

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

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

Zweite Abtheilung.

Von den Dryden der metallischen Stoffe.

1) Basische Oxide.

Kalium oxydatum.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

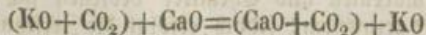
Das kohlen saure Kali wird schon in der Kälte durch Aetzkali zerlegt und manche Pharmaceuten und Chemiker bedienen sich dieses Verhaltens, um die Aetzlauge darzustellen; jedoch erfolgt die Zerlegung weit langsamer, die Mischung muß öfters umgeschüttelt werden, der sich bildende kohlen saure Kalk bleibt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

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

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

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

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



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

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

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

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

Nach Lünnermann hingegen stellt sich folgende Tabelle heraus:

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

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

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

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

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

Als kalihaltige Mittel sind hier noch anzuführen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

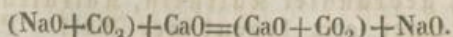
N a t r u m h y d r a t u m .

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

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

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

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



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

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

Eine genauere Tabelle ist von Lünnermann angegeben worden:

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

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

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

Calcia.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

B a r i a.

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

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

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

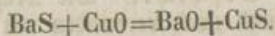
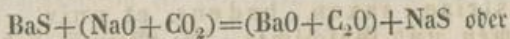
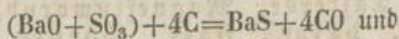
vollkommen oxydirtem Kupferhammerschlag — vermischet bis sie ganz wasserhell geworden ist und eine Probe derselben Bleisalze nicht mehr farbig niederschlägt. Man filtrirt die Flüssigkeit nochmals, läßt sie erkalten und entfernt das sich hierbei etwa ausscheidende Barythydrat, welches zwischen Saugpapier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

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

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

Erklärung. Der Schwerspath ist eine Verbindung aus gleichen

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



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

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

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

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

M a g n e s i a .

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

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

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

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

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

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

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

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

Alumina.

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

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

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

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

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

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

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

Ferrum oxydulatum.

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

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

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

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

des ersteren und $15\frac{1}{2}$ Theil des letzteren an) aufs Innigste vermengt; das Ganze wird in einem hessischen Tiegel fest eingestampft, hier mit einem gut passenden, unmittelbar auf dem Gemenge ruhenden Deckel bedeckt, der Tiegel ausserdem noch mit einem durch Lehm lufdicht verschlossenem Ziegelstück belegt und in einem gut ziehenden Windofen bei nach und nach verstärktem Feuer $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang lebhaft roth oder schwach weiss geglüht; man nimmt dann den Tiegel heraus, umschüttet ihn, um den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes auf das heiße Präparat zu verhindern, augenblicklich mit Kohlenpulver, läßt ihn hier erkalten und zerreibt dann den Inhalt desselben in einem Mörser von Eisen, Porphyr oder Calcedon zum feinsten Pulver, welches noch gebeutelt und in lufdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Nach dieser Methode, welche in keiner der angegebenen Pharmacopöen aufgenommen worden ist, wird bei Befolgung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln und bei Verwendung bestimmter Gewichtsverhältnisse ein gleichmäßiges Präparat erhalten. Das zweite von Bucholz angegebene Verfahren, welches ebenfalls durch keine der angegebenen Pharmacopöen sanctionirt worden ist, beruht auf die in der Wärme größeren Affinität des im Wasser enthaltenen Sauerstoffes zum Eisen, worüber man S. 8 und 9 und die Erklärung S. 10 dieses Bandes nachsehen kann. — Das Wöhler'sche, von der Pharm. badens. angenommene Verfahren zur Darstellung des Eisenmohrs besteht darin, daß man zwei gleiche Mengen oxydfreien Eisenvitriol abwägt, die eine Quantität in der 3—12fachen Gewichtsmenge durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst und in der Siedhitze so lange mit Salpetersäure in kleinen Antheilen vermischt, als noch salpetrige Säure entwickelt wird, und bis die Flüssigkeit eine rein gelbbraune Farbe hat; die andere Gewichtsmenge Eisenvitriol wird in möglichst luftfreiem Wasser aufgelöst, die Lösung mit der ersten vermischt und das Gemische noch heiß, und wo möglich, sogleich mit einem Ueberschuß von Ammoniak vermischt, worauf der gebildete braunschwarze Niederschlag noch einige Minuten mit der Flüssigkeit gekocht, dann abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. — Nach Preuß soll man 5 Theile Eisenoryd und 4 Theile feingepulvertes reines Eisen mit der 2—3fachen Gewichtsmenge Wasser so lange bei einer bis zum Sieden der Flüssigkeit gesteigerten Temperatur digeriren, bis der Inhalt der Flasche schwarz geworden und die Flüssigkeit sich klar von dem Niederschlag abscheidet, worauf man den gebildeten Eisenmohr von dem überschüssigen Eisen abschlämmt, auf einem Filter sammelt, das Wasser davon ablaufen läßt und in erhitzter Luft trocknet.

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

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

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

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

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

Ferrum oxydatum.

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

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

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

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

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

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

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

Ferrum oxydatum hydratum.

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

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

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

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

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

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

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

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

Zincum oxydatum.

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

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Das Zinkoryd findet sich im Mineralreich mit mehreren Säuren und bildet sich beim Verdampfen des Zinkes an der atmosphärischen Luft durch Verbrennung, auf welche Weise zuerst Hallot 1735 ein genaues Verfahren zu seiner Darstellung gab; Crell lehrte es 1776 auf nassem Wege darstellen und J. W. Döbereiner, Thomson, Proust, Gay-Lussac und Berzelius wiesen seine chemische Zusammensetzung nach. Die Methoden seiner Darstellung, besonders der auf nassem Weg, sind von verschiedenen Chemikern und Pharmaceuten verbessert worden, wie von Bucholz, Herrmann, Karsten, Wackenroder, Buchner, Dulk u. s. w.

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

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

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

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

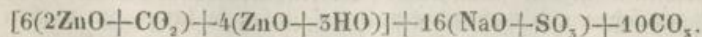
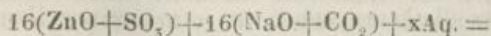
2) *Zincum oxydatum via humida paratum, Magisterium Zinci;* Auf nassem Wege bereitetes Zinkoryd, gefällttes Zinkoryd; Pharm. boruss., hannov., saxon., badens. et univ.

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

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

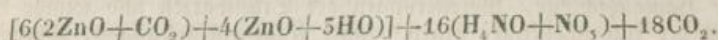
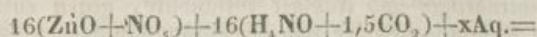
vitriollösung zusetzen, bis alle alkalische Reaction verschwunden ist. Der Niederschlag läßt sich dann wegen seiner pulverigen Beschaffenheit auch weit leichter auswaschen, als der auf andere Weise erhaltene, welcher oft auf gewöhnliche Weise gar nicht ausgewaschen werden kann, sondern zu verschiedenen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

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



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

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



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

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

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

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

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

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

Stibium oxydatum.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Plumbum oxydatum.

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

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

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

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

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

Hydrargyrum oxydulatum.

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

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

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

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

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

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

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

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

Hydrargyrum oxydatum.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Quecksilberhaltige Heilmittel sind:

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

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

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

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

Aurum oxydatum.

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

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

mit mehrere Stunden lang bis zum Sieden erhitzt, worauf man den Niederschlag von der Flüssigkeit trennt, einige Male auswäscht und ihn an einem dunklen Orte mit 200 Theilen Salpetersäure von 1,18 specifischem Gewicht etwa eine Stunde lang digerirt; endlich vermischt man das Ganze mit vielem Wasser, bringt Alles auf ein Filter und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, welcher nachher zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt und dann auf einem Ubrglase an einem dunklen, mäßig warmen, gegen den Zutritt ammoniakalischer und brennbarer Dämpfe geschützten Orte getrocknet wird. Das erhaltene Goldoryd ist ein Hydrat und muß in einem dunklen Glase aufbewahrt werden. — Seine Bildung wird dadurch erklärt, daß das Magnium der Magnesia das Chlor des Goldchlorides anzieht, das frei werdende Gold und der Sauerstoff sich aber unter einander und zugleich mit Wasser verbinden, was durch die Formel $AuCl + 3MgO + HO = 3MgCl + (AuO_2 + HO)$ ausgedrückt wird. Das Dryd löst sich nicht in Salpetersäure und kann dadurch von der überschüssigen Magnesia getrennt werden; es wird jedoch leicht am Licht zerlegt und zieht sehr begierig Ammoniak an, Knallgold bildend, weshalb es unter obigen Vorsichtsmaßregeln getrocknet und aufbewahrt werden muß. Es stellt als Hydrat eine kastanienbraune, im Bruch glasige Masse dar, welche sich nicht in Wasser und den Sauerstoffsäuren, aber in den Wasserstoffsäuren löst. Bei seiner Prüfung hat man darauf zu sehen, daß es sich vollständig in Salzsäure löst, ohne metallisches Gold oder Chlorüber zu hinterlassen, daß es in der Wärme ohne Verpuffung in metallisches Gold und Sauerstoffgas zerfällt, und daß es an Salpetersäure nichts angibt. Es wird in neuerer Zeit, mit Stärkmehl oder Zucker vermengt, gegen venerische Krankheiten angewendet.

2) Saure Dryde.

Acidum stibicum.

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

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

Acidum arsenicosum.

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

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

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

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

Nimm 8 Loth feingepulverten Arsenik,

7 " feines Weizenmehl,

1 " feinste Kohle oder Kienruß,

1 Gran Bisam mit Weingeist abgerieben.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ermittelung des Arsens bei stattgefundenen Vergiftungen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

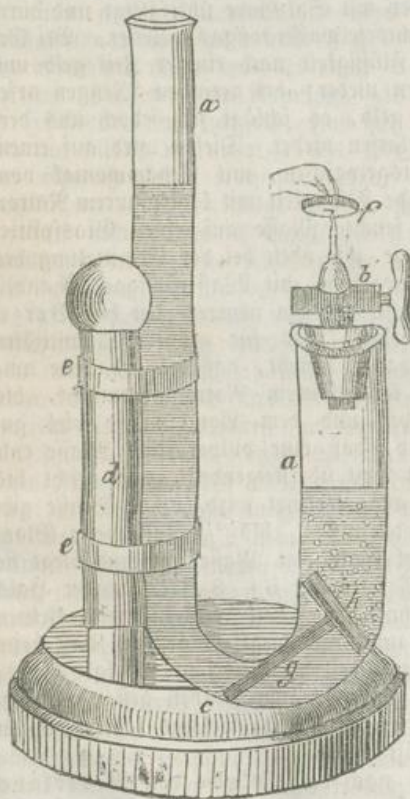
allmählig über Kohlen bis zum Glühen, wobei sich das Arsen, wenn es überhaupt vorhanden war, in der Wölbung der Retorte oder in dem hinteren Theile des Halses derselben als metallischer Anflug darstellt. Man schneidet dann den Theil der Röhre oder Retorte ab und prüft den metallischen Anflug in früher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

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

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

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

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



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

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

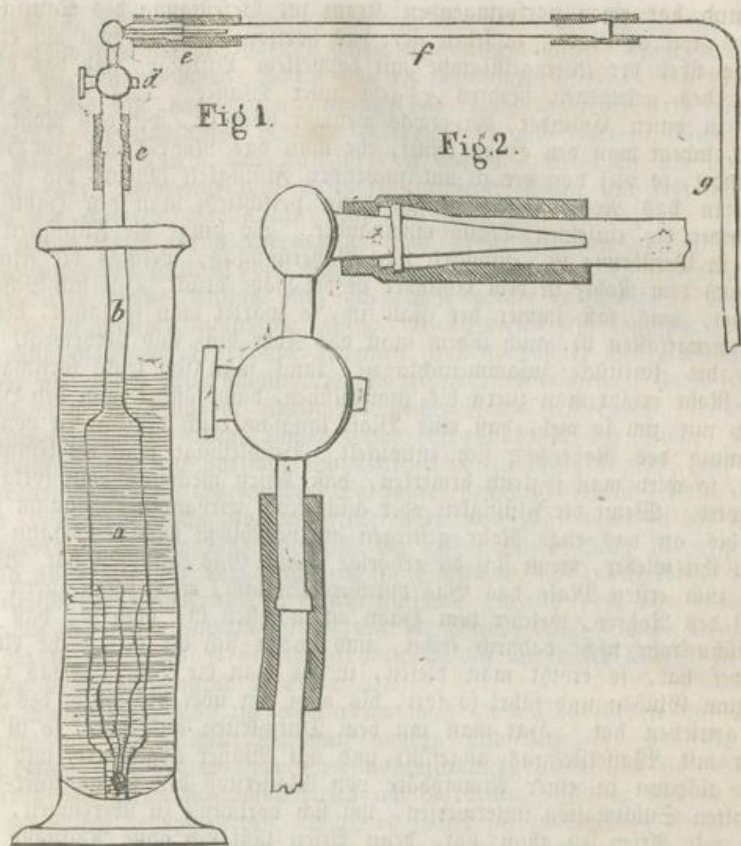
Das bedeutende Schäumen schleimiger und eiweißhaltiger Flüssigkeiten läßt zwar bei diesem Versuche immer nach einiger Zeit nach, kann aber auch dadurch möglichst verhindert werden, daß man die Röhre an den inneren Wänden einölt oder die Oberfläche der Flüssigkeit in dem kürzeren Schenkel mit einigen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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

5) Nach Duflos und Hirsch wird die in Untersuchung genommene

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Indifferente Oxide.

Manganum hyperoxydatum.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Plumbum hyperoxydulatum.

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

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

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

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

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

Dritter Abschnitt.

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

Ammoniacum.

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