammoniak vermischt. Es ist zweckmässig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Gemisch erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Lösung zu mischen. Es entsteht gewöhnlich sogleich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, von dem man die Flüssigkeit durch Abgiessen trennt, sie wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Orte, mit der Vorsicht, das Sieden zu vermeiden, abgedampft, wo sich fortwährend Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von dem man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgiesst. Die letztere wird nun ganz zur Trockene gebracht, und mit kochendem Weingeist von 80 — 90 pCt. behandelt, welcher den Harnstoff löst, der beim Verdunsten und Erkalten auskrystallisirt, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von 1 Pfunde Blutlaugensalz, nahe an 4 Unzen vollkommen farblosen und schön krystallisirten Harnstoff. — Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leicht lösliches cyansaures Kali, was sich im kalten Wasser ohne Zersetzung löst; das Erwärmen mit Wasser muss vermieden werden, indem es in diesem Falle bekanntlich in Ammoniak und doppelt-kohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, welches sich bei gelindem Erwärmen in Harnstoff verwandelt.

Es ereignet sich zuweilen, dass die Lösung des Harnstoffs gelb gefärbt ist von Eisencyanidammonium oder -Kalium, das sich in Weingeist auflöst und die Krystalle des Harnstoffs gelb färbt; man scheidet es leicht davon durch Zusatz von

etwas Eisenvitriollösung; nach der Trennung des gebildeten Berlinerblau's, setzt man der Flüssigkeit kohlen-saures Ammoniak zu, wodurch das überschüssig zugesetzte Eisensalz zerlegt und die Flüssigkeit farblos wird,

c. Die Cyansäure, Acidum cyanicum, welche im Vorhergehenden als Entmischungsprodukt der Harnsäure und des Harnstoffs erwähnt worden ist, bildet sich ausserdem, wenn Cyangas über glühendes kohlen-saures Kali geleitet wird: es wird die Kohlensäure ausgetrieben und man erhält endlich ein trockenes Gemenge aus Cyankalium und cyansaurem Kali, woraus sich nachher durch kochenden Alkohol die letztere Verbindung ausziehen und krystallisirt erkalten lässt. Versucht man aber die Cyansäure aus dieser oder irgend einer andern salzartigen Verbindung durch eine stärkere Säure auszuschneiden, so zerfällt sie alsbald unter Mitwirkung von 4 MG. Wasserbestandtheilen in doppelt-kohlen-saures Ammoniumoxyd, nämlich  $N^2C^2O + 4H^2O = N^2H^8O + 2CO^2$ . Ihre eben so geringe Beständigkeit im höchst concentrirten Zustande ist schon im Vorhergehenden erwähnt worden. Das cyansaure Silberoxyd, welches durch Fällung eines aufgelösten Silber-salzes mittelst cyansauren Kali's gewonnen wird, und an und für sich in Wasser unlöslich ist, steht in einer merkwürdigen Beziehung zum sogenannten *Brugnatelli'schen* Knallsilber (S. 185 Anm.). Beide in ihren Eigenschaften so unähnliche Körper besitzen nämlich ganz genau dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung, und werden auch gewöhnlich durch dieselbe Formel dargestellt, nämlich  $AgO + N^2C^2O$ . Indess ist es doch höchst wahrscheinlich, dass im Knallsilber das Silber nicht als Oxyd, sondern als Metall enthalten, dass aller Sauerstoff mit den übrigen nicht metallischen Elementen zu einem ternären Oxygenoid verbunden sind, und dem Knallsilber also die Formel  $Ag + N^2C^2O^2$  und die Benennung Oxycyan-silber zukomme. *Liebig* betrachtet neuerdings die Knallsäure als eine zweibasische Säure, das Knallsilber also als entsprechend der Formel  $Cy^4O^2 + 2AgO$  zusammengesetzt, während das cyansaure Silberoxyd  $Cy^2O + AgO$  wäre.

#### DATURIUM.

*Synonyme.* Daturium, Stramonium. *Daturine* ou *Stramonine*.  
Daturin, Stramonin.

§ 275 *Bereitung und Eigenschaften.* Das Daturin ist ein in *Datura Stramonium*, besonders in den Saamen, enthaltenes organisches Alkali. Am leichtesten wird es aus den Saamen erhalten, indem man diese einer ganz ähnlichen Behandlung mit Alkohol unterwirft, wie für das *Aconitin* (S. 80) angegeben worden ist. Nach Abdestillation des Alkohols schwimmt auf der Flüssigkeit ein Oel, welches man abnimmt, worauf man sie mit kohlen-saurem Kali in Ueberschuss versetzt, welches das Daturin in Flocken ausscheidet, die man zwischen Löschpapier presst, indem man dieses so oft wechselt als sich darin noch Flüssigkeit einsaugt. Nach dem Pressen wird es getrocknet, entweder in wasserfreiem Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, filtrirt, mit einem gleichen Gewicht Alkohols vermischt und mit Thierkohle behandelt, bis die Flüssigkeit farblos geworden. Hierauf wird der Alkohol wieder verdunstet, und aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Daturin durch überschüssig zuzusetzendes kohlen-saures Kali das Daturin ausgeschieden, Der Nie-