

Zehnter Abschnitt

Von den officinellen Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit basischen Körpern. Sauerstoffsalze.

Erste Abtheilung.

Von den Sauerstoffsalzen mit metallischer Basis.

A. Kalisalze.

Kali nitricum.

Nitras kalicus s. Kalii s. Potassae s. Lixivae, Nitrum, Sal Nitri s. Petrae; Salpetersaures Kali, Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, Saliter, Salniter. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex medic. hamb.

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Das, was in den Schriften der alten Griechen und Römer unter dem Namen Nitrum erwähnt wird, war kohlen-saures Natron; erst in den Schriften Geber's findet sich Salpeter, in der lateinischen Uebersetzung Sal pitrae genannt; Roger Bacon führt an, daß durch dieses mit Kohle und Schwefel der Donner nachgeahmt werden könne, Rayn und Lull nenn ihn Sal Nitri und erst am Ende des 16ten Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Nitrum gebräuchlich. Agricola hat zuerst eine ausführliche Beschreibung des Salpetersiedens gegeben, Lemery seine Zusammensetzung ermittelt und Wenzel, genauer aber noch Thomson, Wollaston und Longchamp diese bestimmt. — Der Salpeter findet sich fertig gebildet, aber immer mit anderen salpetersauren Salzen und namentlich mit salpetersaurer Kalkerde und Magnesia, die meist die Hauptmasse der löslichen Bestandtheile ausmachen, vermischt in Ostindien, auf Ceylon, in Persien, Aegypten, Spanien und Ungarn, wo oft die Erdoberfläche in großer Ausdehnung, aber in geringer Tiefe damit geschwängert ist und auf die unten angegebene Weise auf Salpeter benutzt wird. — Das salpetersaure Kali bildet sich immer, wenn Salpetersäure mit Kali oder Kalisalzen in Verührung kommt, deren Säure eine geringere Verwandtschaft zum Kali hat; über die Bildung im Großen in den natürlichen Salpeter-niederlagen und künstlich in den sog. Salpeterplantagen vergl. Erklärung.

Gewinnung. In solchen Gegenden, wo die Erdoberfläche in größerer Ausdehnung mit Salpeter und anderen salpetersauren Salzen geschwängert ist, wie namentlich in Bengalen auf der Ostseite des Ganges, wo so viel Salpeter gewonnen wird, daß er fast ganz den Bedarf von Europa befriedigt, wird die obere Schicht der Erde nach der Regenzeit, Ende Oktober und Anfang November, besonders von solchen Stellen gesammelt, wo die Hütten der Bewohner gestanden oder Thiere sich aufgehalten haben, mit Wasser ausgezogen und die Lauge verdunstet; auf ähnliche Weise wird in anderen Ländern, wo sich Salpeter vorfindet, verfahren.

Der Salpeterbildungsproceß wird auch künstlich zur Gewinnung des Salpeters eingeleitet, indem man aus guter Dammerde, vermoderten kalkreichen oder salpeterhaltigen Pflanzen (Wermuth, Erdrauch, Disteln), Dünger, thierischen Abfällen, Stroh und ausgelaugter Asche oder Salpetererde, Kalkschutt oder anderen lockeren kalkhaltigen Substanzen (Mergel, Kreide) Wände oder Haufen bildet, welche durch Befuchten mit Harn feucht erhalten und von Zeit zu Zeit umgestochen, gegen Regen aber durch leichte Dächer geschützt werden. Nach mehreren Jahren wird die so gebildete Salpetererde ausgelaugt, die Lauge eingedampft, bei einer gewissen Concentration mit einer Auflösung von Pottasche vermischt oder durch Holzasche filtrirt, die helle Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen, weiter eingekocht und bei einer gewissen Concentration, nach Abcheidung der fremdartigen Salze, der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle, Salpeter vom ersten Anschuß oder roher Salpeter genannt, werden in der kleinsten Menge heißem Wasser gelöst, wobei der größte Theil des Kochsalzes ungelöst bleibt, die Lösung während des Erkaltes fortwährend umgerührt und der sich hierbei ausscheidende klein krystallinische Salpeter, das sog. Salpetermehl, mit einer reinen concentrirten Salpeterlösung gewaschen, worauf man es entweder trocknet, bis zum Schmelzen erhitzt und in eiserne Formen ausgießt oder in der hinreichenden Menge heißem Wasser auflöst und der Krystallisation überläßt, durch welche Operation der geläuterte oder raffinirte Salpeter, Nitrum purum solum s. crystallisatum, des Handels erhalten wird. — In solchen Gegenden, wo die Pottasche wohlfeil und das kohlen-saure Natron theuer ist, wird auch das natürliche salpeter-saure Natron, der sog. Chilisalpeter, mit einer concentrirten Pottaschenlösung verfest und ganz neuerdings ist von Reibstein vorgeschlagen worden, bei dem Auswaschen der Seife, statt des Kochsalzes, ebenfalls Chilisalpeter anzuwenden, wo man aus der Unterlauge durch Verdunsten und Krystallisiren Salpeter erhält. — Die reichste Quelle an salpetersauren Salzen sind die Schafställe, deren Boden aus einer kalkhaltigen Erde besteht und von Zeit zu Zeit auf die angegebene Weise ausgelaugt und versotten wird.

Reinigung. Der im Handel vorkommende raffinirte Salpeter ist gewöhnlich nicht vollkommen rein, weshalb die angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der östreichischen und badischen, eine weitere Reinigung desselben vorschreiben. Die gewöhnliche, von der Pharm. Hass., horuss., slesv. hols., hannov. und saxon. aufgenommene Methode der Salpeterreinigung besteht darin, daß man eine beliebige Menge Salpeter in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser löst, eine Probe der Lösung mit etwas kohlen-saurem Kali vermischt und, wenn hierdurch eine Trübung eintritt, so viel von letzterem zu der ganzen Lösung setzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht oder die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, worauf man sie filtrirt und in einer Porcellanschale der Abkühlung und Krystallisation überläßt; die gebildeten Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser abgespült und nach dem Trocknen auf Fließpapier als gereinigter Salpeter, Nitrum s. Kali nitricum depuratum, aufbewahrt. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge und des Spülwassers und Abkühlen erhält man noch weitere Krystallisationen von Salpeter, der aber nicht zum medicinischen Gebrauch, sondern zu technischen Zwecken, z. B. zur Verfertigung von Weißfeuermassen, zum Einsalzen des Fleisches u. s. w. verwendet oder durch Umkrystallisation gereinigt wird.

Ein zweckmäßigeres, von der Pharm. bavar. und dem Codex hamburg. aufgenommenes Verfahren der Salpeterreinigung ist folgendes: man löst

eine beliebige Menge Salpeter in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser auf, filtrirt die Lösung kochend heiß, rührt sie bis zum Erfalten (was durch Einstellen des Gefäßes in einen Kessel mit kaltem Wasser beschleunigt wird) fortwährend um und wäscht das von der Mutterlauge getrennte Salpetermehl mit $\frac{1}{10}$ reinem destillirtem Wasser, noch besser aber mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter ab, preßt den Rückstand aus und trocknet ihn; die Mutterlauge und das Spülwasser geben beim Verdunsten und Krystallisiren unreinen Salpeter, während das Mehl Gemisch rein ist.

Ist der Salpeter des Handels reich an Chloriden (Chlorkalium und Chlornatrium insbesondere), so ist es nach Grote sehr zweckmäßig, ihn mit etwas concentrirter Salpetersäure (ohngefähr $\frac{1}{16}$) zu besudeln und in einer Porcellanschale unter Umrühren bis zur Trockne zu erhitzen, worauf man den Rückstand wie angegeben weiter reinigt. — Die früher gebräuchliche Reinigung des Salpeter von den genannten Chloriden besteht darin, daß man den umkrystallisirten Salpeter in Wasser auflöst, die Lösung so lange mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, das überschüssig zugesetzte Silber Salz durch die nöthige Menge kohlensaures Kali ausscheidet und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

Erklärung. Die Art und Weise, wie sich die salpetersauren Salze in den natürlichen oder künstlichen Salpeteranlagen bilden, ist noch nicht mit aller Sicherheit entschieden; entweder verbindet sich der Stickstoff der organischen Substanzen, wegen dem Bestreben der in der Salpetererde enthaltenen Basen zu Säuren, unmittelbar mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Salpetersäure oder das durch die Fäulniß der thierischen Substanzen sich bildende Ammoniak wird durch die Gegenwart der Basen bestimmt, mit dem Sauerstoff der Luft Salpetersäure und Wasser zu bilden. Eine unmittelbare Verbindung der Bestandtheile der atmosphärischen Luft, bei Gegenwart von Basen, zu Salpetersäure, welche Ansicht von manchen Chemikern zur Erklärung des Salpeterbildungsprocesses aufgestellt und die Gegenwart thierischer Stoffe nur als Nebensache betrachtet worden ist, scheint nach den Versuchen Kuhlmann's nicht wahrscheinlich zu sein.

Die Salpetererde enthält neben kohlensaurem Kali auch kohlensaure Kalk- und Talkerde, welche durch die entstehende Salpetersäure in salpetersaure Salze verwandelt werden. Diese sind sämmtlich leicht löslich und gehen daher bei der Behandlung mit Wasser in die Lauge über; zugleich werden aber auch andere extractive Theile und Chloride gelöst. Durch den Gehalt der Pottasche an kohlensaurem und schwefelsaurem Kali werden die salpetersaure Kalkerde und Magnesia in kohlensaure Kalkerde und Magnesia und in schwefelsauren Kalk verwandelt, welche sich als unlöslich abscheiden und in der Ruhe absetzen. Durch weiteres Verdunsten scheidet sich das Kochsalz und Chlorkalium ab, da sie bei weitem weniger in heißem Wasser löslich sind, als der Salpeter; jedoch bleibt ein Theil derselben gelöst und geht bei der Entstehung der Krystalle in die Zwischenräume desselben ein; wird hingegen die Krystallisation durch Umrühren gestört, so bilden sich nur sehr feine Spießchen, welche im Innern keine fremden Salze einschließen und von den anhängenden durch Waschen mit Wasser befreit werden. Der Zusatz von kohlensaurem Kali zur Salpeterlösung bezweckt die Zerlegung der etwa noch vorhandenen salpetersauren Erdsalze und ihre Umwandlung in unlösliche kohlensaure Salze. Salpetersaures Silberoxyd wird durch alle löslichen Chlormetalle zerlegt; es bildet sich unlösliches

Chlor Silber und salpetersaures Kali oder Natron, welches letzteres viel schwieriger krystallisirt.

Eigenschaften. Der Salpeter krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, langen, gestreiften, unregelmäßigen, sechsseitigen Säulen oder, aus größeren Massen anschießend, in großen sechsseitigen Prismen mit zwei breiteren Flächen und mit flächiger Zuspitzung, schließt longitudinale Höhlungen ein, in denen sich Mutterlauge befindet, weshalb er immer beim Zerreiben ein feuchtes Pulver giebt; er ist luftbeständig, schmilzt schon unter der Glühbize zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer grobstrahlig krystallinischen Masse von ohngefähr 2,0 spec. Gewicht erstarrt, wird in noch stärkerer Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas, später auch von Stickstoffgas zersezt und hinterläßt salpetrigsaures, Stickstoffoxyd-Kali oder reines Kali. Der Salpeter reagirt weder sauer noch basisch, ist ohne Geruch, hat einen stechend salzigen, bitterlich kühlenden Geschmack und ist leicht in Wasser löslich, wobei viel Wärme gebunden d. h. Temperaturerniedrigung bewirkt wird; nach Lavoisier lösen 100 Theile Wasser bei 0° C. 13,3, bei 18° C. 29, bei 45° C. 74,6 und bei 97° C. 236 Theile Salpeter auf, und nach Lepage enthält eine siedend gesättigte Lösung auf 100 Theile Wasser 335 Theile Salpeter und ihr Siedepunkt liegt bei 116° C.; enthält der Salpeter etwas Kochsalz beigemischt, so löst er sich in der Wärme noch in größerer Menge im Wasser, weil ein Theil desselben in das weit löslichere salpetersaure Natron und in Chlorkalium verwandelt wird; in wasserfreiem Weingeist ist er gar nicht und in verdünntem nur wenig löslich. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft er lebhaft und wird dabei gänzlich zersezt, indem kohlen saures Kali entsteht und Stickstoffgas entwickelt wird. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + NO_2$ ausgedrückt.

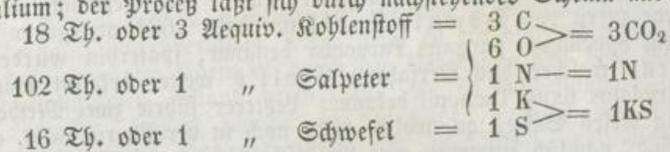
Prüfung. Die wässerige Lösung des reinen Salpeters darf nicht durch kohlen saures Kali (Kalk- und Magnesiasalze), durch Chlorbarium (Schwefelsaure Salze) und salpetersaures Silberoxyd (Chlorkalium oder Chlornatrium) getrübt oder gefällt werden; wird er durch eins oder das andere dieser Reagentien nur schwach getrübt, so ist er für den pharmaceutischen Gebrauch nicht untauglich, aber nie darf seine Lösung durch Blausäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak verändert werden, indem er sonst mit Metallen, wie Eisen, Kupfer oder Blei, verunreinigt ist.

Anwendung. Der Salpeter wird als ein kühlendes, entzündungswidriges und harntreibendes Mittel innerlich gewöhnlich in Auflösungen bei den verschiedenen Arten der Entzündung, des Blutflusses und der Wassersucht und in verschiedenen anderen Krankheiten, und äußerlich wegen seiner Kälte erregenden Eigenschaften zu Umschlägen bei entzündlichen Gehirnleiden, Gehirnerschütterungen und eingeklemmten Brüchen in Form der Schmucker'schen Bähungen (bestehend aus 2 Unzen Kali nitricum und $\frac{1}{2}$ Unze Ammonium muriaticum in 48 Unzen Aqua fontana frigida und 12 Unzen Acetum vini gelöst), ferner als Gurgelwasser bei entzündlichen Bräunen und als Streupulver bei brandigen, septischen Geschwüren benützt. — Früherhin wurde der Salpeter in Zeltchen ausgegossen unter dem Namen Nitrum tabulatum oder Lapis Prunellae, getäfelter Salpeter, Mineralkrystall, in den Apotheken auf die Weise dargestellt, daß man ihn bei gelinder Hitze in einem heftigen Tiegel schmilzt, dann in den Kopf einer gewöhnlichen Thonpfanne, in welchem unten eine kleine Oeffnung gebohrt ist, ausgießt und die aus dieser herausquellenden Tropfen auf eine Steinplatte oder ein reines Metallblech fallen läßt; er muß die

Eigenschaften des Salpeters haben und wie dieser geprüft werden. Nach der Pharm. wirt. wird dem schmelzenden Salpeter vor dem Ausgießen $\frac{1}{36}$ gepulverten Schwefel zugesetzt, wobei eine Quantität schwefelsaures Kali gebildet wird. Als Nitrum perlatum hat die Pharm. wirt. noch ein Gemische aus 8 Theilen reinem Salpeter und 1 Theil präparirter Perlmutter und als Nitrum rosatum ein anderes Mittel aufgenommen, welches auf die Weise bereitet wird, daß man 1 Theil Salpeter in 2 Theilen eines gesättigten Auszuges von rothen Rosen auflöst, zur Hälfte verdunstet und die Flüssigkeit der Krystallisation überläßt; ist also Salpeter, der etwas von dem Farbstoff der Rosen und ihrem ätherischen Del (?) enthält.

Der Salpeter wird sonst noch angewendet; 1) zur Bereitung der Salpetersäure und mehrerer Salze derselben; 2) zu kaltmachenden Mischungen, wozu sich am besten ein Gemische von 50 Theilen Salpeter, 57 Th. Chlorkalium und 32 Th. Salmiak eignet, bei dessen Lösung in Wasser eine so große Menge Wärme gebunden wird, daß das in einem anderen Gefäß befindliche und in die Mischung eingetauchte Wasser zu Eis gefriert; 3) zur Fleischbeize, auf 3 Pfund Kochsalz und $\frac{1}{2}$ Pfund Zucker $1\frac{1}{2}$ Loth Salpeter und in 20 Pfund Wasser gelöst; 4) zum Drydiren oder verpuffenden Verbrennen mehrerer Metalle; 5) zur Darstellung der chemischen Flüsse z. B. des Baumé'schen Schnellflusses, welcher ein inniges Gemenge von 3 Th. gepulvertem Salpeter, 1 Th. Schwefelblumen und 1 Th. feinem, trockenem Sägmehl ist und dazu dient, in eine Nußschale nebst einer kleinen Silbermünze eingedrückt und angezündet, diese zur Schmelzung zu bringen, so wie des sog. schwarzen oder Reducirflusses, welcher durch Verpuffen eines Gemenges von 2 Th. gepulvertem Weinstein und 1 Th. gepulvertem Salpeter im bedeckten Tiegel erhalten und zur Reduction schwer reducirbarer Metalloryde benutzt wird; 6) Zur Reinigung des mit Kupfer versetzten Silbers, welches so oft mit frischen Mengen Salpeter geschmolzen wird, bis die Schlacke ungefärbt ist; 7) zur Darstellung der indianischen Weißfeuermasse, welche in eine Hülse gepackt und angebrannt mit blendendweißer Flamme ruhig abbrennt und zum Vergnügen, aber auch zu Signallichtern benutzt wird; am besten eignet sich hierzu ein Gemenge von 20 Theilen gepulvertem Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. fein gepulvertem Realgar (rothem Schwefelarsen) oder auch ein Gemenge aus 48 Th. Salpeter, $13\frac{1}{4}$ Th. Schwefel und $7\frac{1}{4}$ Th. Schwefelantimon; 8) zur Bereitung des Knallpulvers, welches aus 3 Th. Salpeter, 2 Th. trockenem kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel zusammengesetzt wird und die Eigenschaft besitzt, beim langsamen Erhitzen auf einem Eisenblech erst zu schmelzen und bald darauf äußerst heftig und mit betäubendem Knall zu explodiren. Die wichtigste und auf den Gang der Welt-ereignisse den größten Einfluß ausübende Verwendung des Salpeters ist aber die zur Darstellung des Schießpulvers, welches am besten aus 74,6 Th. Salpeter, 11,9 Th. Schwefel und 13,5 Th. Kohle zusammengesetzt ist; es wird hierzu eine besondere Kohle angewendet, die vorzüglich von Rhamnus Frangula gewonnen und auf die Weise erhalten wird, daß obngefähr $\frac{3}{4}$ Zoll starke Zweige in einem eisernen Cylinders bei einer kaum bis zum Rothglühen gesteigerten Temperatur längere Zeit hindurch erhitzt werden; nach dem Erkalten erhält man eine braune, glanzlose, zum Theil in Kalilauge lösliche Kohle. Aber auch Salpeter und Schwefel müssen zur Fabrikation eines guten Schießpulvers fast absolut rein sein. Die Materialien werden theils für sich, theils vermengt, feucht in Stampfwerken oder unter rollenden Mühlsteinen, oder trocken in Tonnen, welche sich um

ihre Are drehen und worin sich kleine Kugeln von Bronze oder Zinn befinden, in das feinste Pulver oder die zarteste Masse gebracht, ersteres angefeuchtet, worauf man die gepresste Masse mittels Drücken durch verschiedene Siebe u. s. w. körnt, wodurch die Wirkung des Schießpulvers vermehrt wird; diese besteht darin, daß bei der Entzündung durch die ganze Menge des Schießpulvers Kohlen säuregas und Stickstoffgas plötzlich auf treten, die im eingeschlossenen Raum entwickelt im Stande sind, vielmal schwerere Stücke weit wegzustößen. Bei den oben angegebenen Verhältnissen zur Bereitung des Schießpulvers, die aber in den verschiedenen Fabriken unter einander abweichend sind, und nur die Vorschrift für das preussische Militärpulver denselben sehr annähernd ist, wirken auf 1 Aequiv. Salpeter, 3 Aequiv. Kohlenstoff und 1 Aequiv. Schwefel und die Produkte sind 3 Aequiv. Kohlen säuregas, 1 Aequiv. Stickstoffgas und 1 Aequiv. Schwefelkalkium; der Proceß läßt sich durch nachstehendes Schema ausdrücken:



136 Th.

136 Th. oder Grane geben demnach 66 Gran Kohlen säure und 14 Gran Stickstoffgas, wovon ersteres in Gasform ohngefähr den Raum von 120, letzteres von 40 Kubizfollen bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur, aber im Moment ihres Freiwerdens ohngefähr den Raum von 1 Kubizfoll einnehmen und ihre Spannkraft durch die stattfindende hohe Temperatur noch um ein Bedeutendes vermehrt wird.

Kali nitrosum, salpétrigsaures Kali.

Diese Verbindung ist für sich nicht officiell, macht aber einen Bestandtheil des veralteten Nitrum antimoniatum aus, welches bei der Verpuffung des Antimons mit Salpeter behufs der Bereitung des sauren antimon sauren Kali (s. d. Art.) durch Auslaugen mit Wasser und Verdunstung des ersten Ausfchwassers zur Krystallisation erhalten wird. Es hat ganz das Ansehen des Salpeters, enthält neben salpétrigsaurem auch salpétrisaures, schwefelsaures und freies Kali, aber kein Antimon, reagirt schwach alkalisch, wird an der Luft feucht, löst sich in Wasser und entwickelt beim Uebergießen mit Salpétrisäure oder anderen starken Mineralsäuren an der Luft salpétrige Säure. Wird aber das Auslaugen der obigen Masse vollständig beendet und die ganze Flüssigkeit zur Trodne verdunstet, ohne den Salpeter durch Krystallisation abzuschneiden, so erhält man das Nitrum antimoniatum inspissatum der Pharm. wirt, welches neben den obigen Bestandtheilen antimon-antimonigsaures Kali enthält und in seiner wässerigen Lösung durch Säuren ein weißes Pulver (antimoniges Antimonsäurehydrat), welches früher unter dem Namen Materia perlata bekannt war, fallen läßt.

Kali sulphurosum, schwefeligs saures Kali.

Das schwefeligs saure Kali war früher unter dem Namen Sal sulphuratum Stahlü, Stahl's Schwefelsalz, als Arzneimittel gebräuchlich und wurde auf die Weise bereitet, daß man mit Kalilauge getränkte Leinwand in einer Glasglocke aufhing, unter welcher Schwefel verbrannt wurde, die Leinwand nachher mit Wasser auswusch und die Lauge zur Krystallisation verdunstete. Es krystallisirt in geraden, rhombischen, sechsseitigen Säulen, wird an der Luft undurchsichtig und verwandelt sich nach und nach in schwefelsaures Kali, hat einen stechend salzigen und schwefeligen Geschmack

und löst sich sehr leicht in Wasser. Das schwefeligsaure Kali macht auch einen Bestandtheil des Glaser'schen Polychrestsalzes, Sal polychrestum Glaseri, aus, welches nach der Pharm. wirt. als Sal polychrestum e Nitro et Sulphure durch Verpuffen von gleichen Theilen Schwefel und Salpeter, Auslaugen der Masse und Verdampfen erhalten wurde, aber vorzugsweise aus schwefelsaurem Kali besteht.

Kali sulphuricum.

Sulphas kalicus s. Potassae s. Lixivae, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal de duobus, Sal polychrestum Glaseri s. Lemeryanum s. parisiense; Schwefelsaures Kali, vitriolisirter Weinstein, Doppelsalz. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamb.

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Die Bereitung dieses Salzes wurde zuerst von Oswald Croll im Jahr 1634 angegeben und es von diesem Specificum purgans Paracelsi benannt; späterhin wurde es nach Tachen, welcher das Verfahren Croll's weiter bekannt machte, Tartarus vitriolatus fixus Tachenii bekannt; Legterer führte zwei Methoden der Bereitung dieses Salzes an, welche beide noch in der Pharm. wirt. aufgenommen sind, nämlich entweder eine Pottaschenlösung mit Schwefelsäure zu sättigen oder eine Eisenvitriolösung durch Pottaschenlösung zu zersetzen und die Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten. Um dieselbe Zeit (in der Mitte des 17ten Jahrh.) lehrte Georg Bussius den Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure zur Darstellung eines eigenen Salzes benutzen, welches den Namen Holsteinische Panacea, Panacea holsatica erhielt, wofür später von Schröder und Mynsicht Arcanum duplicatum eingeführt wurde. Dieses und das von Croll dargestellte Salz wurden aber als wesentlich verschieden gehalten, bis Stahl 1718 die Uebereinstimmung beider darthat. Auch das unter Kali sulphurosum angeführte Glaser'sche Polychrestsalz, Sal polychrestum Glaseri, welches für ein besonderes Salz gehalten wurde, besteht fast ganz aus schwefelsaurem Kali. — Das schwefelsaure Kali findet sich an Vulkanen, in mehreren Pflanzen und thierischen Flüssigkeiten und bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und mehreren Salzen derselben auf Kalisalze. — Es ist das Nebenprodukt verschiedener chemischer Präparate; so wird es bei der Bereitung der Salpetersäure (wie bereits erwähnt) aus Salpeter, der Essigsäure aus essigsaurem Kali mittels Schwefelsäure, bei der Zersetzung des schwefelsauren Natrons oder Magnesia durch kohlensaures Kali und in verschiedenen anderen chemischen Processen gewonnen.

Reinigung. Nach den oben angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der württembergischen, muß das im Handel vorkommende krystallisirte oder das in den Apotheken bei der Bereitung der Salpetersäure oder Essigsäure aus salpetersaurem oder essigsaurem Kali gewonnene, gewöhnlich noch freie Säure enthaltende schwefelsaure Kali einer Reinigung unterworfen werden. Ist dasselbe rein krystallisirt und enthält es keine anderen Salze (s. unter Prüfung), so ist es bloß mit kaltem reinem Wasser abzuwaschen, um etwa anhängende Säure zu entfernen oder es wird in der vierfachen Menge kochendem Wasser aufgelöst, wenn es mechanisch mit anderen Stoffen verunreinigt ist, und die heiß filtrirte Lösung der Abkühlung und Krystallisation überlassen. Das bei der Bereitung der Salpetersäure oder Essigsäure gewonnene besteht größtentheils aus saurem schwefelsaurem Kali, welches durch wiederholtes Lösen in der geringsten Menge kochendem Wasser

und Krystallisation, aber nur schwierig, in das neutrale Salz verwandelt wird. Schneller und vollständig wird dieses bewirkt, wenn man die Lösung mit Pottaschenlösung sättigt; statt der Pottaschenlösung kann man sich zwar auch der Kreide (kohlensaurer Kalk) zur Neutralisation bedienen, es bildet sich aber dann auch ein dem Pfannenstein der Salinen analoger, aus schwefelsaurem Kali und Kalk und kohlensaurem Kalk bestehender Absatz. Das mit Metalloxyden verunreinigte schwefelsaure Kali muß entweder gänzlich verworfen oder in seinem aufgelösten Zustande so lange mit etwas Schwefelkalkium digerirt werden, bis alle Metalle ausgefällt sind, worauf die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert wird.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kali krystallisirt gewöhnlich in kleinen, rindenartig zusammenhängenden, farblosen, durchsichtigen, schiefen, vierseitigen Prismen oder in doppelten, sechsseitigen Pyramiden von 1,73 spec. Gewicht; mitunter und namentlich nach H. Rose in dem Fall, wenn es im geschmolzenen d. h. amorphen Zustand in heißem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen wird, zeigt es ein blaßgelbes Funkeln, was nach dem genannten Chemiker durch den Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand bedingt ist. Es ist luftbeständig, enthält kein Krystallwasser, knistert schwach in der Hitze, schmilzt erst beim starken Rothglühen, aber ohne Zersetzung, und ist neutral, geruchlos und von scharfem, bitterlich-salzigem Geschmack. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser; nach Gay-Lussac lösen 100 Th. Wasser von 0°C. 8,36 Th. und bei jedem über 0° gehenden Grad 0,1741 mehr auf; nach Brandes lösen 100 Th. Wasser bei 12,5°C. 10, bei 30° 14, bei 37,5° 17, bei 44° 22,2, bei 50° 25, bei 56° 22, bei 87,5° 25 und bei 100° 26 Th. des Salzes auf; in Weingeist ist es vollkommen unlöslich und wird durch diesen aus den wässerigen Lösungen gefällt. Beim Glühen in einem bedeckten Tiegel mit Kohle entläßt es an diese allen Sauerstoff und verwandelt sich in Einfach-Schwefelkalkium. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + SO_3$ ausgedrückt.

Prüfung. Das schwefelsaure Kali muß schön weiß, neutral, luft- und feuerbeständig sein und die Auflösung desselben in Wasser darf nicht durch schwefelsaures Silberoxyd, kohlensaure Alkalien, Schwefelwasserstoff und reines Ammoniak, Blutlaugensalz oder Gallustinktur verändert werden. Schwefelsaures Silberoxyd zeigt durch entstehende Trübung oder Fällung Chloride, kohlensaure Alkalien durch einen weißen Niederschlag Magnesia Thonerde oder Zinkoxyd, Schwefelwasserstoffammoniak Metallbeimischungen überhaupt, Ammoniak die durch die kohlensauren Alkalien fällbaren Stoffe und Kupfer an, wenn es im Ueberschuß eine blaue Farbe erhält, Blutlaugensalz durch einen blauen Niederschlag Eisen, durch einen braunrothen, oder dergleichen Färbung Kupfer, und Gallustinktur durch Schwärzung der Flüssigkeit Eisen an.

Anwendung. Das schwefelsaure Kali wird innerlich als ein zertheilendes, kühlendes und abführendes Mittel in verschiedenen Krankheiten angewendet, ist ein Bestandtheil der Pulv. temperans und Doveri und dient zur Bereitung des Alauns.

Kali sulphuricum acidum.

Bisulphas kalicus, Kali bi-sulphuricum, Tartarus vitriolatus acidus, Sal Auri philosophicum; Saurer oder doppelt schwefelsaures Kali, saurer vitriolisirter Weinstein, philosophisches Goldsalz. Pharm. boruss. und badens., Codex hamb.

Allgemeines. Dieses von Lowitz zuerst zur Gewinnung der concentrirtesten Essigsäure dargestellte und von einem Baron v. Hirsch eine Zeitlang als Geheimmittel verkaufte Salz wird als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure gewonnen, wenn 1 Aequiv. Salpeter durch 2 Aequiv. Schwefelsäure zerfest werden, und nach der Pharm. horuss. und dem Codex hamb. auf die Weise dargestellt, daß man 12 Unzen gereinigtes schwefelsaures Kali in 6 Unzen rectificirter Schwefelsäure, die zuvor mit 18 Unzen destillirtem Wasser vermischt worden ist, auflöst und das Filtrat bis zur Krystallisation verdunstet, was in keinem kupfernen oder zinnernen Gefäß geschehen darf. (Das richtige Verhältniß ist auf 49 Th. concentrirte Schwefelsäure 87,2 Th. schwefelsaures Kali.) — Das saure schwefelsaure Kali krystallisirt aus der concentrirten Lösung in sauer, fast heißend schmeckenden Prismen, welche an der Luft auf der Oberfläche schwach verwitern, in der Hitze leicht schmelzen, hierbei einen Theil ihres Wassers entlassen, dabei wie Del fließen und beim Erkalten zu einer weißen durchscheinenden Masse erstarren; in noch höherer Temperatur entläßt es die Hälfte seiner Schwefelsäure und verwandelt sich in das neutrale Salz. Es löst sich in 2 Th. kaltem Wasser; die Lösung in 1½ Th. heißem Wasser giebt beim Erkalten theilweise neutrales schwefelsaures Kali. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + 2SO_3 + HO$ ausgedrückt. Es wird zur Darstellung der concentrirten Ameisensäure und Essigsäure benutzt; eine Mischung von ihm mit einem essigsauren Salz in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt dient als saures Niesalz. In der analytischen Chemie wird es zum Aufschließen mehrerer Mineralien und zur Auflösung des Rhodiums (s. S. 98) benutzt, und der pharmaceutische Chemiker kann das bei der Darstellung der Salpetersäure als Nebenprodukt gewonnene saure schwefelsaure Kali in Wasser gelöst zur Entwicklung von Wasserstoffgas, zur Fällung der Schwefelmilch, des Goldschwefels und überhaupt in vielen Fällen gebrauchen, wo sonst verdünnte Schwefelsäure in Anwendung kommt.

Kali phosphoricum und phosphorosum, phosphorsaures und phosphorigsaures Kali sind nicht officinell, aber nöthigen Falles leicht durch Sättigen des kohlensauren Kali mit einer der Säuren darzustellen. Kali hypophosphorosum, unterphosphorigsaures Kali, wurde von Sementini unter dem Namen Phosphorkali als Arzneimittel vorgeschlagen und auf die Weise dargestellt, daß man in eine Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 5 Th. Weingeist von 0,800 spec. Gewicht so lange Phosphorstücke einträgt, als diese noch gelöst werden, wobei sich neben wenig rothem Phosphoroxid unterphosphorigsaures Kali als ein gelblichweißes, krystallinisches Pulver abscheidet; es ist in Wasser und wässerigen Weingeist löslich, hat einen stechendsalzigen, etwas brennenden Geschmack und verbrennt an der Luft mit schwacher Flamme.

Kali boricum, borsaures Kali, ist nicht officinell.

Kali silicicum.

Kieselsaures Kali, Kieselerde-Kali.

Die Kieselerde verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Kali und bildet damit zum Theil sehr innige Gemische. Ist die Kieselerde vorherrschend, z. B. auf 2 bis 3 Theile Kieselerde nur 1 Theil Kali, so ist das Produkt nach dem Schmelzen eine farblos durchsichtige, nach dem Erkalten harte, spröde, in Wasser, wässerigen Säuren und verdünnten Alkalien unauf löbliche Masse, welche im Allgemeinen Glas, Vitrum, genannt wird. Ist zugleich Kalk mit eingeschmolzen worden, so bildet sich auch kieselsaurer

Kalk, welcher in Verbindung mit dem kiesel-sauren Kali oder Natron den Glasfluß der Hütten ausmacht und in den verschiedenartigsten Formen theils im gemeinen Leben, theils in chemischen Anstalten benutzt wird. Ist hingegen das Kali vorherrschend, so bilden sich beim Schmelzen zwar auch glasartige Massen, dieselben sind aber wenig luftbeständig, zerfließen zum Theil an der Luft, lösen sich mehr oder weniger in Wasser und reagiren stark alkalisch. Werden 7 Theile Pottasche mit 3 Theilen Kiesel-erde (gepulvertem Quarz) in einem hessischen Tiegel nach und nach bis zum Weißglühen erhitzt, so wird die Masse anfangs breiig und entwickelt Kohlensäure, zuletzt aber ganz flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Glasmasse, die an der feuchten Luft zerfließt, sich leicht in Wasser löst und in dieser Lösung die sog. Kiesel-schweblichkeit, Liquor siliceus darstellt. Eine solche Auflösung wird auch durch Kochen der Kiesel-erde mit wässrigem Kali erhalten und kiesel-saures Kali kann krystallinisch dargestellt werden, wenn man 1 Th. Kiesel-erde mit 4 Th. trockenem Negkali zusammenschmilzt, langsam erkalten läßt und ausgießt, wenn ein Theil der Verbindung an den Wänden erstarrt, wo sie dann perlmutterglänzende Krystalle bildet. Die Kiesel-schweblichkeit wird durch Salmiak, Säuren, Baryt, Kalk und thon-erhaltendes Kali zerlegt und die Säure niedergeschlagen; sie dient vorzüglich als Reagens auf Gummi. Das Fuchs'sche Wasserglas ist ebenfalls kiesel-saures Kali und wird auf die Weise erhalten, daß man 10 Th. gereinigte Pottasche, 15 Th. gepulverten Quarz und 1 Th. Kohlen-pulver in einem Tiegel von feuerfestem Thon bei starker Glühhitze so lange zusammenschmilzt, bis die Masse ruhig fließt. Nach dem Erkalten stellt es ein mit Blasen erfülltes, schwarzgraues Glas dar, welches an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht (besonders wenn es gepulvert ist), dabei Risse und ein mattes Ansehen bekommt, an kaltes Wasser die in der Pottasche enthaltenen fremden Salze abgiebt und sich dann beim Eintragen in kleinen Portionen in kochendem Wasser zu einer Flüssigkeit löst, welche nach dem Absetzen etwas opalisirend oder trübe und dickflüssig erscheint, alkalisch reagirt, beim Eindampfen oder freiwilligen Verdunsten zu einer festen durchsichtigen, ganz dem gewöhnlichen Glas ähnlichen Masse wird, nicht oder nur schwierig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löst und zur Darstellung der Kiesel-erde und zum Ueberziehen verbrennlicher Gegenstände z. B. des Holzes, der Tapeten, Theaterdecorationen u. s. w. dient, um diese unverbrennlich oder vielmehr zur Fortpflanzung der flammenden Verbrennung unfähig zu machen. — Das Döbereiner'sche lösliche Krystallglas ist kiesel-saures Kali-Natron und wird durch Zusammenschmelzen von 7 Th. gereinigter Pottasche, $5\frac{1}{2}$ Th. wasserfreiem kohlen-saurem Natron und 19 Th. feingepulvertem Quarz gewonnen und stellt nach dem Erkalten ein farbloses, blasenfreies, luftbeständiges Glas dar, welches an der Luft nicht feucht wird und sich im gepulverten Zustand langsam in kochendem Wasser zu einer wasserhellen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, die beim Abdampfen und nachherigen Eintrocknen ein starres durchsichtiges Glashydrat hinterläßt.

Kali chloricum.

Chloras kalicus s. Potassae, Kali oxymuriaticum s. muriaticum oxigenatum, Oxymurias Potassae, Murias Potassae hyperoxygenatus, Alkali vegetabile salito-dephlogisticatum, Sal febrifugum dephlogisticatum; Chlor-saures Kali, oxydirt salz-saures Kali. Pharm. boruss., slesv. hols., saxon. und badens., Codex hamb.

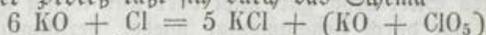
Geschichte. Das chlorsaure Kali wurde zuerst von Higgins dargestellt, aber für Salpeter gehalten. Berthollet betrachtete es aber schon 1786 als das Salz einer Säure, die reicher an Sauerstoff als die oxydirte Salzsäure (das Chlor) sei. Gay-Lussac schied zuerst die Säure ab, die er mit der Erkenntniß der wahren chemischen Constitution des Chlors und seiner Verbindungen Chlorsäure, Acidum chloricum, benannte.

Darstellung. Das chlorsaure Kali wird fabrikmäßig dargestellt und soll nach der Pharm. boruss. und saxon. und dem Codex hamb., wenn es nicht chemisch rein ist, durch Auflösen in der dreifachen Menge heißem Wasser und Krystallisation gereinigt werden. Es wird am einfachsten auf die Weise dargestellt, daß man in Aegkalkilauge Chlorgas so lange strömen läßt, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Gewöhnlich wendet man aber kohlen-saures Kali zur Bereinigung des chlorsauren Kali an und die Pharm. badens. schreibt vor, in eine Lösung von gereinigter Pottasche in der doppelten Menge Wasser so lange Chlorgas einströmen zu lassen, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen und der Krystallisation zu überlassen, die gebildeten Krystalle mit kaltem Wasser abzuwaschen und durch Umkrystallisation zu reinigen. Die Pharm. slesv. hols. giebt eine speciellere Vorschrift; man soll nämlich 94 Th. reines kohlen-saures Kali in 24 Th. Wasser gelöst mit so viel Chlor in Berührung bringen als aus einem Gemische von 15 Th. Kochsalz, 8 Th. Braunstein und 15 Th. Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser vermischt ist, durch nach und nach gesteigerte Erhitzung entwickelt wird. Die Lösung des kohlen-sauren Kali wird in eine hohe und geräumige Glasflasche gegeben und das Chlorgas aus dem Entwicklungsgefäß durch eine mittels eines durchbohrten Korkes, Caoutchouc oder eines aus Eiweiß und Leinmehl bestehenden Rittes luftdicht verbundene, gebogene, ziemlich weite Glasröhre, deren äußerer Schenkel fast bis auf den Boden der Flasche reicht, in die Auflösung geleitet. Sobald diese eine gewisse Menge Chlor aufgenommen hat, läßt sie ein krystallinisches Salz fallen, färbt sich gewöhnlich durch etwas übergeführtes Mangan, welches sich in Uebermangansäure verwandelt, roth, und bei dem fortdauernden Einströmen des Chlorgases entweicht mit Brausen Kohlen-säure; zuletzt, wenn die Flüssigkeit völlig mit Chlorgas gesättigt ist, wird sie wieder farblos oder schwach gelblich. Ist der Chlor-entwicklungsproceß beendigt und streicht das Chlor unabsorbirt durch die Flüssigkeit, so wird die leicht bedeckte Flasche mehrere Tage oder so lange an einen kühlen Ort gestellt, bis keine Entwicklung von Kohlen-säure, die immer noch lange fortdauert, mehr statt findet. Das sich während dieser Zeit in Krystallen ausscheidende chlorsaure Kali wird nach der Absonderung von der überstehenden Flüssigkeit in der doppelten Menge kochendem Wasser gelöst, heiß filtrirt und der Abkühlung überlassen, das hierbei anschießende Salz aber so oft aus heißem Wasser umkrystallisirt, bis seine Lösung nicht mehr auf salpetersaures Silberoxyd reagirt, worauf man die Krystalle an der Luft trocknet. Die Mutterlauge enthalten noch etwas chlorsaures Kali gelöst, welches sie beim freiwilligen Verdunsten fallen lassen. Die letzte Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht und als Chlorkalium benutzt.

Nach Graham soll man zur Darstellung von chlorsaurem Kali ein inniges Gemenge von gleichen Aequivalenten trockenem kohlen-saurem Kali und Kalkhydrat (17 Th. des ersten und 7 Th. Kalk, welcher mit Wasser zu Pulver gelöst wird) der Einwirkung des Chlorgases aussetzen.

Dieses wird von dem Gemenge mit großer Energie absorbiert, so daß die Temperatur über 100° steigt und viel Wasserdämpfe entweichen. Nach beendigter Sättigung wird das Gemenge schwach erhitzt, um Spuren von etwa entstandenem unterchlorigsaurem Kali zu zerlegen, dann mit kochendem Wasser behandelt und die filtrirte Lösung der Krystallisation überlassen. Nach Liebig wird billig chlorsaures Kali erhalten, wenn man in eine Mischung aus 1 Aequiv. Chlorkalium und 6 Aequiv. Kalkhydrat (75 Th. Chlorkalium und 225 Th. zu Pulver gelöschter Kalk), welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, das Chlorgas strömen läßt, indem hierbei der Kalk in Chlorcalcium, das Chlorkalium in chlorsaures Kali verwandelt wird. Oder mit Wasser angerührter oder ausgezogener Chlorkalk wird bis zum Sieden erhitzt, verdampft und der trockne Rückstand in Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Kali zerlegt oder mit Chlorkalium vermischt, wo beim Verdampfen chlorsaures Kali austrystallisirt. Alter, zum Theil seiner Bleichkraft beraubter und deßhalb unbrauchbarer Chlorkalk enthält schon chlorsauren Kalk, welcher durch kohlensaures Kali oder Chlorkalium in chlorsaures Kali verwandelt werden kann.

Erklärung. Bei der Einwirkung des Chlorgases auf in Wasser gelöstes Kali wird durch das Bestreben des Chlors, sich mit der metallischen Grundlage des Kalis zu verbinden und Chlorkalium zu bilden, ein großer Theil des im Kali enthaltenen Sauerstoffes abgeschieden, dieses aber im Moment seines Freiwerdens von einem Theil Chlor zu Chlorsäure gebunden, die sich mit einem unzersehten Theil Kali zu chlorsaurem Kali verbindet, welches sich wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser von dem gleichzeitig gebildeten, weit löslicheren Chlorkalium leicht durch Krystallisation trennen läßt; der Proceß läßt sich durch das Schema



versinnlichen, welches zugleich anzeigt, daß eine weit größere Menge Chlorkalium als chlorsaures Kali (der Theorie nach auf 376 Th. Chlorkalium nur 123 Th. chlorsaures Kali) bildet, welches erstere wenig Werth besigt. Es scheint deßhalb das Liebig'sche Verfahren, wo der weit wohlfeilere Kalk die Bedingung zur Bildung der Chlorsäure giebt, praktischer zu sein; es bildet sich nämlich hier durch die Einwirkung des Chlors unterchlorigsaurer Kalk = $\text{CaO} + \text{ClO}$, welcher durch das vorhandene Chlorkalium in Chlorcalcium und unterchlorigsaures Kali verwandelt wird, welches aber im Momente seiner Bildung und durch die gleichzeitige weitere Zerlegung des Kalkes in chlorsaures Kali übergeht. Die Verwandlung des Chlorkalkes oder unterchlorigsauren Kalkes = $\text{CaO} + \text{ClO}$ in chlorsauren Kalk durch die Einwirkung der Wärme und dessen in chlorsaures Kali wird durch die Formeln $3 (\text{CaO} + \text{ClO}_2) = 2 \text{ CaCl} + \text{CaO} + \text{ClO}_2$ und $(\text{CaO} + \text{ClO}_2) + \text{KCl} (\text{od. KO} + \text{CO}_2) = (\text{KO} + \text{ClO}_2) + \text{CaCl} (\text{od. CaO} + \text{CO}_2)$ versinnlicht. — Bei der Einwirkung des Chlors auf kohlensaures Kali ist der Proceß verwickelter; im Anfang entsteht hier neben Chlorkalium vorzüglich unterchlorigsaures Kali und durch das Freiwerden von Kohlensäure mit einem anderen noch unzersehten Theil des kohlensauren Kali, saures kohlensaures Kali; durch die weitere Einwirkung des Chlors entsteht allmählig chlorsaures Kali und das saure kohlensaure Kali wird zerlegt, wodurch das starke Aufbrausen der Flüssigkeit bedingt wird (ein Weiteres bei dem unterchlorigsauren Kali).

Eigenschaften. Das chlorsaure Kali krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden, in der Flüssigkeit, worin sie sich bilden, einen schönen Farbenspiegel zeigenden Blättchen, auch in 4- oder 6seitigen geschobenen

Tafeln, ist von 1,989 spec. Gewicht, luftbeständig, leuchtet und sprühet Funken, wenn es in einem Mörser stark gerieben oder gestoßen wird, hat einen kühlend salzigen, unangenehmen, salpeterartigen Geschmack und löst sich schwierig in kaltem, leicht in heißem Wasser; 100 Th. Wasser nehmen bei 0° C. $3\frac{1}{3}$, bei 15° 6, bei 35° 12, bei 49° 19 und bei 104° (der Temperatur der kochendgesättigten Lösung) 60 Th. des Salzes auf. Es schmilzt schon unter der Glühbize und entläßt dabei Sauerstoff (s. Darstellung des Sauerstoffgases); in dem Zeitpunkt, wo die schmelzende Masse dickflüssig wird, enthält dieselbe neben Chlorkalium auch das Kalisalz einer anderen Chlorsäure, Ueberchorsäure, welches bei fortgesetztem stärkerem Erhitzen allen Sauerstoff entläßt und in Chlorkalium übergeht. Noch leichter findet diese Zersetzung statt, wenn es zuvor mit gepulvertem Braunstein vermischt wird; wo es dann nicht bis zum Glühen erhitzt zu werden braucht. Mit brennbaren Körpern verpufft das chlorsaure Kali ungemein leicht; eine geringe Menge mit etwas Schwefel in einem wenig erwärmten Mörser zusammengerieben, verpufft beim Reiben wie ein Peitschenknall; ein noch heftigerer Knall entsteht beim Aufschlagen mit einem Hammer, besonders wenn statt des Schwefels Phosphor gegenwärtig ist (sehr gefährlich wegen des dabei umhergeschleudert werdenden Phosphors); Zinnober, Schwefelkalium, Zucker, flüchtige Oele erfordern einen starken Schlag mit einem erwärmten Hammer, wenn sie durch chlorsaures Kali verpuffend oxydirt werden sollen, lassen sich aber in dem damit vermengten Zustand durch concentrirte Schwefelsäure entzünden. Die Zusammensetzung des chlorsauren Kalis wird durch die Formel $KO + ClO_3$ ausgedrückt.

Prüfung. Das chlorsaure Kali darf in seiner wässerigen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gar nicht oder nur wenig getrübt werden; entsteht hierdurch eine durch Ammoniak wieder verschwindende Trübung oder Fällung, so enthält es Chlorkalium und muß durch Umkrystallisation hiervon befreit werden. Manganoryd, welches es sehr oft oder fast immer enthält, wird durch Schmelzen mit Kalihydrat erkannt, indem sich hierbei mangansaures Kali bildet, welches der geschmolzenen und erkalteten Masse eine grüne Farbe mittheilt. Die Verfälschung des chlorsauren Kalis mit Salpeter läßt sich schon durch die krystallinische Form beider oder, wenn sie im gepulverten Zustand vermischt sind, dadurch nachweisen, daß man das Gemenge in einer Glasröhre glüht, wobei der Salpeter zum Theil oder gänzlich in reines Kali verwandelt wird, welches sich durch die alkalische Reaction der wässerigen Lösung kund giebt.

Anwendung. Das chlorsaure Kali wird innerlich in der wässerigen Lösung gegen Unterleibsobstructionen, Eruclerationen des Mundes und hartnäckigen, nervösen Rheumatismus, bei Syphilis, scrophulösen und leprösen Hautkrankheiten angewendet, insbesondere aber gegen Gesichtschmerz empfohlen. — Die Hauptverwendung des chlorsauren Kalis ist die zur Darstellung des Sauerstoffgases (s. S. 2 d. B.) und verschiedener entzündbarer Gemische; es wurde auch von Berthollet zur Erzeugung des Salpeters bei der Schießpulverfabrikation vorgeschlagen, welcher Vorschlag aber wegen der ungemein leichten Entzündung und Explosion der damit versetzten Pulvermasse nicht weiter praktisch ausgeführt wurde. Das Zündpulver oder Perkussionspulver — welches vor der Benützung des Knallquecksilbers zur Darstellung der Zündhütchen angewendet wurde, um entweder für sich allein oder die mit gewöhnlichem Schießpulver versehenen Schießgewehre selbst bei feuchtem, regnerischem Wetter ohne Stein und Batterie, bloß durch einen starken Schlag zur

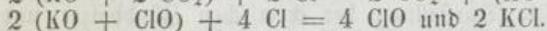
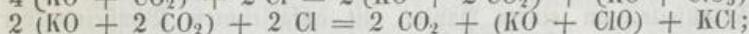
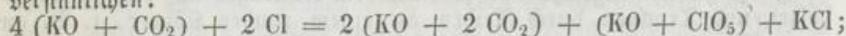
Entladung zu bringen — wird auf verschiedene Weise zusammengesetzt; entweder laugt man 10 Theile feines Schießpulver, sog. Jagdpulver, zur Entfernung des Salpeters mit Wasser aus und setzt dem noch feuchten Rückstand $5\frac{1}{4}$ Th. höchst fein zerriebenes chloresures Kali zu; oder man vermischt 100 Th. chloresures Kali, 12 Th. Schwefel und 10 Th. Faulbaumholzfohlen, oder 108 Th. chloresures Kali, 42 Th. Salpeter, 36 Th. Schwefel und 14 Th. Lycopodium; die mit Wasser zu einem Teig gemachte Masse wird gekörnt, an der Luft getrocknet und, um sie gegen Feuchtigkeit zu schützen, mit einer Wachs- oder Harzauflösung überzogen. — Die Masse zur Entzündung der sog. chemischen Zündhölzer wird ebenfalls auf verschiedene Weise zusammengesetzt; so 20 Th. chloresures Kali, 6 Th. gewaschene Schwefelblumen oder Goldschwefel, 5 Th. Zucker und 3 Th. arabischen Gummi oder $1\frac{1}{2}$ Th. Tragant; ferner 12 Th. chloresures Kali, 4 Th. Schwefelblumen, 3 Th. Zucker, 2 Th. Gummi und 1 Th. Zinnober; ferner 30 Th. chloresures Kali, 10 Th. Schwefelblumen, 8 Th. Zucker, 5 Th. arabischen Gummi und die zur Färbung hinreichende Menge Zinnober oder Berlinerblau, Kohlenpulver u. s. w. Diese Gemenge, welche in Teigform auf die zum Theil mit Schwefel überzogenen Holzstäbchen gebracht und an der Luft getrocknet wird, entzündet sich bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure; hat diese aber schon Wasser angezogen, so entzündet sie gewöhnlich die Masse nicht mehr, was jedoch noch bei einer ziemlich wasserhaltigen Schwefelsäure statt findet, wenn das Verhältniß des chloresuren Kali zum Schwefel wie 4 oder 3 zu 1 ist. Die Masse zu den sog. Streichzündern, Reibzündhölzern oder Frictionshölzern wird aus 6 Th. chloresurem Kali und 2 Th. Schwefelantimon mit ohngefähr $\frac{1}{2}$ Th. Leim oder aus 5 Th. chloresurem Kali, 2 Th. Schwefelantimon, 1 Th. arabischem Gummi und $\frac{1}{2}$ Th. Tragant zusammengesetzt und sie nach dem Auftragen auf die Schwefelhölzer und Trocknen durch Reiben an einem rauhen Körper, z. B. an einer Metallfeile, an einem Papier mit aufgeleimtem Bimsteinpulver u. s. w. entzündet. — Die Darstellung der chemischen Zündhölzer und Streichzündern wird jetzt in besonderen Fabriken ausgeführt und nur selten noch in den Apotheken unternommen. Der junge Pharmaceut, der sich mit der Darstellung einer der genannten Zündmassen beschäftigen sollte, muß die ungemein leichte Zersezbarkeit des chloresuren Kali durch brennbare Stoffe berücksichtigen, um nicht durch Explosionen verstümmelt oder vernichtet zu werden; man darf das chloresure Kali nie trocken mit einem brennbaren Körper, wie Zucker, Schwefel, Schwefelantimon u. s. w. zusammenreiben, sondern jenes für sich, oder noch besser mit Wasser oder Weingeist befeuchtet, in den erforderlichen Grad der Zertheilung bringen, was im trocknen Zustand am besten auf einem Radelbrett mit dem Kollholz geschieht; ferner darf man das gepulverte Salz nur mit der größten Vorsicht unter andere pulverige brennbare Substanzen vermengen, was am zweckmäßigsten durch Ausbreiten und Uebereinanderschichten der beiden pulverigen Stoffe auf einem Bogen Papier und öfteres Umwenden mit der Fahne einer Feder geschieht. Bei der Bereitung der obigen Zündmassen wird die Gefahr einer Explosion durch die Gegenwart von Wasser beseitigt, indem man alle Ingredienzien der Masse für sich mit Wasser zu einem feinen Brei anrühren und dann vermischen kann; wird aber ein solcher Teig trocken, so darf er ebenfalls nicht gestoßen oder zerrieben, sondern muß vor seiner Verwendung mit so viel Wasser wieder eingeweicht werden, daß er eine durch und durch feuchte oder teigige

Masse bildet. — Außerdem wird das chlorfaure Kali noch zu Brandraketen, zum raschen Abbrennen der Salze von farbigen Feuern, überhaupt häufig in der Feuerwerkerei und zur schnellen Darstellung von Bleichwasser benutzt, indem man es in der wässerigen Lösung mit Salzsäure in Berührung setzt, wobei letztere durch ein Theil Sauerstoff der Chlorssäure in Chlor zurückgeführt und unterchlorigsaures Kali gebildet wird.

Kali subchlorosum, unterchlorigsaures Kali.

Das Salz wurde in seiner wässerigen Lösung zuerst in Javelle bei Paris dargestellt, deshalb Eau de Javelle, Aqua Javeli, Javellisches Wasser, und wegen seiner bleichenden Kraft kalihaltige Bleichflüssigkeit genannt und bekam zufolge der Ansichten über die Art und Weise des in ihm in Verbindung befindlichen Chlors verschiedene Benennungen, wie Kali chloratum s. chlorosum, Liquor Kali chlorati s. chlorosi, Chlorkaliflüssigkeit, flüssiges chlorigsaures Kali.

Man bereitet das Javellische Wasser auf die Weise, daß man in eine Lösung von 1 Th. gereinigter Pottasche (kohlensaurem Kali) in 12 Th. Wasser so lange Chlorgas streichen läßt, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, und hierauf die Flüssigkeit einige Minuten schüttelnd bewegt, damit die frei gewordene Kohlenensäure entweichen kann und das noch in der Flüssigkeit mechanisch gelöste Chlor in vollständige Verbindung tritt. Bei der Einwirkung des Chlors auf die kohlensaure Kalilösung bilden sich anfangs doppelkohlensaures Kali, unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium; später wird auch das doppelt kohlensaure Kali unter Entwicklung von Kohlenensäure zerlegt und in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali verwandelt, und zuletzt wirkt auch das Chlor auf das letztere Salz zerlegend, indem es in Chlorkalium verwandelt und unterchlorige Säure frei wird. Diese drei verschiedenen Prozesse lassen sich durch nachstehende Formeln versinnlichen:



Man hat auch vorgeschlagen, den Chlorfalk (= $CaCl + CaO + ClO$) in seiner wässerigen Lösung mit einer Pottaschenlösung zu zerlegen, aber die erhaltene Bleichflüssigkeit ist nicht so kräftig, als die nach der ersten Methode erhaltene, welche immer eine mehr oder minder große Quantität von freier unterchloriger Säure enthält.

Die Bleichflüssigkeit ist farblos, hat einen eigenthümlichen, dem Chlor ähnlichen Geruch und einen herben, alkalischen Geschmack, zerstört die organischen Farben, besonders bei der Erwärmung damit, zerlegt das Ammoniak und den Schwefelwasserstoff, oxydirt Schwefel, Phosphor und die meisten Erzmehalle, selbst das Quecksilber, und löst Gold auf. Man benutzt sie als ein kräftig oxydirendes Mittel, zum Ausmachen von Flecken, zum Bleichen u. s. w., jetzt aber seltener, da sie durch den Chlorfalk ersetzt werden kann.

Kali bromicum und jodicum, bromsaures und jodsaures Kali.

Diese beiden Salze erhält man bei der Bereitung des Brom- und Jodkaliums (s. S. 353 und 356 d. B.) als Nebenprodukte und benutzt sie auf die Weise, daß man sie im trocknen Zustand so lange erhitzt, als noch Sauerstoffgas entwickelt wird, wobei Brom- oder Jodkalium zurückbleibt.

Kali carbonicum.

Carbonas s. Subcarbonas kalicus, Lixivae s. Potassae, Kali subcarbonicum, Alkali vegetabile s. Sal Alkali vegetabile aëratum s. mite, Kali mite, Alkali Lignorum. Kohlsaures, kohlsäuerliches, halbkohlsaures, mildes Kali, Kalicarbonat, luftvolles oder luftsaures Pflanzenlaugensalz, Gewächs- oder vegetabilisches Laugensalz.

Das kohlsäure Kali ist schon seit den ältesten Zeiten, namentlich den Aegyptern, Griechen und Römern als Ashensalz bekannt, wurde jedoch mit dem Natron zusammengeworfen; Geber stellte es schon aus Weinhefe und Weinstein, Glauber im 17ten Jahrhundert durch Berpuffen des Salpeters mit Kohle dar; um dieselbe Zeit wußte schon Boyle, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen dem aus Pflanzenasche, Weinstein oder Salpeter erhaltenen Salze sei, obgleich erst Black ein Jahrhundert später die wahre Constitution desselben darthat. Die genauesten Analysen haben in den neueren Zeit Bauquelin, Longchamp, Dalton und Ure angestellt. — Das kohlsäure Kali findet sich in der Asche der meisten Pflanzen und wird gebildet 1) beim Zerlegen der Kalisalze organischer, stickstoffreicher Salze durch Hitze, 2) beim Berpuffen des Salpeters mit Kohle oder Weinstein, 3) beim Glühen des schwefelsauren Kalis mit Kohle, Eisen und kohlsäurem Kalk, 4) bei der Zerlegung des Einfach-Schwefelsaliums mit kohlsäurem Ammoniak, und 5) beim Erhitzen des doppelt-kohlsäuren Kalis. Das kohlsäure Kali wird in den Apotheken in drei verschiedenen Arten der Reinheit dargestellt und aufbewahrt, nämlich:

1) Kali carbonicum crudum, Carbonas kalicus crudus s. venalis, Potassa impura s. venalis, Cineres clavellati. Rohes kohlsäures Kali, Pottasche; Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., saxon. und badens., Codex hamburg.

Die Pottasche wird in besonderen Anstalten, in den Pottaschenfiedereien gewonnen, indem man Asche, besonders solche von festen Hölzern, welche gewöhnlich am reichsten daran sind, in Laugenfässer mit doppelten Boden bringt, von denen der obere vielfach durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist, dieselbe anfeuchtet und fest einstampft; hierauf wird sie erst mit kaltem, später mit heißem Wasser ausgelaugt, bis sie ganz erschöpft ist, und die Flüssigkeit entweder sogleich verdunstet oder zweckmäßiger auf andere mit frischer Asche gefüllte Fässer gebracht, um eine concentrirte Lösung zu erhalten und dann an Feuermaterial zu ersparen; die siedwürdige Lauge, die wenigstens 20% kohlsäures Kali enthalten muß, wird in eisernen Pfannen bis zur Trockne eingedampft, wobei die rohe Pottasche (oder der Pottaschenfluß) erhalten wird, welche braun ist, an der Luft zerfließt und noch unverbrannte vegetabilische sog. humusartige Theile enthält. Zur Zerstörung dieser färbenden Theile wird die Pottasche in Flammöfen unter Umrühren so lange erhitzt, bis sie in Dickfluß gekommen und vollkommen weiß oder bläulich-weiß geworden ist, und stellt nun die calcinirte Pottasche dar. Früher wurde das Calciniren in eisernen Töpfen, sog. Potten ausgeführt, und hiervon führt das Präparat den Namen Pottasche.

Die calcinirte Pottasche stellt eine feste, theils weiße oder wenig bläuliche (Perlache), theils durch Mangan bläulich und grünlich gefleckte (Danziger oder russische Pottasche), theils röthliche (Nord-

amerikanische Pottasche) Masse dar, wird an der Luft leicht feucht und löst sich fast vollständig in der hinreichenden Menge kochendem Wasser. Die Pottasche enthält neben 45 bis 60% kohlensaurem Kali veränderliche Mengen von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium und sehr geringe Beimischungen von phosphorsaurem Kali, Kieselsäure, Kalk, Thonerde, Manganoxyd und, wie die nordamerikanische, auch Schwefelsäure und Eisenoxyd. Die Prüfung derselben s. u. Man benützt die Pottasche in den Apotheken nur zur Darstellung eines gereinigten kohlensauren Kali (vergl. Nachst.), aber vielfach in den Gewerben, obgleich sie in der neueren Zeit immer mehr durch die Soda verdrängt wird.

Kali carbonicum depuratum, Potassa depurata, Cineres clavelali depurati, Lixivia purificata, gereinigtes kohlensaures Kali, gereinigte Pottasche. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov. und saxon., Codex hamburg.

Die käufliche Pottasche wird für pharmaceutische Zwecke gereinigt, was durch Behandlung mit wenig Wasser, Verdunsten der filtrirten Lösung u. s. w. geschieht. Der Grad der Reinheit fängt aber hierbei von der Menge des angewandten Wassers und dem öfteren Hinstellen zur Krystallisation ab; die Vorschriften der angeführten Pharmacopöen sind folgende.

Pharm. wirt.; als Sal Absynthii s. Sal Herbarum, Wermuthsalz, Kräutersalz. Trocknes Wermuth- oder irgend ein anderes beliebiges Kraut wird in einem offenen eisernen Gefäß verbrannt, dieses so oft wiederholt, bis das Letztere hinreichend angefüllt ist, dann durch stärkere äußere Erhitzung und Umrühren die Masse vollkommen in Asche verwandelt, diese mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt, wiederum verdunstet und der Rückstand so lange erhitzt, bis er vollkommen weiß ist, wo er dann neben kohlensaurem Kali alle die übrigen löslichen Salze der gewöhnlichen Pottasche enthält.

Pharm. bavar., 1 Th. käufliche Pottasche wird in einem blanken eisernen Gefäß mit 3 Th. kochendem Wasser übergossen und $\frac{1}{4}$ Stunde lange gekocht, die noch warme Flüssigkeit in ein irdenes Gefäß abgegossen, nach 24 Stunden die über den austkrystallisirten Salzen befindliche Lauge abgegossen, colirt, in einem eisernen Gefäß bis zur Hälfte verdunstet, die rückständige Lauge wiederum 24 Stunden an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen, von den gebildeten Krystallen abgegossen und dieses so oft wiederholt, als sich noch Krystalle bilden, die Mutterlauge in einem eisernen Gefäß unter Umrühren mit einem eisernen Spatel zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach dem Erkalten in seinem gleichen Gewicht kaltem Wasser gelöst und die nach 24 Stunden abgegebene helle Flüssigkeit in einem vollkommen blanken eisernen Gefäß bis zur staubigen Trockne verdunstet.

Pharm. Hass. Gute Pottasche wird in einem irdenen Gefäß mit ihrem gleichen Gewicht Wasser übergossen und öfters umgerührt, dann die Lösung filtrirt, zum Theil verdunstet, einige Tage zur Abscheidung der krystallisirbaren Salze der Ruhe überlassen, dann colirt, unter Umrühren bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in seinem gleichen Gewicht destillirtem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Eine ähnliche Vorschrift giebt der Codex hamburg., nur daß die zu $\frac{2}{3}$ verdunstete filtrirte Lösung der Pottasche in ihrem gleichen Gewicht kaltem Wasser noch einige Male

verdunstet wird, bis alle krystallisirbaren Salze entfernt sind, worauf zur Trockne verdunstet wird.

Pharm boruss., slesv. hols. und saxon. 1 Th. gute Pottasche wird mit 2 Th. kochendem gemeinem Wasser übergossen, die Lösung filtrirt und so weit verdunstet, bis sich auf der Oberfläche ein Salzhäutchen zeigt, dann einige Tage bei Seite gestellt, nach dieser Zeit die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, zur Trockne verdunstet, der kalte Rückstand in seinem gleichen Gewicht kaltem destillirtem Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet. Die Vorschrift der Pharm. hannov. unterscheidet sich von der angegebenen dadurch, daß die Pottasche in kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung sogleich zur Trockne verdunstet, der Rückstand in seinem gleichen Gewicht Regenwasser gelöst und die filtrirte Lösung eingedampft werden soll.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene kohlen-saure Kali enthält aber immer noch einen Rückhalt von Kieselsäure, von welcher es selbst durch wiederholte Lösung nicht befreit werden kann. Nach einer von Mayer zuerst angegebenen, von Gmelin und Mohr empfohlenen und von Vetterem etwas abgeänderten Vorschrift soll man bei möglichst großer Ausbeute ein sehr reines Präparat erhalten, wenn man 10 Th. gute Pottasche mit 6 Th. Regenwasser übergießt, unter öfterem Umrühren 12 Stunden lang stehen läßt, die Lauge abgießt und colirt, den Rückstand noch zweimal auf gleiche Weise behandelt, sämmtliche filtrirte Lösungen zur Syrupconsistenz verdunstet und der Abkühlung überläßt, wobei das kohlen-saure Kali auskrystallisirt, die Krystalle zur Abtröpfung der Mutterlauge auf einen Trichter bringt, letztere nochmals zur Syrupconsistenz verdunstet und die nach der Abkühlung gebildeten Krystalle auf dem Trichter abtröpfeln läßt, die sämmtlichen Krystallisationen nur mit so viel kaltem Wasser übergießt, als zur Lösung des kohlen-sauren Kali erforderlich ist, die filtrirte Lösung zu wiederholten Malen zur Krystallisation verdunstet und endlich die erhaltenen, gut abgetröpfelten Krystalle durch Erhitzen in einem blanken eisernen Gefäß oder in einer Porcellanschale unter freiem Umrühren in ein trocknes, körniges Pulver verwandelt.

Dulk führt in seinem Commentar der preussischen Pharmacopöe eine andere Vorschrift an, der zu Folge man ebenfalls ein sehr reines kohlen-saures Kali erhält. Man soll nämlich die Pottasche, in feinzugeugenen Gefäßen ausgebreitet, in einem feuchten Keller wochen- oder monatelang stehen lassen, damit sie Feuchtigkeit und Kohlen-säure anziehen kann, dann nöthigenfalls mit Wasser in hinreichender Menge übergießen, die Flüssigkeit durch einen leinenen Spitzbeutel filtriren und in einem blanken eisernen Gefäß bis zum Erscheinen des Salzhäutchens verdampfen, dann einige Tage bei Seite stellen, die Lauge von den abgeschiedenen Krystallen hell abgießen und bis zur Trockne verdampfen. Zuweilen enthält die herauskrystallisirte Salzmasse, besonders wenn die Pottasche im Keller vollkommen zerfloßen war, eine nicht unbedeutende Menge doppelt kohlen-saures Kali, welches man von den anderen Salzen dadurch trennt, daß man die Salzmasse in ihrem gleichen Gewicht kochendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Kali und Gyps, nach einigen Tagen aber erst das doppelt kohlen-saure Kali heraus, welches durch Erhitzen in gewöhnliches kohlen-saures Kali verwandelt wird. Das gewonnene trockne kohlen-saure Kali wird nun nochmals in seinem gleichen Gewicht kaltem destillirtem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet.

Die gereinigte Pottasche stellt ein trocknes, weißes, körniges Pulver dar, welches möglichst frei von Metalloxyden, Kiesel Erde und fremdartigen Salzen sein muß (Prüfung und andere Eigenschaften s. u.).

Kali carbonicum purum, Carbonas kalicus, s. Lixiviae s. Potassae purus, Kali carbonicum e Tartaro, Sal Tartari; reines kohlen-saures Kali, Weinstein salz. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Ein weit reineres, wenn auch nicht absolut chemisch-reines kohlen-saures Kali soll nach den angegebenen Pharmakopöen durch Verkohlen des Weinstein, Auslaugen u. s. w. gewonnen werden; die unter einander wenig abweichenden Vorschriften sind folgende.

Pharm. wirt. Weinstein in einem irdenen, nicht glasirten Gefäß bis zur Weiße zu calciniren, den Rückstand in Wasser zu lösen und die filtrirte Lösung zu verdampfen, was nochmals wiederholt wird. Als Nitrum fixum s. alcalisatum soll Salpeter in einem Tiegel zum Schmelzen erhitzt und dann Portionenweise Kohle zugelegt werden, bis diese nicht mehr entzündet wird; die an der Luft zerflossene Masse wird als Liquor Nitri fixi aufbewahrt.

Pharm. Hass. Roher Weinstein soll in einem eisernen Tiegel oder Retorte so lange geglüht werden, bis keine brennbaren Gasarten mehr auftreten; der erkaltete und gepulverte Rückstand wird mit der sechs-fachen Menge kochendem Wasser übergossen, das Ganze auf ein Filter gebracht, das Filtrat 24 Stunden der Ruhe überlassen, wieder filtrirt und dann zur staubigen Trockne verdunstet. Ein gleiches Verfahren schreibt die Pharm. austriac. vor, nur soll der Weinstein bis zur Weiße calcinirt werden.

Pharm. horuss., slesv. hols. und saxon. In Tiegeln oder in Papiertuten eingeschlagener, zwischen glühenden Holzkohlen verkohlter Weinstein oder der Rückstand von der Bereitung der brenzlichen Weinstein-flüssigkeit (s. S. 495 d. B.) wird mit destillirtem Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand in seinem gleichen Gewicht destillirtem Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet.

Da der rohe Weinstein nie ganz frei von stickstoffhaltiger Materie ist, so bildet sich bei der Verkohlung desselben zugleich Cyan, welches sich mit reducirtem Kalium zu Cyankalium verbindet, das in die Lösung mit übergeht und das kohlen-saure Kali verunreinigt; nachstehende Pharmakopöen schreiben daher gereinigten Weinstein zur Bereitung des reinen kohlen-sauren Kali vor; so nach der

Pharm. hannov., deren Vorschrift der der Pharm. horuss. gleich ist, nur daß sogleich der Rückstand des ersten wässerigen Auszuges der Weinsteinkohle als kohlen-saures Kali aufbewahrt wird.

Pharm. badens.; der wässerige colirte Auszug der Weinsteinkohle wird nach mehrtäglichem Stehen filtrirt, verdunstet, in Wasser gelöst, filtrirt und verdunstet.

Codex hamburg.; der gereinigte Weinstein wird in einem heftigen Tiegel verkohlt, welcher innerlich mit einem Ueberzug von stark geriebenem Stärkmehl und Wasser bekleidet ist, sonst aber wie nach der Pharm. horuss. verfahren.

Chemisch reines kohlen-saures Kali, Kali carbonicum chemico purum, wird aber nach den gegebenen Vorschriften nicht erhalten, da selbst der gewöhnliche gereinigte Weinstein noch Spuren fremder Salze enthält und beim Erhitzen desselben in irdenen oder eisernen Gefäßen fremde Körper aufgenommen werden; ein Salz, welches nur unbedeutende

Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia und Kieselerde enthält, wird nach Wafern oder erhalten, wenn man den öfters mit reinem, kaltem Wasser abgspülten und wieder getrockneten Weinstein in einem mit Stärkekleister überzogenen hessischen Tiegel, welcher davon zu $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ angefüllt wird, schwach glüht, so lange noch brennbare Gasarten entweichen, die erkaltete Weinstinkohle in einem blanken eisernen Kessel oder einer Porcellanschale mit der vierfachen Menge reinem Wasser eine halbe Stunde lang bei gelinder Wärme digerirt, dann filtrirt, das Filtrat einige Tage lange in einer Porcellanschale stehen läßt, von dem entstandenen Niederschlag abgießt, filtrirt und bis zur Trockne verdampft, den Rückstand in der dreifachen Menge destillirtem Wasser löst, wieder einige Tage stehen läßt, filtrirt und zur Trockne verdunstet. — Ein ganz reines Präparat erhält man aber nur dann, wenn man den gereinigten Weinstein des Handels erst mit gleich viel Wasser, dem $\frac{1}{16}$ Salzsäure zugesetzt ist, auskocht und hierauf auswäscht, wodurch er von dem weinsteinsauren Kalk befreit wird; der getrocknete Weinstein wird dann in einem Silbertiegel vorsichtig verkohlt, mit reinem Wasser ausgelaugt und das Filtrat in einer Silberschale zur Trockne verdunstet. Auch durch Erhizen eines reinen doppelt-oxalsauren oder doppelt-kohlensauren Kali läßt sich reines kohlensaures Kali darstellen.

Das oben bei der Pharm. wirt. angegebene Verfahren zur Bereitung des sog. Nitrum lixum giebt kein reines kohlensaures Kali, selbst wenn der Salpeter ganz rein ist, indem es die unorganischen Bestandtheile der Kohle enthält; außerdem enthält es aber immer salpetrigsaures Kali, wenn der Rückstand von der Verpuffung sogleich weiß ist, und die mögliche Verunreinigung des Salpeters. Wird statt der Kohle Weinstein mit Salpeter verpufft, so wird sowohl das Kali des letzteren, als auch das des ersteren in kohlensaures Kali verwandelt; nimmt man auf 3 Th. Weinstein 1 Th. Salpeter, so erhält man eine schwarze Masse, welche aber Cyanalium, die Verunreinigungen des Salpeters und in Folge unvollständiger Verpuffung empyreumatische Theile enthalten kann, die in die wässerige Lösung mit übergeben; nimmt man hingegen gleiche Theile Weinstein, so hinterbleibt nach dem Verpuffen eine weiße Masse, die salpetrigsaures Kali enthält; beide Massen werden in chemischen Laboratorien bei Reductionen der Metalle benugt und sind unter dem Namen schwarzer und weißer Fluß bekannt.

Erklärung. Die gewöhnliche Pottasche besteht, wie bereits oben erwähnt, zum großen Theil aus kohlensaurem Kali, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und sich deshalb durch Behandlung mit wenig Wasser oder Zerfließen an der Luft leicht von der größten Menge der minder löslichen Salze (noch mehr aber bei der Concentration der Lösung und Abkühlung) und vollständig von den unlöslichen Bestandtheilen der Pottasche trennen läßt. Zugleich geht aber auch das in der Pottasche enthaltene sehr leicht lösliche kiesel-saure Kali mit in die Lösung über, dessen Zerlegung dadurch bedingt wird, daß sich durch das Aussetzen der Pottaschenlösung an die Luft etwas doppelt kohlensaures Kali bildet, welches auf das kiesel-saure Kali zerlegend wirkt $[(KO + SiO) + (KO + 2CO_2)] = 2(KO + CO_2) + SiO$ und die Kieselsäure abgesehoben wird. — Der Weinstein oder das saure weinsteinsaure Kali zerfällt bei der Einwirkung des Feuers in Wasser, Brenzweinsteinsäure, empyreumatisches Del, Kohlen-säure, Kohlenwasserstoff und Kohle, welche mit Kali, das einen Theil der gebildeten Kohlen-säure aufgenommen hat, vermengt den Rückstand bildet und beim Ausziehen mit Wasser zurückbleibt.

Wird Kohle mit Salpeter d. h. salpetersaurem Kali erhitzt, so bemächtigt sich jene des Sauerstoffes der Salpetersäure und verwandelt sich in Kohlensäure, welche sich zum Theil mit dem Kali verbindet, während der übrige Theil mit dem freigewordenen Stickstoffgas entweicht, was die Formel $2(KO + NO_5) + 5C = 2(KO + CO_2) + 3CO_2 + 2N$ versinnlicht. Bei der Verpuffung des Weinstein mit Salpeter wird zugleich Wasser entwickelt $(KO + C_8H_4O_{10}) + 2(KO + NO_5) = 3(KO + CO_2) + 5CO_2 + 4HO + 2N$ und es hinterbleibt (wenn beide Salze rein sind) nur kohlensaures Kali, wenn man auf 100 Th. Salpeter 92,6 Th. Weinstein nimmt.

Eigenschaften. Das reine kohlensaure Kali stellt gewöhnlich eine wasserfreie, weiße, pulverige Salzmasse dar, krystallisirt aber auch aus einer warm bereiteten Auflösung von 1,62 spec. Gewicht beim Abkühlen in rhomboidalen Tafeln mit 20,5% Krystallwasser, welche aber schon an der Luft zerfließen. Es schmilzt in starker Rothglühhitze, ohne dabei verflüchtigt oder zerlegt zu werden, zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen Masse erstarrt. Es reagirt stark alkalisch und schmeckt scharf, aber nicht äzend alkalisch, weshalb es früher mildes Kali genannt wurde, zerfließt an der Luft durch Anziehung des in demselben enthaltenen Wassers (muß deshalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden) zu einer ölartigen Flüssigkeit, *Oleum Tartari per deliquium*, und löst sich sehr leicht in Wasser; nach *Vogeliae* lösen 100 Th. Wasser von 0° 83,12, von + 10° 88,72, von 20° 94,06, von 30° 100,09, von 40° 106,20, von 50° 112,90, von 60° 119,24, von 70° 127,30, von 80° 134,25, von 90° 143,18, von 100° 153,66 und von 135° 205,11 Th. kohlensaures Kali auf. In Weingeist ist es unlöslich, zerfließt aber in wasserhaltigem, indem es diesem das Wasser entzieht (vergl. Entwässerung des Weingeistes). Es entwickelt in Berührung mit Säuren unter starkem Aufbrausen Kohlensäure und fällt die Auflösungen von Kalk-, Baryt-, Mangan-, Blei- und verschiedener anderer Metallorydsalze ohne Gasentwicklung, die der Alaunerde und anderer Dryde, welche amphoterer Natur sind, aber unter Entwicklung von Kohlensäure. Die Formel des wasserfreien Salzes ist $KO + CO_2$, die des krystallisirten $KO + CO_2 + 2HO$.

Prüfung. Das kohlensaure Kali für pharmaceutisch-chemische Zwecke muß vollkommen weiß und staubig trocken sein; ist es farbig, so war entweder der Weinstein nicht vollständig verkohlt oder es wurden unreine Tücher zum Coliren verwendet, und ist es feucht, so ist es entweder nicht vollkommen entwässert oder in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden. Das chemisch reine Kali wird in seiner wässerigen Lösung nicht beim Neutralisiren mit einer Säure oder beim Vermischen mit Salmiakwasser (Kieselerde) und in dem mit Salpetersäure neutralisirten Zustand nicht von Chlorbarium (Schwefelsäure), salpetersaurem Silberoryd (Chloride) und oxalsaurem Kali (Kalkerde) verändert und löst sich nach der Sättigung mit Salzsäure und Verdampfen im Platintiegel vollständig (ohne irgend eine Spur von flockiger Kieselerde zu hinterlassen) wieder in Wasser. Für den pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch wird keine absolute Reinheit verlangt und sie ist auch bei Befolgung der gegebenen Vorschriften nicht möglich, jedoch darf die gereinigte Pottasche von den genannten Reagentien nicht zu stark gefällt und das aus Weinstein gewonnene kohlensaure Kali nur dadurch getrübt werden. Die Gegenwart von Cyanalium in letzterem, wenn es aus rohem Weinstein gewonnen worden ist, giebt sich dadurch kund, daß man die Lösung

mit einer durch den Einfluß der Luft theilweise höher oxydirten Eisen-
vitriollösung vermischt und dann mit Salzsäure ansäuert, wobei Berliner-
blau (Eisencyanürcyanid) ungelöst bleibt.

Anwendung. Das kohlensaure Kali wird als säurewidriges,
harntreibendes und zertheilendes Mittel innerlich in Auflösungen bei Ent-
zündungen, Säurebildung in den ersten Wegen, Sicht-, Skrophel- und
Steinfrankheiten, Wassersucht, Anschwellungen und Dickwerden drüsiger
Organe, Blennorrhöen der Lungen-, Harn- und Geschlechtsorgane und
bei Spasmen, auch bei Vergiftungen mit ägenden Mineralsäuren und
durch narcotische Substanzen, namentlich durch die Strychneen und Opiate
angewendet. Außerlich benützt man es zu allgemeinen und Lokalbädern,
Collyrien, Fomentationen, Waschungen, Linimenten und Salben. In der
pharmaceutischen Praxis dient es als Zusatz für mehrere galenische
Heilmittel, wie zur Tinctura Rhei aquosa und zum Elixir Aurantium
compositum, zur Bereitung des Aegkali und verschiedener Dryde. Seine
wässerige Lösung ist officinell als:

Liquor Kali carbonici s. Potassae s. Subcarbonatis s. Carbonatis
kalici s. Kali subcarbonici, Carbonas Potassae liquidus, Carbonas
Lixiviae alcalinus solutus, Solutio aquosa Subcarbonatis Potassae;
Kohlensäure oder kohlensäuerliche Kaliflüssigkeit oder
Lösung.

Früher wurde kohlensaures Kali in einem leinenen Beutel im Keller
aufgehängt, woselbst sie Feuchtigkeit anzog und als eine dickliche Flüssig-
keit in einen untergestellten Teller abließ. Diese nöthigen Falles zu
filtrirende Auflösung wurde Oleum Tartari per deliquium, Liquor
oder Liguamen Tartari benannt; nach der Pharm. wirt. wird sie noch,
so wie auch der Liquor Nitri fixi, auf diese Weise bereitet. Jetzt wird
diese Flüssigkeit durchgehends durch Auflösung von 1 Th. kohlensaurem
Kali in 2 Th. destillirtem Wasser dargestellt, jedoch ist zu bemerken, daß nach
der älteren Methode eine weit milder schmeckende Auflösung erhalten wird,
indem das kohlensaure Kali dabei durch die Länge der Zeit mehr oder
minder Kohlensäure anzieht. Es wird entweder gereinigte Pottasche oder
Weinsteinsalz zur Lösung vorgeschrieben und man erhält dann entweder
den Liquor Kali carbonici depurati s. Cinerum clavellatorum depura-
torum, welcher

nach der Pharm. bavaric.	von 1,24 spec. Gewicht,
" " " Hassiae	" 1,30 "
" " " boruss.	" 1,335 bis 1,335 sp. Gew.
" " " slesv. hols.	" 1,30 bis 1,31 " "
" dem Codex hamburg.	" 1,30 sp. Gew.

sein soll, oder den Liquor Kali carbonici puri, das alte Oleum s. Lixi-
vium Tartari, zerflossene Weinsteinsalz, Weinsteinöl, welches
nach der Pharm. austriac. von 1,27 spec. Gewicht,

" " " saxon. " 1,325 bis 1,335 sp. Gew.

sein soll; die Pharm. hannov. verordnet auch, das reine kohlensaure Kali
in der doppelten Menge destillirtem Wasser aufzulösen, bestimmt aber
nicht das spec. Gewicht der Lösung, und nach der Pharm. badens. soll
reines kohlensaures Kali in so viel Wasser gelöst werden, daß die Flüssig-
keit ein spec. Gewicht von 1,32 bis 1,33 hat.

Die kohlensaure Kaliflüssigkeit stellt eine klare, farblose Flüssigkeit
dar, welche wie oben geprüft wird, wobei zu berücksichtigen ist, ob ge-
reinigte Pottasche oder Weinsteinsalz zur Lösung vorgeschrieben worden ist.

Kali bicarbonicum.

Bicarbonas kalicus, Lixiviae s. Potassae, Kali carbonicum neutrale s. aëratum s. perfecte saturatum s. acidulum, Carbonas Potassae completus, Deutocarbonas Potassae, Sal Tartari alcalinum aëratum s. perfecte saturatum, Alkali vegetabile aëratum s. crystallisatum s. perfecte saturatum; Doppelt-, saures, säuerliches oder gesättigtes kohlen-saures Kali, gesättigtes oder kry-stallisirtes Weinstein-salz, gesättigtes luftsaures vegeta-bilisches Laugen-salz. Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte. Dieses Salz scheint schon Boh n 1685 dargestellt zu haben, da er ein Verfahren angab, Weinstein-salz durch gelindes Verdunsten in den kry-stallisirten Zustand überzuführen, aber erst 1757 gab Cart heuser ein bestimmtes Verfahren an, dasselbe darzustellen, indem er über Wein-stein-salz kohlen-saures Ammoniak abdestillirte; Pelletier lehrte 1792 zuerst, es durch unmittelbare Berührung mit Kohlen-säure darzustellen, und Hermbstä dt 1797, daß die in verschlossenen Räumen durch Gährung, Athmen oder Verbrennen erzeugte Kohlen-säure in flachen Gefäßen aus-gebreitetes kohlen-saures Kali nach vorherigem Zerfließen wieder fest und beträchtlich schwerer mache und beim Lösen und vorsichtigen Verdampfen kry-stallisirtes Salz erhalten werde. Low iz gab 1800 das Verfahren an, die kohlen-saure Kaliflüssigkeit in kleinen Portionen mit Essig-säure zu versetzen, bis Entwicklung von Kohlen-säure-gas eintritt, und dann in gelinder Wärme bis zur Salz-haut zu verdunsten. Wö hler zeigte in der neuesten Zeit, daß das mit Kohle innigst vermengte kohlen-saure Kali, wie es in der sog. Weinstein-kohle enthalten ist, ungemein rasch Kohlen-säure absorbire.

Darstellung. Das doppelt kohlen-saure Kali wird nach den oben angegebenen Pharmakopöen, mit Ausnahme der badenschen, auf die Weise bereitet, daß man eine concentrirte wässerige Lösung von reinem kohlen-saurem Kali (nur nach der Pharm. hannov. und dem Codex hamb. gereinigte Pottasche) in einem großen, höchstens zu $\frac{1}{20}$ von der Lösung angefüllten Gefäß mit Kohlen-säure-gas in Berührung setzt, welches aus Kreide oder Marmor und verdünnter Schwefel-säure oder Salz-säure ent-wickelt und durch eine Gasleitungs-röhre, die nicht bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit reicht, in das Gefäß geleitet wird. Nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft wird die Oeffnung des Gefäßes mit einem an der Gasleitungs-röhre bereits befindlichen Kork geschlossen und die Zuleitung der Kohlen-säure in größeren Zwischenräumen so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit ganz mit Kohlen-säure gesättigt ist und Kry-stalle angeschossen sind, was in 24 bis 48 Stunden statt findet. Die gebildeten Kry-stalle werden dann von der Mutter-lauge getrennt mit wenig kaltem Wasser möglichst schnell abgewaschen und auf Fließ-papier getrocknet oder (be-hufs der Entfernung der abgeschiedenen Kieselerde, wenn gereinigte Pottasche in Arbeit genommen worden ist), in der geringsten Menge Wasser von 50 bis 56° gelöst und dann die filtrirte Auflösung der Abkühlung und frei-willigen Verdunstung überlassen. Die Mutter-lauge giebt beim gelinden Verdunsten noch eine Quantität doppelt kohlen-saures Kali, was wie zuvor behandelt wird.

J. W. Dö b e r e i n e r wendet zur Darstellung des doppelt kohlen-sauren Kali (und Natron) die aus gährenden Flüssigkeiten z. B. aus gährendem

Bier, Zuckerwasser u. s. w. sich entwickelnde Kohlensäure an und leitet dieselbe durch eine mit dem Gährgefäß luftdicht verbundene zweischenkliche Gasleitungsröhre in eine große, weite Glasflasche, deren Boden 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali bedeckt ist, senkt den äußeren Schenkel der Gasleitungsröhre so tief in die Flasche ein, daß das Ende desselben noch eine Linie von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt steht, und verschließt die Flasche bloß mit Papier, damit das nicht absorbirte Gas entweichen kann. Nach 6 bis 8 Stunden bilden sich schon Krystalle von doppelt kohlensaurem Kali, die sich fortwährend vermehren und immer größer werden. — Nach Berzelius soll man die concentrirte Lösung des kohlensauren Kali in eine flache Steingutschüssel gießen und diese in ein Faß hängen oder stellen, worin sich eine gährende Flüssigkeit befindet; das Kali absorbirt dann ebenfalls die auftretende Kohlensäure.

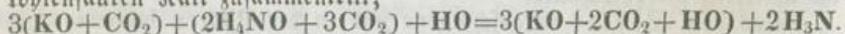
Das von Wöhler vorgeschlagene und in der Pharm. badens. aufgenommene Verfahren der Darstellung des doppelt kohlensauren Kali besteht darin, daß man gereinigten und gepulverten Weinstein in einem eisernen Tiegel vollständig verkohlt, nach $\frac{1}{4}$ Stunde gehörig durchglüht, die verkohlte Masse nach dem Erkalten pulvert und das schwach mit Wasser befeuchtete Pulver in ein Glasgefäß bringt, welches mit kaltem Wasser umgeben ist; man leitet dann durch eine passend gebogene Gasleitungsröhre einen starken Strom von Kohlensäure ein, welche durch die höchst feine Zertheilung des kohlensauren Kali in der Weinsteinkohle so rasch absorbirt wird, daß sich ohne äußere Abkühlung die Masse stark erhitzen würde; das Einleiten der Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis eine ausgelaugte und filtrirte Probe auf Curcumäpapier nicht mehr bräunend und auf schwefelsaure Magnesiälösung nicht mehr fällend wirkt. Dann wird die Masse auf einen, in der Verengerung mit reinem Flachß verstopften Glasrichter gebracht und hier mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser von 60° übergossen; aus der hell ablaufenden Flüssigkeit krystallisirt das doppelt kohlensaure Kali beim Abkühlen und beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge. Nach Liebig soll man statt der Weinsteinkohle eine andere kohlige Masse anwenden, die man durch Lösen von 4 Th. kohlensaurem Kali in 4 Th. Wasser, Filtriren, Vermischen mit 1 Th. Kartoffelstärkmehl, Verdampfen bis zur Trockne und Glühen in einem verschlossenen Tiegel erhält, und nach Belling verwandelt sich im Winter in trockner, warmer Zimmerluft kohlensaures Kali in das saure Salz, wenn man jenes, sobald es sich beim Abrauchen zu ballen beginnt, mit seinem gleichen Volumen feinem Kohlenpulver innigst vermengt und in Fließpapierdüten 12 bis 15 Wochen lang liegen läßt, nach welcher Zeit das Gemenge wie oben ausgezogen wird.

Die von Cartheuser herrührende Methode wird noch in England befolgt und ist neuerdings von Duflos und Liebig wieder empfohlen worden. Man löst nämlich 1 Pfund kohlensaures Kali in seinem gleichen Gewicht Wasser auf, setzt zu der in einer Retorte befindlichen Lösung 6 Unzen gewöhnliches kohlensaures Ammoniak und erwärmt gelinde, bis alles Ammoniak übergegangen ist, worauf man die Flüssigkeit schnell filtrirt und krystallisiren läßt.

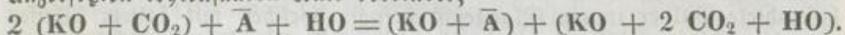
Das von Lowitz vorgeschlagene Verfahren, das kohlensaure Kali in seiner Lösung vorsichtig bis zur Hälfte mit Essigsäure zu sättigen, ist ganz neuerdings wieder von Belling empfohlen worden. Man soll nämlich die kohlensaure Kalilösung in eine mit Blase überbundene

Flasche geben und durch ein tief in die Flüssigkeit reichendes, am Ende gekrümmtes und fein ausgezogenes Rohr mit Essigsäure versehen; oder es sollen 2 Pfund kohlen-saures Kali in 6 Pfund Wasser gelöst, die Lösung mit 3 Pfund gepulvertem Weinstein versetzt, eine Flasche damit angefüllt und diese, wohl verkorkt und in einem mit Stroh angefüllten Sack an einem Mühlkammrad befestigt werden, wo nach einigen Tagen der Thätigkeit neutrales weinsteinsaures Kali in Lösung befindlich und doppelt kohlen-saures Kali abgeschieden ist.

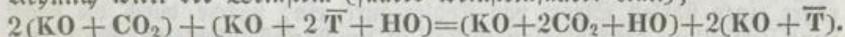
Erklärung. In den beschriebenen Processen nimmt 1 Aequiv. kohlen-saures Kali noch 1 Aequiv. Kohlen-säure und 1 Aequiv. Wasser auf und verwandelt sich in doppelt kohlen-saures Kali. — Bei der Einwirkung von kohlen-saurem Kali auf kohlen-saures Ammoniak wird letzteres zersetzt; es entweicht Ammoniak, während die Kohlen-säure mit dem kohlen-sauren Kali zusammentritt;



Beim langsamen Einwirken von 1 Aequiv. Essigsäure auf 2 Aequiv. kohlen-saures Kali wird 1 Aequiv. des letzteren zersetzt und in essigsäures Kali verwandelt, während die freigewordene Kohlen-säure sich mit dem unzersetzten kohlen-sauren Kali verbindet;



Aehnlich wirkt der Weinstein (saures weinsteinsaures Kali);



Eigenschaften. Das doppelt kohlen-saure Kali krystallisirt in wasserhellen, geraden rhombischen Säulen, welche gewöhnlich an der Spitze zweiflächig zugespitzt sind, ist luftbeständig, zerfällt aber beim Erhitzen für sich in Wasser, Kohlen-säure und kohlen-saures Kali, beim Erhitzen mit Wasser in anderthalb kohlen-saures Kali (s. unten), hat einen mild salzigen, kaum alkalischen Geschmack, verändert nicht die Pflanzenfarben und löst sich leicht in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser von + 10° 17,56, von 20° 20,73, von 30° 23,95, von 40° 27,05, von 50° 30,12, von 60° 33,36, von 70° 36,45 und von 80° 39,57 Th. wasserfreies doppelt kohlen-saures Kali auf. Es löst sich in 1200 Th. kochendem Weingeist und metallisches Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu einer gelben oder rothen Doppelverbindung von kohlen-saurem Eisenoxyd und kohlen-saurem Kali (Stahl's Eisentinktur) auf, weshalb bei seiner Bereitung eiserne Gefäße zu vermeiden sind, und zersetzt alle Salze, welche Natron, alkalische und reine Erden, Erzmetalloryde, Ammoniak oder organische Salzbasen zur Grundlage haben, wodurch alle diejenigen Basen, welche sich mit 2 Aequiv. Kohlen-säure verbinden können, als doppelt kohlen-saure Salze abgeschieden, diejenigen Basen aber, welche sich nur mit 1 Aequiv. oder gar nicht mit Kohlen-säure verbinden, mit Entwicklung von Kohlen-säure als kohlen-saure oder als reine Basen gefällt werden. Es ist nach der Formel $\text{KO} + 2\text{CO}_2 + \text{HO}$ zusammengesetzt; nach Z. W. Döbereiner, welcher das Aequiv. des Kohlenstoffes doppelt groß annimmt, hat es die Formel $\text{KO} + \text{CO}_3 + \text{HO}$, und aus dieser Betrachtungsweise sind die oben erwähnten Synonyme von neutralem kohlen-saurem Kali für saures kohlen-saures Kali und halbkohlen-saures oder kohlen-säuerliches Kali für gewöhnliches kohlen-saures Kali erklärlich, indem letzteres dann die Formel $2\text{KO} + \text{CO}_3$ erhält.

Prüfung. Das doppelt kohlen-saure Kali muß die angeführten Eigenschaften besitzen, vollkommen farblos und in 4 Theilen kaltem

Wasser durch Schütteln vollständig löslich sein; es darf an der Luft nicht feucht werden und in der wässerigen Lösung wenig oder gar nicht alkalisch reagiren und muß beim Glühen für sich einen Gewichtsverlust von 31% erleiden; seine wässerige Lösung darf die Magnesiakalze nicht fällen und in Quecksilberchloridlösung keinen ziegelrothen, sondern einen weißen Niederschlag hervorbringen, indem es sonst noch nicht gehörig gesättigt ist. Die vollständige Sättigung mit Kohlensäure wird auf die Weise erkannt, daß man es in einer graduirten, mit Quecksilber gefüllten Meßröhre erst mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und dann mit einer Säure in Berührung bringt; die Quantität der durch diese ausgetriebenen Kohlensäure darf nicht größer sein, als die, welche das Mangansalz bereits entwickelt hatte.

Anwendung. Das doppelt kohlensaure Kali wird als ein mild auf die Digestionsorgane wirkendes, säurewidriges, harntreibendes, den Stuhlgang beförderndes und selbst gelinde purgirendes Mittel innerlich in Pulvern, Pillen, Trochiscen und, am zweckmäßigsten, in Auflösungen bei anomaler Säurebildung in den ersten Wegen und dadurch bedingte krankhafte Zustände, bei übermäßigem Erbrechen, Gistaffectionen, harnsaurer Steinbildung, Strophulosis, galligen Nuhren, Unterleibsbeschwerden und Wassersucht, aber auch äußerlich gegen Hornhautverdunkelungen angewendet; sonst dient es noch zur Entwicklung von Kohlensäure, zur Bereitung von Mineralwässern und in der analytischen Chemie zur Zerlegung mehrerer Salze.

Kali sesquicarbonicum, anderthalb kohlensaures Kali.

Dieses Salz ist zwar für sich nicht officinell, macht aber häufig einen Bestandtheil des Oleum Tartari per deliquium aus. Man erhält es beim Kochen der wässerigen Lösung des doppelt kohlensauren Kali, woraus es beim Erkalten in zerfließlichen, stark alkalisch reagirenden Krystallen anschießt; seine Zusammensetzung wird im wasserfreien Zustand durch die Formel $2 KO + 3 CO_2$ ausgedrückt.

Thonsaures Kali, Thonerde-Kali, bildet sich beim Lösen der reinen Thonerde in kochender Kalilauge und wird auch erhalten, wenn man Alaunlösung mit so viel Aegkalilauge vermischt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwunden ist, worauf zur Abscheidung des schwefelsauren Kali zur Krystallisation verdunstet wird. Es ist als $KO + Al_2O_3$ die Basis des Alauns, wird durch Säuren und alle Salze, welche Ammoniak, Erden und Erzymetalloryde zur Basis haben, zersetzt und dient in der Schönfärberei zur Befestigung abjektiver Farben.

Mangansaures Kali, Kali manganicum, sonst Chamaeleon minerale, Mineralisches Chamäleon, genannt, weil es beim Auflösen in Wasser seine Farbe ändert, ist für den pharmaceutischen Chemiker deshalb von Interesse, daß seine Bildung die Gegenwart von Mangan nachweist; erhitzt man gepulverten Braunstein und Kalihydrat oder Salpeter anhaltend mit einander, so erhält man eine dunkle Masse, welche mit reinem Wasser eine grüne Lösung giebt, die aber durch Säuren, selbst durch die im Quellwasser enthaltene Kohlensäure und deren saures Salz roth wird und in übermangansaures Kali übergeht, welches beim Verdampfen in dunkelpurpurfarbenen, sehr langen Nadeln krystallisirt und durch alle organische Substanzen zersetzt wird. Die Zusammensetzung des ersten Salzes wird durch die Formel $KO + MnO_3$, die des letzteren durch die Formel $KO + Mn_2O_7$ ausgedrückt.

Kali stibioso-stibicum.

Stibium s. Antimonium oxydatum album, Stibium s. Antimonium diaphoreticum, Calx Antimonii alba s. mitis, Cerussa Antimonii; Antimonig-antimonfaures Kali, schweistreibender Spießglanz, vollkommener Spießglanzkalk. Pharm. wirt., bavar., boruss., slesv. hols. und hannov., Codex hamburg.

Geschichte. Der schweistreibende Spießglanz war schon Bas. Valentinus im 15ten Jahrh. bekannt, doch befolgte er eine ziemlich umständliche Methode, welche später allmählig abgeändert wurde, namentlich von Neumann in der ersten Hälfte und von Wiegleb am Ende des vorigen Jahrhunderts, bis Hagen das richtige Verhältniß der zur Verpuffung des Schwefelantimons nöthigen Menge Salpeters ermittelte. Die Herausgeber der preussischen Pharmacopöen von 1813 verbesserten das dabei zu befolgende Verfahren noch dadurch, daß sie schwefelsaures Wasser zum ersten Abwaschen vorschrieben, und die Herausgeber der hannover'schen Pharmacopöe von 1833 gaben eine Vorschrift, nach welcher das Präparat durch Fällung der Spießglanzbutter und Kochen des Niederschlages mit Kali dargestellt werden soll (vergl. unten).

Darstellung. Der schweistreibende Spießglanz wird nach der Pharm. wirt. und bavaric. auf die Weise dargestellt, daß man ein inniges Gemenge von 1 Th. schwarzem Schwefelantimon mit 3 Th. Salpeter in kleinen Portionen in einem bereits glühenden heftigen Tiegel mit der Vorsicht einträgt, daß der Tiegel während des stattfindenden Verpuffens stark glühend bleibt, keine Kohle in den Tiegel fallen kann, die weiter zu verpuffende Masse möglichst entfernt vom Feuer ist und an dem Löffel oder Spatel, womit die Masse in den Tiegel getragen wird, keine Funken oder glühenden Theile der Masse hängen, wodurch die noch zu verpuffende Masse zur größten Gefahr des Laboranten auf einmal entzündet werden könnte; ferner muß man während des Verpuffens den an dem oberen Theil des Tiegels sich ansetzenden, aus Antimonoryd bestehenden, krystallinischen Anflug von Zeit zu Zeit mit einem Spatel sorgfältig abstoßen, damit jenes nicht höher oxydirt werde und dem Präparate brechennerregende Eigenschaften mittheile; endlich muß man die verpuffte Masse noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang glühen, die Hitze aber nicht bis zum Schmelzen steigern, weil sich dabei neutrales antimonfaures Kali bildet, welches sich im Wasser größtentheils löst. Die geglühte Masse stellt das Antimonium diaphoreticum non ablutum s. nitratum, Stibium oxydatum album non ablutum, ungewaschener schweistreibender Spießglanz der älteren Pharmacopöen dar, und wird entweder nach dem Erkalten und Pulverisiren in gut verschlossenen Gläsern zum medicinischen Gebrauch aufbewahrt, oder noch heiß in kochendes Wasser getragen, zu wiederholten Malen mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mehrere Male geschlemmt und getrocknet, wo es dann das Antimonium diaphoreticum ablutum, Stibium oxydatum album ablutum, gewaschener schweistreibender Spießglanz, darstellt.

Nach der preussischen Pharmacopöe soll man ein inniges Gemenge von 1 Th. käuflichem metallischem Antimon und $2\frac{1}{4}$ Th. Salpeter auf die angegebene Weise verpuffen, die noch $\frac{1}{2}$ Stunde geglühte Masse mittels eines eisernen Löffels in destillirtes Wasser tragen und das Ganze mit so viel verdünnter Schwefelsäure vermischen, daß diese etwas vorwaltet, eine Zeitlang digeriren, den Bodensatz ausfüßen, trocknen und in das feinste

Pulver verwandelt. Nach der Pharm. slesv. hols. und dem Codex hamb. soll die aus 1 Th. schwarzem Schwefelantimon und $2\frac{1}{2}$ Th. Salpeter erhaltene Masse mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt werden.

Nach der Pharm. hannov. soll man 1 Th. salzsaure Spießglanzflüssigkeit mit 16 Th. oder der zur Fällung nöthigen Menge heißem destillirtem Wasser vermischen, den Niederschlag sogleich von der überstehenden Flüssigkeit befreien, gut auswachen und in gelinder Wärme trocknen und 8 Theile desselben in einem Glaskolben mit 1 Th. reinem kohlensaurem Kali und 6 Th. destillirtem Wasser unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Wassers 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde lang kochen, nach dem Abkühlen die Flüssigkeit abgießen und den Bodensatz so lange mit destillirtem Wasser auswachen, bis die Abwaschflüssigkeit nicht mehr auf Curcumä und salpetersaures Silberoxyd reagirt.

Erklärung. Bei dem Verpuffen des geschwefelten oder metallischen Antimons mit Salpeter oxydirt sich dieses auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure in antimonige Säure und Antimonsäure (und Schwefelsäure), welche gleichzeitig Kali von dem zerlegten Salpeter aufnehmen; es entsteht ein Gemenge von (schwefelsaurem) antimonigsäurem und antimonisaurem Kali, welches bei der Behandlung mit Wasser in ein auflösliches basisches und ein unlösliches saures Salz zerfällt; wird statt des reinen schwefelsäurehaltigen Wasser angewendet, so wird auch das basische Salz in ein saures verwandelt und das gesammte Produkt besteht nach Fr. Döbereiner aus antimonigsäurem und antimonisaurem Kali.

Eigenschaften. Der schweißtreibende Spießglanz ist ein weißes geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren, wohl aber in concentrirten Säuren, und nach Geiger auch in Weinstein löst, wirkt nicht brechenregend und schmilzt erst in der Weißglühhitze; aus der salzsauren Auflösung wird es durch Wasser weiß zu Hydrat und durch Schwefelwasserstoff orangefarben zu Goldschwefel niedergeschlagen.

Prüfung. Er darf nur wenig gelblich, von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nicht gefärbt und von verdünnter kochender Essigsäure nicht gelöst werden; entsteht durch diese ein Aufbrausen, so ist entweder nicht gut ausgewaschen (Pharm. hannov.) oder mit Kreide oder Bleiweiß verfälscht, wo man dann mit oxalsaurem Kali auf Kalk und mit Schwefelwasserstoff auf Blei prüft; er darf ferner an kochendes Wasser keine salzigen Theile abgeben und mit Kohle in einer Glasröhre erhitzt keinen knoblauchartigen Geruch und kein Sublimat von Arsen ausgeben.

Anwendung. Dieses Antimonialpräparat wurde früher als ein schweißtreibendes, absorbirendes, zertheilendes und brustreinigendes Mittel angewendet, dient aber jetzt nur noch zur Darstellung des Antimonorydes und des reinen Antimonmetalles.

Kali arsenicosum.

Arsenigsaures Kali, Arseniis kalicus s. Potassae.

Dieses Salz ist nur im aufgelösten Zustand officinell als: Liquor s. Solutio arsenicalis Fowleri, Arseniis Potassae liquidus, Liquor Potassae Arsenitis, Solutio Arsenitis kalici, Mixtura s. Solutio mineralis, Liquor antipyreticus; Arsenigsaure Kaliflüssigkeit, kalihaltige Arsenikauflösung, Fowler's Arseniklösung, Arseniktropfen. Pharm. bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov. und saxon., Codex hamb.

Man erhält dieses Präparat auf die Weise, daß man die feingepulverte arsenige Säure mit kohlensaurem Kali und destillirtem Wasser so lange kocht, bis sich jene gelöst hat, und nach dem Erkalten und Filtriren, wenn dieses nothwendig ist, den Spiritus und so viel Wasser zusetzt, daß eine bestimmte Gewichtsmenge Flüssigkeit erhalten wird. Die Vorschriften der angegebenen Pharmacopöen sind jedoch hier ziemlich abweichend unter einander:

Ph. bavar.	1 Gr. Arsen. alb.	1 Gr. Kali carb.	100 Gr. Aqua;	Solut. = 100 Gr.
„ Hass.	64 „ „ „	64 „ „ „	10 Unz. „ „	1/2 Unze Spir. Lavend. „ = 12 Unz.
„ boruss.	61 „ „ „	61 „ „ „	8 „ „ „	1/2 „ „ Spir. Angel. comp. „ = 12 „
„ slesv. hols.	61 „ „ „	61 „ „ „	6 „ „ „	1/2 „ „ „ „ = 16 „
„ hannov.	61 „ „ „	61 „ „ „	6 „ „ „	1/2 „ „ „ Lavend. comp. „ = 12 „
„ saxon. wie die Pharm. boruss.				
Codex hamb., wie die Pharm. slesv. hols.				

Hiernach verhält sich die Menge der arsenigen Säure in einer Unze und kommt auf jeden Gran (von fener) Flüssigkeit

	Ein Unze enthält arsenige Säure	Ein Gran arsenige Säure in
Nach der Pharm. Hassiae, borussic., hannov. und saxon.	5 ¹ / ₃ Gran	90 Gr. Flüssigkeit
Nach der Pharm. bavar.	4 ² / ₃ „	100 „ „
Nach der Pharm. slesv. hols. und dem Codex hamburg.	4 „	120 „ „

Die Fowler'sche Arseniklösung wird als ein reizendes, die Säfte verbesserndes, in gehörigen Gaben nervenstärkendes Mittel gegen intermittirende Fieber und herpetische Krankheiten angewendet, aber mit großer Vorsicht, da sie in größeren Gaben gefährlich, selbst tödlich ist.

Kali arsenicicum, Arsenias kalicus s. Potassae, Biarsenias kalicus, Sal arsenicale Macqueri; arsenisaures Kali, Macquer's arsenikalisches Mittelsalz.

Dieses Salz, welches in England als äußerliches Mittel angewendet wird, erhält man durch Schmelzen der arsenigen Säure mit ihrem gleichen Gewicht Salpeter, Auflösen in Wasser und Krystallisiren; es bildet weiße quadratische Säulen und Nadeln, schmeckt salpeterähnlich, ist luftbeständig, in Wasser löslich und wirkt giftig.

Kali aceticum.

Acetas kalicus s. Potassae, Terra foliata Tartari, Tartarus acetosus, Alkali Tartari acetatum s. Aceto saturatum, Alkali vegetabile cum Aceto, Lixivia acetata, Arcanum Tartari, Magisterium Tartari purgans; Essigsäures Kali, Weinsteinblätter erde, geblätterte Weinsteinerde. Pharm. wirt., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. et badens., Codex hamburg.

Geschichte. Eine flüssige Verbindung von Pottasche mit Weinessig ist schon Plinius bekannt gewesen, aber erst im 13ten Jahrh. wurde das trockne essigsäure Kali von Raym. Lull beschrieben; es kam später in Vergessenheit, bis es von Sennert im 17ten Jahrh. wieder in Erinnerung gebracht und später von Müller, wahrscheinlich wegen seiner schmutzig grauen Farbe und blättrigen Beschaffenheit, Terra foliata Tartari secretissima genannt wurde. Schon Neumann rieth an, es durch Rösten oder Calciniren, Auflösen in Wasser und Verdampfen farblos

darzustellen und Lowitz lehrte im Jahr 1786 hierzu den Gebrauch der Holzkohle. Bucholz stellte es später aus kohlensaurem Kali und essigsaurem Blei, Dörffurth aus letzterem und schwefelsaurem Kali dar.

Darstellung. Das essigsaure Kali wird nach den oben angegebenen Pharmacopöen auf die Weise bereitet, daß man destillirten oder concentrirten Essig mit gereinigter Pottasche (nach der Pharm. saxon. und badens. mit reinem kohlensaurem Kali) sättigt, die neutrale Flüssigkeit in einem zinnernen Kessel bis auf den dritten Theil ihres Volumens verdampft, dann das Evaporat, wenn es gelblich oder braun erscheint und alkalisch reagirt, was fast immer der Fall ist, mit gut ausgeglühtem Kohlenpulver kocht, filtrirt, mit concentrirtem Essig neutralisirt und hierauf in einer Porcellanschale bis zur Trockne verdunstet, wobei gegen das Ende nur schwaches Feuer gegeben und die Salzmasse mit einem silbernen oder porcellanenen Spatel so lange umgerührt und zerdrückt werden muß, bis es ein staubig trocknes Pulver darstellt, welches noch warm in trockne Gläser gebracht und gut verschlossen aufbewahrt wird. Nimmt man concentrirten Essig und sättigt diesen mit einer Auflösung von reinem kohlensaurem Kali, wobei sehr zweckmäßig etwas Essigsäure ungebunden bleibt, indem sie beim Abdampfen verdunstet, so erhält man sogleich ein ganz farbloses Salz.

Das von Bucholz vorgeschlagene Verfahren der Darstellung des essigsauren Kali besteht darin, daß man in einen filtrirten Auszug von Pottasche, welcher ohngefähr das Zehnfache an Wasser enthält, so lange eine Auflösung von essigsaurem Bleioryd in Wasser setzt, als noch ein Niederschlag entsteht (auf 19 Theile krystallisirten Bleizucker werden 7 bis $7\frac{1}{2}$ Theile trocknes kohlensaures Kali erfordert), dann die filtrirte Flüssigkeit wieder schwach alkalisch macht, nochmals filtrirt, den Niederschlag auswäscht, die vereinigte Flüssigkeit mit concentrirtem Essig schwach übersäuert und nun mit Schwefelwasserstoff auf Blei prüft; entsteht hierdurch eine dunkle Färbung oder ein Niederschlag, so wird die ganze Flüssigkeit in eine hohe Flasche gegeben und in dieselbe mittels einer bis an den Boden der Flasche reichenden Gasleitungsröhre so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei als Schwefelblei abgeschieden ist, was man daran erkennt, daß eine abfiltrirte Probe nicht weiter durch Schwefelwasserstoff verändert wird. Man läßt dann die Flüssigkeit an einem mäßig warmen Ort offen so lange stehen, bis sich aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hat, filtrirt, süßt das Schwefelblei gut aus und verdampft das Filtrat zur Trockne. — Weniger zweckmäßig ist die Methode, nach welcher das essigsaure Kali durch Zerlegung des schwefelsauren Kali mit essigsaurem Bleioryd ausgeführt wird; beide Methoden dürfen überhaupt nur von geübten, vorsichtigen und gewissenhaften Arbeitern befolgt werden und lassen sich jetzt gänzlich beseitigen, da in dem Handel ein sehr reiner und billiger concentrirter Essig vorkommt.

Erklärung. Die Essigsäure hat eine stärkere Verwandtschaft zu den Basen als die Kohlsäure und treibt diese aus ihren Verbindungen aus, was wegen der gasförmigen Beschaffenheit unter Brausen und Schäumen statt findet. Das Braun- oder Farbigerwerden des mit destillirtem Essig gesättigten Kali rührt theils von öligen Theilen, theils von einem Gehalt an Aldehyd her. — Essigsaures Blei und kohlensaures Kali zerlegten sich gegenseitig durch Austausch ihrer Bestandtheile, was durch die Formel

$(\text{PbO} + \bar{\text{A}}) + (\text{KO} + \text{CO}_2) = (\text{PbO} + \text{CO}_2) + (\text{KO} + \bar{\text{A}})$ versinnlicht wird.

Eigenschaften. Das essigsaure Kali krystallisirt nur aus seiner sehr concentrirten, honigdicken Lösung beim langsamen Abkühlen in langen, dünnen, verworrenen Säulen und Nadeln, oder auch in Blättern, erstarrt aber bei rascher Abkühlung zu einer schuppigen Salzmasse, die durch Umrühren beim Entwässern vollkommen pulverig wird; es hat einen gelind salzigen, schwach erwärmenden und stechenden Geschmack, wird in der Hitze zerstört, zieht sehr begierig Feuchtigkeit an, löst sich ungemein leicht in Wasser (s. unten), ist auch in Weingeist löslich und entwickelt, mit Schwefelsäure oder anderen starken Säuren in Berührung gesetzt, Essigsäure; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + A$ ausgedrückt.

Prüfung. Das essigsaure Kali muß vollkommen weiß, neutral und so viel wie möglich von fremden Salzen frei sein; eine graue oder schwärzliche Farbe zeigt eine theilweise Verkohlung beim Verdampfen oder Schmutztheile, eine gelbliche Eisen und eine grünliche Kupfer an, welche durch Blutlaugensalz genau bestimmt werden; die wässerige Lösung darf nicht auf Curcumä- oder Lackmuspapier reagiren und in essigsaurem Baryt oder Silberoxyd nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag hervorbringen; diejenigen Salze, welche die gereinigte Pottasche verunreinigen, bleiben beim Lösen in Weingeist zurück, durch welchen sich auch die Verfälschung mit weinsteinsaurem Kali erkennen läßt, welches darin unlöslich ist; in diesem Fall verursacht der Zusatz von einer Säure zu der concentrirten wässerigen Lösung die Abscheidung von Weinstein (saurem weinsteinsaurem Kali). Andere metallische Verunreinigungen, durch Abdampfen in kupfernen oder zinnernen Kesseln herbeigeführt oder durch Zersetzung des Bleizuckers erhalten, erkennt man durch Schwefelwasserstoff (Kupfer und Blei) und durch Goldauflösung (Zinn, als Goldpurpur auftretend), Blei auch noch beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohr an den sich bildenden Metallkugeln. Das mit Schwefelwasserstoff von Blei befreite essigsaure Kali kann aber auch unterschwefeligsäures Kali enthalten, wo es dann mit Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag giebt.

Anwendung. Das zertheilend und harntreibend wirkende essigsaure Kali wird innerlich in Lösungen bei Skrophulosis, Hydrops, Crethismen und Störungen im Lebersystem, leichtern Magen- und Darmverhärtungen und äußerlich als Nidchmittel (saures Nidchsalz) in Verbindung mit saurem schwefelsaurem Kali, wodurch Essigsäure entwickelt wird, angewendet. Seine wässerige Lösung ist officinell als:

Liquor Kali acetici s. Acetatis kalici s. Terrae foliatae Tartari, Acetas Lixiviae solutus, Acetas Potassae liquidus s. aquosus, Liquor Salis Alkali vegetabilis acetatus; Essigsaure Kalilösung, Blätterweinsteinerdeflüssigkeit. Pharm. wirt., bavar., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens. Codex hamburg.

Die essigsaure Kalilösung wird nach der Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon und badens. und dem Codex hamburg. durch Auflösung von 1 Th. essigsaurem Kali in 2 Th. destillirtem Wasser dargestellt und soll dann ein spec. Gewicht von 1,14 bis 1,15 haben. Nach der Pharm. wirt. sollen 2 Unzen vollkommen trocknes essigsaures Kali mit 8 Unzen höchst rectificirtem Weingeist übergossen und einige Tage digerirt, der Weingeist bei gelindem Feuer abgezogen und die farbige Flüssigkeit filtrirt werden, oder man soll 1 Theil gereinigte Pottasche mit der hinreichenden Menge Weinessig sättigen, filtriren und die Flüssigkeit im Sandbad bis auf 3 Th. Rückstand verdunsten, wodurch man aber eine braune Lösung des essigsauren Kali erhält. Eine der letzten gleiche

Vorschrift giebt die Pharm. austriac., nur soll man statt des Weinessigs mit Wasser verdünnte Essigsäure anwenden und die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,20 haben. Nach der Pharm. bavar. soll man gereinigte Pottasche mit Essigsäure von 1,05 bis 1,055 spec. Gewicht sättigen und die neutralisirte Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,230 bis 1,235 haben. Als *Liquor Kali acetici crudi*, *Saturatio Kali carbonici eum Aceto parata*, *Liquor digestivus Boerhavi*, werden nach dem Codex hamb. 6 Drachmen gereinigte Pottasche mit 1 Pf. oder der hinreichenden Menge rohem französischem Essig gesättigt ist; die Flüssigkeit soll ein spec. Gewicht von 1,04 haben. Für *Potio Riverii* giebt die Pharm. hannov. dieselbe Vorschrift.

Die reine essigsaure Kalilösung bildet eine klare, farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche wie das essigsaure Kali geprüft wird und nicht zu lange vorräthig gehalten werden darf, indem sie sich nach und nach zersetzt und zuletzt nur noch kohlensaures Kali gelöst enthält.

Kali benzoicum und *chinicum*, Benzoesaures und Chinasaures Kali, sind nicht officinell.

Kali citricum, *Citras kalicus* s. *Potassae*, Citronensaures Kali, Pharm. badens.

Das reine citronensaure Kali wird nach der angegebenen Pharmacopöe auf die Weise bereitet, daß man reines kohlensaures Kali, in der sechsfachen Menge Wasser gelöst, mit einer Auflösung von Citronensäure beinahe neutralisirt, die Flüssigkeit einige Stunden stehen läßt, colirt, dann vollständig neutralisirt und bei gelindem Feuer unter fleißigem Umrühren zur Trodne verdunstet, wo es dann eine weiße, salzige Masse darstellt, die in gegen den Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützten Gläsern aufbewahrt wird. Man prüft es auf die Verunreinigungen des kohlensauren Kali und der Citronensäure (s. S. 469 d. B.). — Ein unreines Präparat, als *Kali citratum* s. *Sal Absynthii citratum officinell*, erhält man nach der Pharm. bavar. und der älteren Pharm. horuss. auf die Weise, daß man kohlensaures Kali mit Citronensaft neutralisirt, nach 12 Stunden Ruhe abgießt, filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trodne verdunstet, wo eine röthlichbraune, sehr hygroskopische, in 8 Th. kaltem und in dem gleichen Gewicht siedendem Wasser lösliche Masse vom Geruch des frisch gebackenen Brotes und von kühlend salzigem Geschmack zurückbleibt, die in ihrer wässerigen Auflösung mit Kalk-, Baryt-, Blei- und Silbersalzen in Salpetersäure lösliche Niederschläge geben muß und bei Zusatz von Essigsäure keinen Weinstein fallen lassen darf; sie enthält neben citronensaurem auch äpfelsaures Kali und die färbenden, extraktiven, schleimigen und zuckerigen Theile des Citronensaftes. — Wird 1 Drachme kohlensaures Kali mit der hinreichenden Menge Citronensaft neutralisirt und der colirten Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$ Unzen destillirtes Wasser zugesetzt, so erhält man den *Liquor Kali citrati*, *Saturatio Kali carbonici*, *Potio Riverii*, *Mixtura salina Riverii*, *Riverisches Tränkchen* der Pharm. slesv. hols. und des Codex hamb.; diese Flüssigkeit darf, wie die Auflösung beider obiger Präparate, bei der Vermischung mit Schwefelwasserstoff keine Metallverunreinigungen fund geben.

Kali malicum, äpfelsaures Kali, ist nicht officinell; *Kali himalicum*, saures äpfelsaures Kali, ein dem Weinstein analoges Salz, ist von J. W. Döbereiner zur Aufnahme in den Arzneischatz empfohlen worden und kann am einfachsten wohl auf die Weise

erhalten werden, daß man den Saft der Vogel- oder Berberis-
beeren mit Kohlenpulver und Eiweiß klärt, hierauf das Filtrat zur
Syrupsdicke verdunstet, den Rückstand in Weingeist aufnimmt, wodurch
der Schleim abgeschieden wird, die vom Weingeist durch Destillation be-
freite wässerige Flüssigkeit in zwei gleiche Theile trennt, die eine Hälfte
genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, dann die andere Hälfte zusetzt
und zur Krystallisation verdunstet.

Kali meconicum, mekonsaures Kali, welches in seiden-
glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, ist nicht officinell.

Kali oxalicum acidum.

Bioxalas kalicus s. Potassae, Kali bioxalicum, Superoxalas s. Hyper-
oxalas kalicus s. Lixiviae s. Potassae, Oxalium, Sal oxalicum, Sal
Acetosellae s. Acetosae. Saures oder doppelt oxalsaures oder
Kleesaares Kali, Sauerkleesalz, Kleesalz, Zuckerweinstein.
Pharm. bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov. und badens.,
Codex hamburg.

Darstellung. Das saure oxalsaure Kali findet sich in mehreren
Pflanzengattungen (s. S. 474 d. B.) und wird besonders aus Oxalis
Acetosella und corniculata und Rumex Acetosa Linn. in den Gegenden,
wo diese Pflanzen häufig vorkommen, auf die Weise gewonnen, daß man
die Pflanzen zerstampft und auspreßt, den erhaltenen Saft aufkocht,
von dem sich hierbei abscheidenden grünen Stoff trennt und in eine höl-
zerne Bütte giebt, wo man ihm noch etwas Thon zusetzt, nach 1 bis
2 Tagen von dem Bodensatz abgießt und den hellen Saft in einem
blanken kupfernen Kessel gehörig eindampft und dann zum Krystalli-
siren bringt, das nach einigen Tagen erhaltene Salz aber, welches braun
ist, durch Umkrystallisiren (auch durch Vermischen der Lösung mit Eiweiß,
Aufkochen und Abschäumen) reinigt; 100 Pfund Sauerklee geben 50 Pfund
Saft, woraus aber nur 8 Loth reines Salz gewonnen werden. —
Die von Bauquelin gemachte Entdeckung, daß pektische Säure beim
gelinden Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat in Oxalsäure verwandelt
und dadurch oxalsaures Kali gebildet wird, wurde von Gay-Lussac
weiter verfolgt und von diesem Chemiker nachgewiesen, daß sehr viele
vegetabilische und einige animalische Stoffe beim Schmelzen mit den
Alkalihydraten dieselbe Umänderung erleiden und Geiger erhielt aus
1 Loth Papierschnitzeln, welche mit 1 Unze Kalihydrat und 3 Unzen
Wasser zur Trockne eingekocht und dann die trockne Masse so weit erhitzt
wurde, bis dieselbe verkohlt war, beim Auslaugen und Krystallisiren über
6 Drachmen neutrales oxalsaures Kali, welches auf die Weise in das saure
Salz verwandelt wird, daß man es in der geringsten Menge kaltem
Wasser löst und die Lösung mit so viel mäßig concentrirter Salzsäure
vermischt, als zur Sättigung der Hälfte des in dem neutralen Salze
erforderlichen Alkali erforderlich ist wobei sich schon der größte Theil
des gebildeten sauren Salzes krystallinisch, der Rest aber beim Verdunsten
ausscheidet und eine Lösung von Chlorkalium in Wasser hinterbleibt
 $2 (KO + C_2O_3) + HCl = (KO + 2 C_2O_3) + KCl + HO$. —
Am einfachsten erhält man aber das saure oxalsaure Kali auf die Weise,
daß man eine Auflösung von Oxalsäure in Wasser in zwei gleiche Ge-
wichtshälften theilt, die eine Hälfte ganz genau mit einer Auflösung
von reinem kohlensaurem Kali sättigt und dann die andere Hälfte der

Dralsäurelösung zusetzt, worauf die saure Flüssigkeit zur Krystallisation befördert wird.

Eigenschaften. Das saure oralsaure Kali krystallisirt in weißen, durchscheinenden, schiefen rhombischen Säulen, die mit der Zeit undurchsichtig werden, sonst aber luftbeständig sind; es zerfällt beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen in Kohlenorydgas, Kohlenäuregas, Wasser und kohlen-saures Kali, erregt in Staubform einen starken Reiz in der Nase, schmeckt scharf, fast heißend scharf, und löst sich in 40 Theilen kaltem und in 6 Theilen kochendem Wasser; in Weingeist ist es unlöslich. Das saure oralsaure Kali wird durch concentrirte Schwefelsäure in Kohlenäure und Kohlenorydgas verwandelt, wirkt in seiner Auflösung auf alle Salze der erdigen Alkalien und die meisten der Erzmetalloxyde fällend, indem sich in Wasser und Weingeist unlösliche oralsaure Salze bilden, und ist nach der Formel $KO + 2 C_2O_3 + 2 HO$ zusammengesetzt.

Prüfung. Das saure oralsaure Kali muß die angeführten Eigenschaften besitzen; es darf beim Erhitzen keinen brenzlichen Geruch entwickeln und keinen schwarzen, kohlenhaltigen Rückstand hinterlassen, was statt findet, wenn Weinstein oder andere pflanzensaure Salze beigemischt sind. Die Verfälschung mit saurem schwefelsaurem Kali erkennt man leicht an der größeren Löslichkeit desselben; ferner giebt dann die Lösung beim Vermischen mit der Lösung eines Blei- oder Barytsalzes einen in Salpetersäure unauflöselichen Niederschlag und das trockne Salzgemische giebt beim Erhitzen kein kohlen-saures, sondern schwefelsaures Kali.

Anwendung. Das saure oralsaure Kali wurde früherhin als kühlendes Mittel in der Medicin angewendet (vergl. aber Nachstehendes); jetzt benutzt man es nur noch als Reagens auf Kalksalze und zur Darstellung der Dralsäure und deren Salze. Auch bedient man sich häufig seiner zur Reinigung des weißen Leinzeuges, des Holzes u. dergl. von Tintenflecken, zu welchem Zweck man aber die Stelle zuvor einige Zeit mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in Berührung bringen muß, um das höher oxydirte Eisen in Eisenorydul zu verwandeln, welches mit der Dralsäure eine in Wasser lösliche und deshalb leicht zu entfernende Verbindung bildet.

Das saure oralsaure Kali äußert, wie die reine Dralsäure, tödtliche Wirkungen auf den thierischen Organismus und darf deshalb nach den policei-medicinischen Verordnungen einiger Länder gar nicht aus den Apotheken behufs der Bereitung von Limonade oder zum Reinigen der Zeuge von Tintenflecken, sondern statt seiner die Weinsäure verabreicht werden. Seine tödtliche Wirkung ist so schnell, daß gewöhnlich ärztliche Hülfe zu spät kommt, wenn sie noch gesucht wird. Die Symptome der Vergiftung bestehen in heftigem Brennen in der Magen- und oft-mals auch im Schlund, worauf unmittelbar oder nach einigen Minuten heftiges, meist bis zum Tode anhaltendes Erbrechen schwarzer, bisweilen sanguinolenter Massen, sehr kleine und kaum fühlbare Pulse, große Schwäche, Betäubung, Anästhesie, Taubheit der Extremitäten, Gliedmaßenkälte, kalte mit klebrigem Schweiß bedeckte Haut, Bläue der Nägel und Finger und kurz vor dem gewöhnlich in der ersten Viertelstunde oder etwas später erfolgenden Tode Convulsionen, bei minder heftigen Fällen aber die Symptome einer entzündlichen Darmaffection mit heftigen Unterleibsschmerzen, zwängenden und blutigen Stühlen, starker Zungenanschwellung und Entzündung des Mundes. Es dürfen keine Brech- oder verdünnenden Mittel gegeben werden, da die verdünnte Säure noch heftiger wirken soll; am besten eignet sich als jedoch rasch anzuwendendes Gegenmittel

die mit etwas Wasser angerührte Kreide oder Magnesia, da hierbei unlösliche Verbindungen entstehen und nach Thomson 2 Drachmen oxalsaurem Kalk bei Thieren keine Unbequemlichkeit erregen. In den ausgebrochenen Flüssigkeiten wird die Oxalsäure durch salzsauren Kalk, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd nachgewiesen, in den thierischen Flüssigkeiten läßt sie sich nach Coindet und Christison nicht erkennen, weil sie wahrscheinlich bei ihrem Durchgang durch die Lungen eine Zersetzung erleidet, Wöhler hat sie jedoch im Harn wieder gefunden.

Kali oxalicum neutrale, Oxalas kalicus s. Potassae, Neutrales oxalsaures oder klee-saures Kali.

Dieses Salz erhält man durch Neutralisation des sauren Salzes oder der Säure mit kohlensaurem Kali oder beim Schmelzen organischer Substanzen mit Kalihydrat (vergl. bei Darstellung des sauren Salzes). Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen, ungleich sechsseitigen, mit zwei Flächen schief zugeschärften Säulen, ist luftbeständig, verliert bei $+160^{\circ}$ nahe 10% Wasser, schmeckt scharf salzig und löst sich in 3 Theilen Wasser, nicht in Weingeist. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + C_2O_3 + HO$ ausgedrückt.

Kali quadroxalicum, Quadroxalas kalicus s. Potassae, Vierfach oxalsaures oder klee-saures Kali.

Man erhält dieses Salz durch Auflösung des Sauerklee-salzes in verdünnter Salzsäure und Krystallisiren; es bildet farblose, durchsichtige, schiefe Oktaeder, an welchen zwei Ecken abgestumpft sind, verliert bei $+128^{\circ}$ 14% Wasser, entläßt in höherer Temperatur Oxalsäure und löst sich schwieriger in Wasser als das Sauerklee-salz. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + 4(C_2O_3 + HO) + 3HO$ ausgedrückt.

Kali pecticum, Pectinsaures Kali (vergl. S. 479 d. B.)

Kali succinicum, Bernsteinsaures Kali, ist krystallisirbar, aber nicht officinell.

Kali tartaricum.

Tartras kalicus s. Potassae, Tartarus tartarizatus s. solubilis, Alkali vegetabile tartarizatum, Sal diureticum vegetabile; Weinstein-saures Kali, Kalitartarat, tartarisirter oder auflöslicher Weinstein. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., und badens., Codex hamburg.

Geschichte. Das neutrale weinsteinsäure Kali scheint schon Paracelsus bekannt gewesen zu sein, da es von Barchusen 1695 unter dem Namen Balsamus Samech Paracelsi oder Tartarus tartarizatus erwähnt wird; Lemery kannte es schon 1675 unter dem Namen Sal vegetabile. Börhaye lehrte 1732 seine Bereitung, indem 1 Th. Weinstein in einem zinnernen Kessel mit 10 Th. Wasser bis zum Kochen erhitzt, die Lösung mit Oleum Tartari per deliquium bis zur Sättigung tropfenweise vermischt, das Filtrat bis zur Salzhaut verdunstet und der Krystallisation überlassen werden sollte. Spielmann lehrte im Jahr 1763 den umgekehrten Weg zur Bereitung des weinsteinsäuren Kalis, nämlich eine erhitzte Auflösung von kohlensaurem Kali mit gepulvertem Weinstein bis zur Sättigung zu versetzen, ein Verfahren, welches bald überall aufgenommen wurde und jetzt noch befolgt wird.

Darstellung. Eine beliebige Menge kohlensaures Kali (durchgehend gereinigtes Pottasche, nur die Pharm. badens. schreibt reines kohlensaures Kali vor) wird in 6 bis 8 Theilen Wasser gelöst, die

Lösung in einem zinnernen oder silbernen Kessel bis zum Sieden erhitzt und in dieselbe bis zur Neutralisation gepulverter gereinigter Weinstein eingetragen. Das zum Sättigen dienende Gefäß muß sehr geräumig sein und der Weinstein darf nur in kleinen Portionen und unter Umrühren zugesetzt werden, damit die Flüssigkeit durch zu plötzliche und reichliche Entwicklung von Kohlensäure und dadurch bedingtes Aufbrausen nicht zum Uebersteigen kommt; zuletzt wird sie öfters geprüft, ob sie neutral ist d. h. nicht mehr auf Curcumä- und auch nicht auf Lakmuspapier reagirt; färbt sie letzteres bleibend roth, so ist bereits zu viel Weinstein zugesetzt worden und nun muß zu der Salzlösung so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen gesetzt werden, bis jene nicht mehr auf Lakmuspapier reagirt. Ein Ueberschuß von Weinstein findet immer dann statt, wenn bei dem letzten Zusatz von Weinstein gar kein oder nur ein schwaches Aufbrausen statt gefunden hat. — Auf 7 Th. trocknes kohlensaures Kali sind 19 bis 20 Th. Weinstein erforderlich. — Die neutralisirte Flüssigkeit wird nun entweder — wie nach der Pharm. wirt. und austriac. — nach dem Filtriren sogleich zur Trockne verdunstet, oder — wie nach der Pharm. bavar. und Hass. — erst zur Hälfte verdunstet, nach 24 Stunden filtrirt und hierauf zur Trockne eingedampft und das trockne Salz aufbewahrt, oder — wie nach den übrigen oben angegebenen Pharmakopöen — unmittelbar nach der Sättigung, anfangs in einem zinnernen Kessel, später in einer Porcellanschale, bei gelinder Wärme und unter fleißigem Umrühren mit einer Porcellanspatel oder einem starken Glasstab bis zur Trockne verdunstet, der trockne Rückstand in 10 bis 12 Th. destillirtem Wasser aufgelöst, die trübe Lösung 24 bis 48 Stunden oder so lang der Ruhe überlassen, bis sie sich völlig geklärt hat, dann durch ein mit Wasser genäßtes Filter von Druckpapier geseiht und das vollkommen helle Filtrat in einer Porcellanschale bei gelinder Wärme und zuletzt, beim Eintreten des Salzhäutchens, unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab bis zur Trockne oder so weit verdunstet, daß eine feuchte, sich bröckelnde Salzmasse entsteht, die auf einem mit weißem Druckpapier belegten und bedeckten Spansieb an einem mäßig warmen Orte vollkommen ausgetrocknet, ganz fein zerrieben und in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt wird.

Man kann auch das weinsteinsaure Kali, obgleich schwierig, in Krystallen erhalten, wenn man seine reine Lösung bis zur Syrupsdicke verdunstet und das Evaporat an einem warmen Orte mehrere Tage der Ruhe überläßt.

Nach Duflos' Angabe erhält man auf die Weise das krystallisirte weinsteinsaure Kali rein, wenn man in einem irdenen Napfe von passender Größe $4\frac{1}{2}$ Th. kohlensaures Kali in 15 bis 20 Th. Wasser löst, den Napf an einen warmen Ort stellt, in die darin befindliche Lösung einen Porcellandurchschlag so einhängt, daß derselbe etwa 1 Zoll tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht, und auf derselben 12 Th. durch verdünnte Salzsäure gereinigten Weinstein in ganzen Krystallen giebt; nach 12 bis 24 Stunden hat sich der Weinstein gelöst und die sonst klare Flüssigkeit wird filtrirt und in einer Porcellanschale stark concentrirt, hierauf in einem warmen Sandbad über Nacht der Abkühlung überlassen und die dann von den reichlich gebildeten, schönen, klaren Krystallen abgegossene Mutterlauge in gleicher Weise verdunstet, bis sie keine klaren Krystalle mehr abscheidet und durch die Concentration des in ihr enthaltenen weinsteinsauren Kalles undurchsichtig trübe erscheint. Man verdunstet

sie nun zur Trockne, löst den Rückstand in 4 Th. kaltem reinem Wasser auf, filtrirt von dem abgelagerten Kalksalz ab, neutralisirt mit Weinstein-säure und verdunstet zur Krystallisation. Sämmtliche Krystalle läßt man auf einem bedeckten Glastrichter abtröpfeln und trocknen, worauf sie zu einem mittelfeinen Pulver zerrieben werden.

Das weinsteinsaure Kali wird auch bei der Bereitung der Weinstein-säure nach der S. 487 und 488 d. B. angegebenen Vorschrift als Nebenprodukt gewonnen und durch Auflösen des eingedampften Salzes in der zehnfachen Menge kaltem reinem Wasser u. s. w. gereinigt.

Erklärung. Der Weinstein ist saures weinsteinsaures Kali und nimmt bei der Berührung mit kohlen-saurem Kali unter Entwicklung dessen Kohlen-säure noch 1 Aequiv. Kali auf, um das neutrale Salz zu bilden. Er enthält aber auch eine Quantität weinsteinsäuren Kalk, selbst wenn er mit Salzsäure behandelt worden ist, welcher mit dem neutralen weinsteinsäuren Kali eine Art Doppelsalz bildet, welches aber bei der Lösung des eingetrockneten Salzes in einer hinreichend großen Menge Wasser (im Winter ist nur die fünffache Menge Wasser erforderlich) zerfällt und den weinsteinsäuren Kalk fallen läßt, wenn die Flüssigkeit der Ruhe überlassen bleibt. Zugleich wird durch das Eindampfen und Wiederauflösen die in der gereinigten Pottasche (kohlen-saurem Kali) noch vorhanden gewesene Kiesel-erde abgetrieben.

Eigenschaften. Das weinsteinsaure Kali krystallisirt aus der concentrirten Lösung in einem Hauptwerk von farblosen, durchsichtigen, mit zwei Flächen zugeschärften, gerade rhombischen Säulen, welche kein Wasser enthalten und an der Luft feucht werden; in den Apotheken findet man es immer als eine weiße, pulverige Salzmasse, welche an der Luft feucht wird, ohne völlig zu zerfließen. In der Glühbige wird es zerlegt und hinterläßt eine schwarze Masse, welche beim Auslaugen kohlen-saures Kali giebt; es ist geruchlos, schmeckt milde salzig, etwas bitterlich, und löst sich in 3 bis 4 Th. kaltem und in allen Verhältnissen in kochendem Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, auch in 240 Th. Wein-geist auf; die wässerige Lösung ist der freiwilligen Zerfetzung unterworfen und darf daher nicht vorrätzig gehalten werden. Fast alle Säuren und sauren Salze verwandeln es in Weinstein, indem sie ihm die Hälfte seiner Basis entziehen, was bei seiner medicinischen Verordnung berücksichtigt werden muß; selbst einige Neutral- und Mittelsalze, wie Glaubersalz, Kochsalz, Bittersalz u. s. w. und die sauren Fruchtsäfte, wie Syrupus Citri, Pulpa Tamarindorum etc. veranlassen dieselbe Erscheinung. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + T$ ausgedrückt.

Prüfung. Das weinsteinsaure Kali muß die angeführten Eigenschaften haben und darf nicht sauer oder basisch reagiren und gelb oder braun gefärbt sein, was entweder von organischen, aus Holz, Filtrir-papier u. s. w. gezogenen Materien herrührt oder durch Eindampfen in eisernen Gefäßen und Umrühren mit eisernen Spateln bedingt ist. Die concentrirte Auflösung darf bei starker Verdünnung mit Wasser keine Trübung (von weinsteinsäurem Kalk) geben, wenn die Pharmakopöen das geeignete Verfahren vorgeschrieben haben, mit Schwefelwasserstoffwasser keinen gelben oder dunkelfarbigen Niederschlag bilden (Zinn oder Kupfer) und durch Blutlaugensalz nicht blau gefärbt oder gefällt werden (Eisen). Die in der gereinigten Pottasche enthaltenen fremden Salze (vergl. Kali carbonicum depuratum) erkennt man, wenn sie in zu großer Menge in das weinsteinsaure Kali übergegangen sind, daran, daß sich dieses nicht

vollständig in 3 bis 4 Theilen Wasser löst; in der mit Salpetersäure versetzten und von dem abgesehiedenen Weinstein abfiltrirten Flüssigkeit dürfen salpetersaurer Baryt (schwefelsaure Salze), salpetersaures Silberoxyd (salzsaure Salze oder Chloride) und oxalsaures Kali (Kalksalze) keine Niederschläge hervorbringen; geringe Trübungen hindern jedoch keine medicinische Anwendung nicht und können in Folge der vorschriftsmäßigen Bereitungsweisen nicht vermieden werden.

Anwendung. Das weinsteinsaure Kali wird als lösendes, gelinde abführendes und harntreibendes Mittel innerlich in Pulvern, pulveraufnehmenden Formen und Auflösungen im Anfange gastrischer, nervöser, galliger, mit einer verdorbenen Schleimsekretion im Unterleib verbundener Fieber, bei remittirenden Kinderfiebern, erethischen Leberleiden, galligen Störungen, besonders aber gegen Hämorrhoidalalleiden, und gegen andere, auf nervösen Störungen in den Unterleibsorganen und im Lymphdrüsenysteme bedingte Krankheitszustände und auch äußerlich zu Klystieren angewendet.

Kali tartaricum acidulum.

Tartras kalicus s. Potassae acidulus, Bitartras kalicus s. Potassae, Kali bitartaricum, Tartarus, Acidum Tartari veterum; Saures oder doppeltweinsteinsaures Kali, saures Kalitartrat, Weinstein, Weinsalz. Pharm. uti supra.

Vorkommen und Reinigung. Der gewiß eben so lang als der Wein aus Trauben bekannte Weinstein findet sich in vielen Säften, namentlich in dem Weintraubensaft, welcher je nach der Zeit der Reife einen wechselnden Gehalt davon hat und namentlich in dem Saft der unreifen Trauben in großer Menge enthalten ist. Er setzt sich aus dem Wein beim Aufbewahren (durch Zunahme des Weisteingehaltes in Folge der Nachgährung) ab und bildet auf dem Holze der Fässer mehr oder weniger dicke, steinartige Krusten, rohen Weinstein, Tartarus crudus, welche, wenn sie eine gewisse Dicke erlangt haben, gewöhnlich von den Bindern beim Repariren der Fässer von den Dauben der zerlegten Fässer losgeschlagen werden und in Gestalt ziemlich harter und schwerer Rinden entweder als rother Weinstein, Tartarus ruber, wenn er von rothen Weinen stammt und braunroth ist, oder als weißer Weinstein, Tartarus albus, wenn er von weißen Weinen abstammt und mehr oder weniger hellgrau ist, in den Handel kommen. Der rohe Weinstein besteht aus festen, an der einen Seite zu einer dichten Masse zusammengewachsenen, an der anderen Seite von einander getrennten und ausgebildeten prismatischen Krystallen von saurem weinsteinsaurem Kali und ist mit Farbstoff, Hefen, anderen beim Klären des Weines sich absetzenden Körpern und insbesondere mit weinsteinsaurem Kalk vermengt, welcher nach Walchner auf der Oberfläche zuweilen in farblosen oder graulichweißen, glasglänzenden, durchscheinenden, ziemlich weichen, 2 bis 5 Linien langen, wasserhaltigen Krystallen sitzt.

Der rohe Weinstein wird im Großen in besondern Anstalten, in Frankreich besonders zu Montpellier und in Deutschland am Rhein, in den Weinsteinraffinerien auf die Weise gereinigt, daß man in einem kupfernen verzinneten Kessel 8 bis 10 Eimer Wasser zum Sieden bringt, dann 75 bis 90 Pfund gepulverten rohen Weinstein zusetzt, das Ganze

$\frac{1}{2}$ Stunde lang im Sieden erhält (hierbei mitunter Eiweiß, Kohlenpulver oder etwas unterchlorigsaures Kali zusetzt), dann die Flüssigkeit kochend heiß in einem Bottich filtrirt und das Filtrat 24 bis 30 Stunden lang dem ruhigen Erkalten überläßt, worauf sich am Boden des Bottichs unreinere, an den Wänden aber reinere Weinsteinkrystalle abgesetzt haben. Diese werden nach dem Abgießen von der Mutterlauge in der hinreichenden Menge reinem siedendem Wasser aufgelöst und das Ganze einige Zeit im Sieden erhalten, damit der Extraktivstoff durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes in den unlöslichen Zustand übergeführt wird, und das beschriebene Verfahren nochmals wiederholt. Sind nun die Weinsteinkrystalle noch nicht vollkommen weiß, so löst man sie nochmals in kochendem Wasser und setzt nun 1 Pfund weißen magern Thon zu, welcher durch seinen Kalkgehalt den sauren weinsteinsäuren Kalk neutralisirt und durch die Thonerde die färbenden Stoffe anzieht; nach dem Filtriren und ruhigen Abkühlen schießt der Weinstein in weißen Krystallen an, die unter den Bezeichnungen *Crystalli Tartari s. Tartarus depuratus*, *Weinsteinkrystalle*, *gereinigter Weinstein*, in den Handel kommen. — Beim schnellen Abkühlen der heiß filtrirten Weinsteinlösung bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine aus sehr feinen Krystallen bestehende Salzhaut, welche früher für besonders reiner Weinstein gehalten und als *Cremor Tartari*, *Weinsteinrahm*, in den Handel gebracht wurde; jetzt versteht man unter letzteren Bezeichnungen den mit kaltem Wasser abgewaschenen, wieder getrockneten und zu einem feinen Pulver zerriebenen gereinigten Weinstein.

Eigenschaften. Das saure weinsteinsäure Kali krystallisirt in weißen, durchsichtigen oder durchscheinenden, meistens matten, ziemlich harten, rhombischen Säulen mit abgestumpften Seitenecken und scharfen Seitenkanten oder in ungleich sechsseitigen Säulen mit zwei Flächen zugespitzt; die im Handel vorkommenden Krystalle sind gewöhnlich undeutlich und hängen ungeordnet zusammen. Es ist luftbeständig, reagirt sauer, knirscht zwischen den Zähnen und hat einen schwach säuerlichen Geschmack. Es löst sich nach Spielmann in 160, nach Berzelius in 95 Th. kaltem und in 15 Th. kochendem Wasser, gar nicht in Weingeist, aber leicht in concentrirten Mineralsäuren, schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen und Verbreitung eines eigenthümlichen, allen weinsteinsäuren Salzen zukommenden Geruches und liefert bei der trocknen Destillation feste brenzliche Weinsteinensäure (vergl. S. 495 d. B.) und hinterläßt kohlenhaltiges kohlen-saures Kali. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $KO + 2T + HO$ ausgedrückt. Es enthält, wie es im Handel vorkommt, immer mehr oder weniger weinsteinsäuren Kalk, nach Bauquelin 5 bis 7, nach Bucholz sogar bis 14%, welcher sich beim Sättigen der Weinsteinlösung mit einer Basis ausscheidet und nach Stürenberg auf die Weise enisern wird, daß man den fein gepulverten Weinstein mit seinem gleichen Wasser, dem zuvor auf jedes Pfund 1 Unze chemisch reine Salzsäure zugesetzt worden ist, eine Stunde lang kocht, dann die saure Flüssigkeit abgießt und den rückständigen Weinstein so lange mit kaltem Wasser abwäscht, bis das Waschwasser durch Silberauflösung keine Salzsäure mehr anzeigt. — Der Weinstein verbindet sich sehr leicht mit anderen Basen zu Doppelsalzen, von welchen verschiedene officinell sind, die sogleich unten beschrieben werden.

Prüfung. Der rohe Weinstein wird bisweilen mit Sand, Thon und anderen erdigen Substanzen verfälscht, was leicht dadurch entdeckt

wird, daß man ihn mit einer warmen alkalischen Lauge löst, wobei diese Substanzen zurückbleiben. Der gereinigte Weinstein ist bisweilen kupfer- oder eisenhaltig; solche Krystalle sind gewöhnlich grünlich oder gelblich gefärbt und für die medicinische Anwendung gänzlich zu verwerfen. Das Kupfer erkennt man leicht dadurch, daß die heiße Auflösung durch Blutlaugensalz rothbraun (bei Gegenwart von Eisen auch blau) gefällt wird und der durch Einäschern des Weinsteins erhaltene Rückstand Ammoniakflüssigkeit blau färbt. Eine Verfälschung mit schwefelsaurem Kali, wie sie bisweilen vorkommen soll, giebt sich leicht dadurch zu erkennen, daß die wässerige Lösung des so verfälschten Weinsteins mit Chlorbarium einen Niederschlag giebt, der sich nicht vollständig wieder in Salzsäure oder Salpetersäure auflöst; Koch fand in dem Grus des gereinigten Weinsteins nahe $\frac{1}{3}$ jenes Salzes beigemischt, welches sich schon bei genauer Besichtigung erkennen ließ. Auch ein blei- und arsenhaltiger Weinstein ist in der neueren Zeit beobachtet worden.

Anwendung. Der gereinigte Weinstein wird als ein kühlendes, eröffnendes und harntreibendes Mittel bei Blutwallungen und venösen Congestionen, gegen Vollblütigkeit im Unterleib und Pfortaderstehen, in galligen Fiebern, im Anfang gastrischer und exanthematischer Fieber und bei akuten Wassersuchten, auch beim Erbrechen Schwangerer und gegen falschen Schwindel gewöhnlich in Pulverform, seltner in Latwergen und Auflösungen innerlich und als Augen- und Zahnpulver äußerlich angewendet. Sonst dient er noch zur Bereitung der Weinsteinensäure, mehrerer weinsteinsaurer Doppelsalze, des reinen kohlen sauren Kalis, des schwarzen Flusses u. s. w.

Kali natronato-tartaricum.

Tartras kalicus s. Potassae et Sodae, Tartras kalico-natricus, Tartarus natronatus, Sal Seignette s. polychrestum Seignette, Tartarus solubilis de Seignette, Soda tartarisata, Sal Rupellense, Alkali minerale tartarisatum, Weinstein saures Kali-Natron, Kali-Natron-Tartrat, Natronweinstein, natronisirter Weinstein, Seignettesalz, Seignette's löslicher Weinstein oder Polychrestsalz. Pharm. wirt., bavar., Hass., holl., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Cod. hamburg.

Geschichte. Der Natronweinstein wurde im Jahr 1672 von dem Apotheker Peter Seignette in Rochelle wahrscheinlich bei einer beabsichtigten Darstellung des tartarisirten Weinsteins, wo er statt der Pottasche das aus der Soda gezogene Alkali angewendet haben mag, entdeckt und das Verfahren 60 Jahre von ihm und seinen Nachfolgern geheim gehalten, bis im Jahr 1731 Geoffroy und Boulduc, unabhängig von einander, es durch Sättigen des Weinsteins mit dem aus der Soda gewonnenen Alkali darzustellen lehrten, aber die chemische Natur der Verbindung nicht erkannten, was erst im Jahr 1769 durch Scheele's Entdeckung der Weinsteinensäure geschah. Dieser Chemiker wandte, wegen der damals nur sehr unrein bekannten Soda, das Kochsalz zur Bereitung des Natronweinsteins an, und schrieb vor, zu der kochenden Lösung aus 2 Pfund Weinstein, die mit Pottaschenkali fürerst gesättigt worden war, $5\frac{1}{2}$ Unze Kochsalz zu setzen und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten, wobei zuerst Natronweinstein, später aber Chlorkalium krystallisirt; später wurde die Menge des Kochsalzes bis auf 11 Unzen vermehrt.

Wenzel stellte zuerst 1777 den Natronweinstein durch Zersetzung des neutralen weinsteinsauren Kalis mit schwefelsaurem Natron dar und Götting beschrieb dieses Verfahren im Jahr 1782 genauer, dem zu Folge auf 3 Th. neutrales weinsteinsaures Kali $2\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaures Natron genommen werden sollten. Da aber die beiden hierbei entstehenden Salze, das weinsteinsaure Kali-Natron und das schwefelsaure Kali nur schwierig durch die Krystallisation zu trennen sind und man die Soda immer reiner darzustellen lehrte, so kehrte man wieder auf den Weg der unmittelbaren Zusammensetzung zurück, welcher auch in allen oben genannten Pharmakopöen vorgeschrieben wird. Im Jahr 1842 machte Mohr ein Verfahren bekannt, das weinsteinsaure Kali durch Chilisalpeter (Salpetersaures Natron) zu zersetzen, wobei man neben Natronweinstein Salpeter erhält, die sich leicht durch Krystallisation trennen lassen.

Darstellung. Man bereitet dieses Salz allgemein auf die Weise, daß man eine beliebige Menge kohlen-saures Natron in einem zinnernen Kessel in der sechsfachen Gewichtsmenge kochendem Wasser auflöst und zu der Auflösung unter den bei dem weinsteinsauren Kali angegebenen Vorsichtsmaßregeln so lange gepulverten Weinstein (auf 1 Pfund kohlen-saures Natron sind ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Pfund erforderlich) setzt, als noch ein Aufbrausen statt findet und bis die Flüssigkeit vollkommen gesättigt ist. Man läßt diese dann in einem steinernen Topfe 12 bis 24 Stunden stehen, gießt sie von dem abgetrennten weinsteinsauren Kalk ab, bringt diesen nach dem Durchsieben der Flüssigkeit auf das Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und verdampft dann die ganze Flüssigkeit so weit, bis ein Tropfen derselben auf einen kalten Körper gebracht, nach dem Erkalten Krystalle bildet, worauf man das Evaporat in einer Porcellanschale mit flachem Boden langsam erkalten und krystallisiren läßt. (Die Krystalle wachsen ziemlich einzeln, wenn das Gefäß weit und flach ist, und werden immer größer, wenn man die krystallisirende Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden lang bei einer Temperatur von 25 bis 30° C. erhält.) — Die abgossene Mutterlauge wird noch so oft verdunstet und der Abkühlung überlassen, als noch ausgebildete Krystalle entstehen, die man sämmtlich auf einen Trichter abtröpfeln läßt, mit wenig kaltem destillirtem Wasser abwäscht und trocknet.

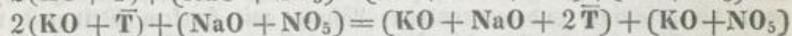
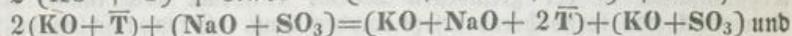
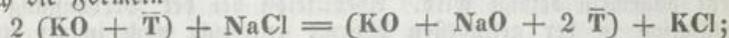
Man hat die Beobachtung gemacht, daß nicht nur die Abscheidung des weinsteinsauren Kalkes viel vollständiger, sondern auch eine ausgebildete Krystallisation des Natronweinsteins statt finde, wenn die Lösung, aus welcher letzterer krystallisiren soll, einen geringen Ueberschuß von Natron hat, weshalb von der Pharm. boruss., Hassiae, slesv. hols., saxon. und badens. vorgeschrieben wird, die Auflösung des kohlen-sauren Natrons nicht vollständig mit Weinstein zu sättigen oder, besser, zu der neutralisirten Flüssigkeit auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen kohlen-sauren Natrons vor der Abkühlung noch $\frac{1}{2}$ Unze von diesem zusetzen. — Sind die Krystalle des Weinsteinnatrons nicht durchsichtig, so müssen sie in der dreifachen Menge kaltem destillirtem Wasser aufgelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gebracht werden. Zuweilen bildet sich aus der Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten eine verworrene Salzmasse, welche aus traubensaurem Kali-Natron besteht und auf Traubensäure benutzt werden kann.

Man kann auch das von Duflos für die Bereitung des weinsteinsauren Kalis angegebene Verfahren zur Bereitung des Natronweinsteins befolgen, nimmt dann statt des kohlen-sauren Kalis die doppelte Menge

krySTALLISIRTES kohlensaures Natron und läßt die von dem abgetriebenen weinsteinsauren Kalk abfiltrirte und concentrirte Flüssigkeit nicht in dem heißen Sandbad, sondern an einem kühlen Orte erkalten.

Erklärung. Der Weinstein kann selbst schon als ein Doppelsalz betrachtet werden, in welchem 1 Aequiv. Basis durch 1 Aequiv. Wasser vertreten wird = $(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + \text{HO} + \bar{\text{T}}$, dessen schwache basische Natur durch das hinzukommende kohlensaure Natron aufgehoben, es also ausgeschieden und unter Entwicklung von Kohlensäure Natron von dem Weinstein zu einem neutralen Doppelsalz gebunden wird; der Proceß läßt sich durch die Formel

$(\text{KO} + 2\bar{\text{T}} + \text{HO}) + (\text{NaO} + \text{CO}_2) = [(\text{KO} + \bar{\text{T}}) + \text{NaO} + \bar{\text{T}}] + \text{CO}_2 + \text{HO}$ ausdrücken. Die übrigen oben angedeuteten Darstellungsweisen werden durch die Formeln



hinreichend erklärt.

Eigenschaften. Der Natronweinstein krySTALLISIRT in ansehnlichen, wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen, 6-, 8- und 10seitigen Säulen oder stellt durchscheinende Bruchstücke derselben dar, verwittert an der Luft partiell auf der Oberfläche, hat einen muschligen, glasglänzenden Bruch und ähnelt dem Borax und Alaun so sehr, daß man Bruchstücke dieser drei Salze dem äußeren Ansehen nach gar nicht unterscheiden kann. Es schmilzt leicht in seinem KrySTALLWASSER, wird im Feuer zersezt (Unterschied vom Borax und Alaun, die nur ihr KrySTALLWASSER dabei entlassen), schmeckt nicht unangenehm, gelinde salzig und kühlend, löst sich in 2 1/2 Th. kaltem, in 1/2 Th. heißem Wasser, nicht in Weingeist, und verhält sich gegen Säuren und saure Salze wie das neutrale weinsteinsaure Kali. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{KO} + \text{NaO} + 2\bar{\text{T}} + 10\text{HO}$ ausgedrückt; nach Mitscherlich und Schaffgotsch enthält er aber nur 8 Aequiv. KrySTALLWASSER, was von Fresenius bestätigt wurde.

Prüfung. Der Natronweinstein muß die angeführten Eigenschaften besitzen, völlig neutral und seine wässerige Lösung frei von Metallen, schwefelsauren Salzen und Chloriden sein, die durch die bei dem weinsteinsauren Kali angegebenen Reagentien erkannt werden; weinsteinsaurer Kalk bleibt beim Lösen in 3 Theilen Wasser zurück; die in der wässerigen Lösung durch Blei- oder Barytsalze gebildeten Niederschläge lösen sich vollständig in Salzsäure oder Salpetersäure.

Anwendung. Der Natronweinstein wird als ein Digestiv- und Abführungsmittel in Pulvern und Auflösungen besonders bei gastrischen, galligen Unverdaulichkeiten, venösen Störungen im Pfortadersystem, Leberanschwellungen und den dadurch bedingten gelb- und wassersüchtigen, hämorrhoidalen Nebeln angewendet und ist ein Bestandtheil des Infusum Sennae cum Salibus.

Kali ammoniato-tartaricum.

Tartras kalicus s. Potassae et ammonicus, Tartras kalico-ammonicus, Tartarus ammoniatus s. ammoniacalis, Tartarus solubilis ammoniacalis, Cremor Tartari solubilis ammoniacalis, Sal Ammoniacum tartaricum, Alkali volatile tartarisatum, Weinstein saures Kali-

Ammoniumoxyd, Kali-Ammoniaktartrat, Ammoniakweinstein, löslicher ammoniakalischer Weinstein. Pharm. wirt., Hass., boruss., hannov., saxon. et badens., Codex hamburg.

Geschichte. Der Entdecker des Ammoniakweinsteins ist unbekannt, jedoch wird dieses Salzes schon 1675 von Lemeray zur Bereitung des unlöslichen Brechweinsteins Erwähnung gethan; Nothe gab 1710 eine unvollständige, erst 1750 bekannt werdende, und Casp. Neumann die bessere, jetzt im Wesentlichen noch befolgte Vorschrift. Man dampfte, wie noch die Pharm. wirt. vorschreibt, die Lösung des mit Ammoniak gesättigten Weinsteins zur Trockne ab, wobei aber ein großer Theil des Ammoniaks entweicht und das Präparat nur theilweise leicht in Wasser löslich ist. Westrum schlug 1798 vor, das Salz krystallisirt darzustellen, was von Trommsdorff, Gren und Bucholz zweckmäßig gefunden wurde und jetzt allgemein befolgt wird. Aber selbst bei der Verdunstung zur Krystallisation in der gelindesten Wärme entweicht noch immer etwas Ammoniak, das fortwährend ersetzt werden muß. Gempt schlug deshalb vor, die gesättigte und concentrirte Lösung mit starkem Weingeist vorsichtig zu übergießen und ruhig stehen zu lassen, wobei durch die Anziehungskraft des Weingeistes zum Wasser, die aber nur sehr langsam wirkt, ohne irgend einen Verlust von Ammoniak das Salz in schönen Krystallen erhalten wird.

Darstellung. Nach der Pharm. Hass. und hannov. und dem Codex hamburg. wird 1 Theil gereinigter Weinstein in 3 bis 4 Th. kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Aegammoniak oder (nach der Pharm. hannov.) mit kohlensaurem Ammoniak schwach übersättigt, die filtrirte Flüssigkeit bis zur anfangenden Trockne in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in 1 Theil Aegammoniakflüssigkeit aufgenommen und die abgeseigte helle Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach der Pharm. boruss. und saxon. wird die durch Lösen des Weinsteins in hinreichendem kochendem Wasser und Sättigen mit kohlen-saurem Ammoniak erhaltene Flüssigkeit erst concentrirt, dann mit etwas Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction vermischt und der Abkühlung und Krystallisation überlassen. Die Pharm. badens. hat das Duflos'sche Verfahren aufgenommen, welches darin besteht, daß man in concentrirter Aegammoniakflüssigkeit, welche sich in einem verschließbaren Glas befindet, bei sehr gelinder Wärme und unter fleißigem Umschütteln soviel gepulverten Weinstein auflöst, daß das Ammoniak noch etwas vorherrschend bleibt, die warme Flüssigkeit colirt und an einem sehr kühlen Ort der Krystallisation überläßt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle werden auf einen Glastrichter zum Abtröpfeln gebracht und getrocknet, die Mutterlaugen aber concentrirt und mit etwas concentrirtem Aegammoniak vermischt der Krystallisation überlassen. Wenn es die Zeit gestattet, so ist es immer zweckmäßig, die concentrirte, aber vollkommen neutrale Lösung des Ammoniakweinsteins unter der Vorsichtsmaßregel mit 85procentigem oder noch stärkerem Weingeist zu übergießen, daß sich beide Flüssigkeiten nicht vermischen, und das Ganze an einem ruhigen Ort so lange stehen zu lassen, bis durch die Anziehung des Weingeistes zum Wasser die Krystallisation beendet ist; werden dann die gebildeten Krystalle noch mit Weingeist abgeseigt, so lassen sie sich schon an bewegter Luft, ohne Verlust von Ammoniak, vollkommen austrocknen; will man aber nur ein Salzpulver haben, so vermischt man die Lösung des Ammoniakweinsteins so lange mit 85procentigem Weingeist, als noch in

einer hellen Probe dadurch ein klein krystallinischer Niederschlag entsteht, der mit etwas Weingeist gewaschen und auf ein Papier ausgebreitet getrocknet wird.

Erklärung. Das reine oder kohlenfaure Ammoniak verhält sich gegen die Weinsteinlösung ganz wie das kohlenfaure Natron und verbindet sich mit dem einen Aequiv. Weinstensäure zu weinsteinsaurem Ammoniumoryd, welches mit dem neutralen weinsteinsauren Kali ein krystallisirbares, neutrales Doppelsalz bildet, das aber schon in gelinder Wärme einen Theil Ammoniak entläßt, weshalb der Zusatz von frischem Ammoniak nach der Concentration erforderlich ist.

Eigenschaften. Der Ammoniakweinstein krystallisirt in wasserhellen, regelmäßigen, 4- und 6seitigen, durch zwei Flächen zugespitzten Säulen, welche zuerst durchsichtig sind, mit der Zeit aber trübe werden und an trockner, kohlensäurehaltiger Luft Ammoniak entlassen, wobei Weinstein regenerirt wird; es hat einen kühlenden, stechenden und salzigen Geschmack und löst sich in 2 Th. kaltem und in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser auf; die Auflösung wird durch Erhitzen säuerlich. Der Ammoniakweinstein wird durch alle Säuren und Salze, unter Regeneration des Weinstens, und durch ägende und kohlenfaure Alkalien, unter Entwicklung von Ammoniak, zersetzt und ist nach der Formel $KO + H_4NO + 2 T + HO$ zusammengesetzt.

Prüfung. Der Ammoniakweinstein muß die angeführten Eigenschaften besitzen, möglichst neutral reagiren und in der angegebenen Menge Wasser löslich sein und darf nicht durch Schwefelwasserstoff verändert werden.

Anwendung. Der Ammoniakweinstein wird innerlich in Pulvern, zweckmäßiger aber in der Auflösung als ein schweiß- und harntreibendes Mittel angewendet, jedoch muß seine leichte Zersezbarkeit durch Säuren und saure Salze, selbst durch schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium, Chlorbarium und Metallsalze berücksichtigt werden.

Kali ferro-tartaricum.

Tartas kalicus s. Potassae et Ferri, Tartas kalico-ferricus s. Potassae ferruginosus, Tartarus ferruginosus s. chalybeatus s. martiatus, Ferrum tartarisatum s. potabile, Chalybs tartarisatus, Mars solubilis; Weinsteinfaures Kali-Eisenoxyd, Kali-Eisenoxydtartrat, Eisenweinstein, Stahlweinstein. Pharm. boruss. und saxon., Codex hamburg.

Im unreinen Zustand: Globuli Tartratis Ferri et Potassae, Glob. Tartratis ferrici, Glob. martiales s. chalybeati s. martiales solubiles, Glob. Tartari martiales s. ferruginosi s. martiales, Boli Martis, Pyri martiales; Eisenweinstein kugeln, Eisen- oder Stahlkugeln. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov. austriac., saxon et. badens., Codex hamburg.

Geschichte. Der Eisenweinstein wurde zuerst von Angelus Sala im Anfange des 17ten Jahrhunderts beschrieben und auf die Weise dargestellt, daß 4 Th. Weinstein mit 1 Th. Eisenfeile und der hinreichenden Menge Wasser mit einander gekocht, die Lösung bis zur eintretenden Salzhaut verdunstet und die beim Abfühlen sich bildenden grünlichen, nur wenig Eisen enthaltenden Krystalle getrocknet und aufbewahrt wurden.

Dieses Verfahren wurde von Bucholz, welcher den hierbei thätigen chemischen Proceß näher studirte und genau erkannte, wesentlich verbessert, jedoch erst von den Herausgebern der preussischen Pharmacopöe vom Jahr 1829 ein anderes Verfahren eingeführt, dem zu Folge ein gleichmäßiges Präparat erhalten wird. Die Eisenweinsteinkugeln scheinen zuerst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts dargestellt worden zu sein.

Darstellung. Man erhält den reinen Eisenweinstein nach dem von der Pharm. boruss. zuerst angegebenen und von der Pharm. saxon. und dem Codex hamb. aufgenommenen Verfahren auf die Weise, daß man $1\frac{1}{2}$ Unzen Eisenchloridlösung (Liquor Ferri muriatici oxydati) mit der hinreichenden Menge Wasser verdünnt, die Flüssigkeit so lange mit Aetzalkalilauge vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen sorgfältig mit Wasser auswäscht, hierauf mit 1 Unze gereinigtem Weinstein und 8 Unzen destillirtem Wasser zur Hälfte einkocht, die rückständige Flüssigkeit bei gelindem Feuer bis zur Consistenz eines dünnen Extractes verdunstet, den Rückstand mit 3 Unzen destillirtem Wasser übergießt und die filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trocne verdunstet; die trocne Salzmasse wird in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Das früher gebräuchliche, von Bucholz eingeführte Verfahren der Darstellung des Eisenweinsteins ist folgendes: Man vermischt 4 Th. gepulverte Weinsteinkrystalle mit 1 Th. reiner, kupferfreier Eisenfeile und rührt das Gemenge in einer Porcellanschale mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei an, welcher in ein warmes Sandbad gestellt und die Masse öfters umgerührt wird; hat sie eine steife Consistenz erlangt, so wird sie wieder mit heißem destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, weiter digerirt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis man keine weitere Einwirkung der Stoffe auf einander mehr wahrnimmt und eine kleine Probe der Masse beim Erhitzen mit der sechsfachen Menge Wasser kein weißes Pulver (Weinstein in saures Eisenoxydul-Kali) mehr zurückläßt, sondern sich fast vollständig löst. Man übergießt dann die Masse mit der sechsfachen Gewichtsmenge kochendem Wasser, rührt Alles gut um, filtrirt die Auflösung und dampft das Filtrat in einer Porcellanschale zur Trocne ab, zerreibt den Rückstand in einem warmen Mörser zu einem feinen Pulver und bewahrt dieses in einem trocknen, gut verschlossenen Glase auf. Nach Hänle wird die Lösung des Eisens in Weinstein sehr befördert, wenn man einige reine Silbermünzen in die Flüssigkeit giebt und bis zum Sieden erhitzt, wobei unter beträchtlicher Gasentwicklung die Bildung des weinsteinsäuren Eisenoxydul-Kali weit schneller erfolgt und dieses durch den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes früher in Drydsalz übergeht.

Für die Darstellung der Stahlweinsteinkugeln geben die oben genannten Pharmacopöen, mit Ausnahme der württembergischen, eine der Bucholz'schen gleiche Vorschrift, nur daß man rohen (nach der Pharm. bavar. und austriac. aber gereinigten) gepulverten Weinstein mit $\frac{1}{4}$ reiner Eisenfeile vermischt, das Gemenge mit Wasser anrührt und in einem irdenen Gefäß im Dampf- oder Sandbad unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdunsteten Wassers so lange digerirt, bis die Masse gleichsam harzig erscheint und eine Probe sich fast vollständig in Wasser mit grüner Farbe löst, worauf man sie in (gewöhnlich) 1 Unze schwere Kugeln formt, diese im Schatten langsam austrocknet und gut aufbewahrt. Nach der Pharm. slesv. hols. und dem Codex hamburg. sollen die Kugeln vor dem Trocknen in einen dünnen Schleim von arabischem Gummi getaucht werden, wodurch sie beim Trocknen einen glänzenden

Ueberzug erhalten und gegen den Einfluß feuchter Luft geschützt werden. Im Fall die Masse nicht bindend ist und die Kugeln nach dem Trocknen rissig werden, soll man jene nach Sklepinski in kleinen Stücken in der Trockenkammer vollkommen austrocknen, pulverisiren, abwiegen, dann das Pulver mit Wasser zu einem steifen Teig anstoßen, diesen wieder wiegen und nun die erforderliche Anzahl Kugeln daraus formen. Nach der Pharm. wirt. soll man 6 Unzen alkoholisirte Eisenfeile mit 12 Unzen gepulvertem weißem Weinstein vermischt in einem gläsernen Gefäß mit 6 bis 8 Unzen gewöhnlichem Weingeist übergießen, das Ganze an einen warmen Ort stellen, bis die Masse ausgetrocknet ist, dann wieder dieselbe Menge Weingeist darauf gießen und dieses Verfahren so oft wiederholen, bis die Masse harzartig geworden ist, worauf man sie in taubeneigroße Kugeln formt und diese trocknet.

Erklärung. Die meisten Erzmetalloryde und namentlich die Eisenoryde werden leichter von dem Weinstein, als von Mineralsäuren und der Weinstensäure gelöst; kommt daher Eisenoryd oder metallisches Eisen mit Weinstein und Wasser in Berührung, so wird ersteres unmittelbar gelöst, letzteres aber auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers oxydirt (was beim Einlegen einer Silbermünze durch den erhöhten positiv elektrischen Zustand des Eisens beschleunigt wird) und in Eisenorydul verwandelt, welches sich mit dem einen Aequiv. Weinstensäure und dem neutralen weinstensäuren Kali zu in Wasser nur schwierig löslichem weinstensäurem Eisenorydalkali verbindet, bei der Berührung mit Luft und Wasser aber noch so viel Sauerstoff aufnimmt, daß das Drydul in Dryd übergeht, welches mit dem Weinstein verbunden bleibt und damit ein leichtlösliches Doppelsalz bildet. Die schwarze Farbe der Eisenweinsteinfugeln ist durch den Gerbstoff des rohen Weinstens bedingt, welcher ebenfalls etwas Eisenoryd bindet und eine schwarze Verbindung darstellt. — Aus dem Angegebenen geht hervor: 1) daß die Lösung des Eisens in Weinstein und die darauf folgende Digestion nicht in einem eisernen Kessel, wie man früher vorschrieb und es auch neuerdings von Münch wieder vorgeschlagen worden, unternommen werden darf, indem dann das durch den Sauerstoff der Luft sich bildende Drydsalz durch Eisenaufnahme wieder in Drydulsalz verwandelt wird, und 2) daß die Darstellung aller aus dem Weinstein zu verfertigenden Präparate nicht in eisernen Gefäßen statt finden darf, indem jene dann durch Eisen verunreinigt werden.

Eigenschaften. Der Eisenweinstein stellt eine dunkel gelbbraune, zum Theil mehr oder weniger ins Olivengrüne gehende, pulverige Salzmasse dar, wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfließen, hat einen süßlichen, schwach alkalischen, nicht merklich zusammenziehenden Geschmack, reagirt alkalisch und löst sich in 4 Theilen Wasser und auch etwas in Weingeist auf; die wässrige Lösung ist dunkelgelb und läßt bei Zusatz von Säuren keinen Weinstein, sondern basisches weinstensäures Eisenoryd fallen, welches sich in überschüssiger Säure wieder löst; nur Weinstensäure verursacht die Fällung von Weinstein, Alkalien geben aber keine Niederschläge. Nach Dulk ist der Eisenweinstein eine Verbindung von 4 Aequiv. neutralem weinstensäurem Kali = $4(KO + T)$, mit 1 Aequiv. basischem weinstensäurem Eisenoryd = $Fe_2 O_3 + \bar{T}$. — Die Eisenweinsteinfugeln sind mehr braunschwarz, wenn roher Weinstein zu ihrer Bereitung verwendet wurde, weniger in Wasser löslich, geben mit 8 bis 10 Theilen Wasser ein gallertartiges Magma und lassen bei größerer Verdünnung etwas Eisen und Unreinigkeiten fallen.

Prüfung. Beide Präparate müssen die angegebenen Eigenschaften haben und dürfen nach dem Einäschern beim Uebergießen mit Ammoniak dieses nicht blau färben, indem sie sonst Kupfer enthalten; der Eisenweinstein muß sich vollkommen in Wasser auflösen.

Anwendung. Der Eisenweinstein wird innerlich und am zweckmäßigsten in Auflösungen als ein tonisch-lösendes Mittel und die Stahlfugeln äußerlich zu allgemeinen und örtlichen Bädern benutzt. — Als ein Eisenweinstein enthaltendes Präparat ist hier noch die *Tinctura Ferri tartarici*, *Tinctura Martis tartarisata Ludovici* oder *aperitiva Glauberi*, weinsteinsaure Eisentinktur, Eisenweinsteintinktur, Ludwig's tartarisirte oder Glaubers eröffnende Eisentinktur zu erwähnen. Nach der Pharm. wirt. wird sie auf die Weise bereitet, daß man 1 Th. Eisenvitriol und 4 Th. gereinigter Weinstein mit 72 Th. Wasser zur Trockne verdunstet, den Rückstand einige Tage der Luft aussetzt, bis er feucht geworden ist, und ihn nun mit einem Gemische von 4 Th. Zimmtwasser und 8 Th. rectificirtem Weingeist auszieht; nach der Pharm. horuss. und slesv. hols. wird 1 Th. Eisenvitriol und 1 Th. gereinigter Weinstein mit 12 Th. Wasser unter fortwährendem Umrühren bis zur Honigconsistenz verdunstet, auf den Rückstand 12 Th. Franzbranntwein gegossen und nach der Lösung die Flüssigkeit filtrirt. Es wird jedoch auf keine der vorgeschriebenen Methode ein immer sich gleich bleibendes Präparat erhalten. Werden in 4 Unzen dieser braungelben Tinktur 2 Drachmen Schwarzwurzel-extract gelöst, so erhält man die *Tinctura Martis helleborata*.

Kali antimoniato-tartaricum.

Tartras kalicus s. Potassae et Oxydi Stibii, *Tartras kalico-stibicus*, *Tartras Lixiviae stibiatus*, *Tartras Antimonii*, *Kali stibiato-tartaricum*, *Tartarus stibiatus s. emeticus*, *Antimonium tartarisatum*; Weinsteinsaures Antimonoryd-Kali, Kali-Antimonorydtartrat, Weinsteinsaures Spießglanzorydkali, Spießglanzweinstein, Brechweinstein, Spießglanzhaltiger Weinstein. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex hamburg.

Geschichte. Der Brechweinstein wurde von Mynsicht im Jahr 1631 entdeckt und aus *Crocus metallorum* und gereinigtem Weinstein durch 3- bis 4tägige Digestion mit Feldkümmelwasser dargestellt. Viele Chemiker und Pharmaceuten haben sich seit dieser Zeit mit der Ermittlung einer besseren Darstellungsmethode dieses so wichtigen Präparates beschäftigt; so 1648 Glauber, auf 1 Th. Spießglanzglas oder Spießglanzblumen 3 Th. Weinstein, 1661 Ludovici, gleiche Theile Metallsafran und Weinstein, 1688 Zwölfer, auf 1 Th. Spießglanzblumen 6 Th. Weinstein, 1675 Lemery, welcher zuerst krystallisirten Brechweinstein bereitete, auf 1 Th. Spießglanzleber 4 Th. Weinsteinnahm, 1698 die Verfasser des brandenburgischen Dispensatoriums, gleiche Theile fein geriebenes Spießglanzglas oder Metallsafran und Weinstein mit 6 Th. Regenwasser 2 Tage lang zu digeriren, dann zu kochen und kochend heiß zu filtriren, den auskrystallisirten Brechweinstein mit Wasser abzuspülen und zu einem gleichmäßigen Pulver zu zerreiben; ferner gaben 1728 und 1729 Friedr. Stabel und Valent. Kräutermann der vorigen ähnliche Vorschriften; Macquer empfahl 1766 zuerst und später Berg-

man das Algarothypulver; die Herausgeber der Pharmacopoea horuss. von 1799 ließen gleiche Theile Metallsafran und Weinstein mit der 12fachen Gewichtsmenge Wasser eine Stunde oder noch länger sieden und die filtrirte Flüssigkeit krystallisiren und sämtliche aus den verschiedenen Mutterlaugen erhaltenen und abgespülten Krystalle zu einem gleichförmigen Pulver zerreiben, welches Verfahren von Fischer 1801 als das beste erklärt wurde; Hermbsädt empfahl 1802 zum Kochen der Stoffe einen Kessel von Spießglanz zu benutzen; 1805 gab Gehlen dem Algarothypulver den Vorzug zur Brechweinsteinbereitung und Bucholz, welcher in den Jahren 1806 und 1811 zeigte, daß das Spießglanzoryd sich weit leichter mit dem Weinstein verbinde, als man früher annahm, ließ 3 Th. Spießglanzoryd mit 4 Th. Weinstein und der zur Breiform hinreichenden Menge desillirtem Wasser im Sandbad 2 bis 3 Stunden erwärmen und dann in einem blanken kupfernen Kessel mit einer größeren Menge Wasser kochen. Im Jahr 1832 machte Pfaff eine neue Methode bekannt, den Brechweinstein arsenfrei darzustellen (vergl. unter Pharm. slesv. hols.) — Stabel zeigte 1728 zuerst, daß der Brechweinstein seine brechenerregende Kraft nicht von schwefeligen Theilen des zur Bereitung verwendeten Spießglanzpräparates, wie man nach Lemeroy's Meinung annahm, sondern von dem dadurch aufgelösten Bestandtheil erhalte und Joh. Geoffroy wies 1734 den Spießglanzgehalt durch Versuche dar. Caille zeigte 1799, daß der Brechweinstein aus den verschiedenen Spießglanzpräparaten in den ersten Krystallanschießen, noch mehr aber durch Umkrystallisation ganz gleichmäßig erhalten werde. Bucholz wies 1801 nach, daß bei der Bereitung des Brechweinsteins aus Spießglanzglas auch Kermes gebildet werde und daß die gelbe Farbe des Brechweinsteins von dem Eisengehalt der zu seiner Bereitung dienenden Spießglanzpräparate herrühre. Mit der quantitativen Ermittlung der Bestandtheile des Brechweinsteins beschäftigten sich 1802 Thenard, 1820 Drapiez, 1823 Wallquist, 1824 Göbel, später Philipps, Brandes, Dulk und Dumas. In der neueren Zeit wurde von Knapp nachgewiesen, daß der Weinstein noch in 2 anderen Verhältnissen mit dem Antimonoryd krystallisirbare Verbindungen eingehen kann.

Darstellung. In den oben angegebenen Pharmacopöen werden verschiedene Methoden zur Bereitung des Brechweinsteins empfohlen, die im Wesentlichen in Folgendem bestehen.

Pharm. wirt. 3 Th. Metallsafran und 3 Th. Weinsteinkrystalle mit 15 Th. Wasser 1 bis 2 Tage stehen zu lassen, dann in einem gläsernen irdenen Gefäß bis zur Sättigung des Weinstein zu kochen, heiß zu filtriren, zur Trockne zu verdunsten und zu zerreiben. Oder 1 Th. Spießglanzglas und 2 Th. Weinstein mit 24 Th. reinem Wasser 10 Stunden lang oder bis zur Lösung unter Ersetzung des verdunstenden Wassers zu kochen und die heiß filtrirte Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten.

Pharm. havarica. 3 Th. fein zerriebenes Spießglanzglas und 4 Th. Weinstein mit 8 Th. Wasser in einem irdenen Gefäß unter fleißigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel bis zum Sieden zu erhizen, das verdunstende Wasser zu ersetzen und so lange zu kochen, bis eine herausgenommene Probe bei der Verdünnung mit der 14fachen Menge kaltem Wasser keinen weißen Bodensatz mehr bildet, dann die Masse in 24 Th. bereits kochendes, in einem irdenen oder kupfernen, nicht verzinneten Gefäß befindliches Wasser

zu bringen, einige Male aufzukochen, siedend heiß zu filtriren, den Rückstand mit 1 Th. kochendem destillirtem Wasser auszusüßen, die Flüssigkeit bei 20 bis 25° C. 24 Stunden lang der Krystallisation zu überlassen, die Mutterlauge so oft zur Hälfte einkochen und der Krystallisation zu überlassen, als sich noch farblose Krystalle bilden, sämtliche abgeseigte Krystalle in 14 Th. kochendem Wasser zu lösen, die filtrirte Auflösung 24 Stunden lang bei 20 bis 25° der Krystallisation zu überlassen, die Mutterlauge wiederum so oft einzudampfen, als noch farblose und durchsichtige Krystalle erhalten werden, diese zu trocknen und sämtliche Krystallisationen zu einem gemeinschaftlichen feinen Pulver zu zerreiben.

Pharm. Hass. 12 Th. Metallsafran und 15 Th. Weinstein in einem irdenen Gefäß mit der hinreichenden Menge destillirtem Wasser zu einem nicht zu dicken Brei anzurühren, in einem Sandbad bis zum Aufkochen unter Ersatz des Wassers und fortwährendem Umrühren zu erhitzen, bis die Masse syrupartig, zwischen den Fingern nicht mehr griesig und eine Probe mit Hinterlassung von wenigen braunen Flocken in 15 Th. Wasser löslich ist, dann in einem blanken kupfernen Kessel zu bringen, worin bereits das Achtfache destillirten Wassers im Kochen befindlich ist, $\frac{1}{2}$ Stunde zu kochen, heiß zu filtriren, die nach gehöriger Zeit von den gebildeten Krystallen abgeseigte Mutterlauge so oft zu verdampfen und zu filtriren, als noch gut ausgebildete Krystalle erhalten werden, diese sämtlich zu trocknen, durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von dem auffigenden krystallirten weinsteinsaurem Kalk zu befreien, wiederum zu trocknen, zu einem feinen Pulver zu zerreiben, dieses durch gehöriges Schütteln in einem Glas in der 14fachen Menge kaltem destillirtem Wasser zu lösen, zu filtriren und so oft zur Krystallisation einzudampfen, als noch reine farblose Krystalle erhalten werden, die sämtlich nach dem Trocknen zu einem gemeinschaftlichen feinen Pulver zerrieben werden.

Pharm. boruss. 4 Th. graues Spieglanzoryd und 4 Th. Weinstein mit 4 Th. Wasser in einer Porcellanschale 1 Stunde lang zu digeriren, zuletzt auf 100° C. zu erhitzen, dann so viel destillirtes heißes Wasser zuzusetzen, daß die ganze filtrirte Flüssigkeit 60 Th. beträgt, diese nach den Regeln der Kunst in Krystalle zu verwandeln, die trocknen und zerriebenen Krystalle in der 15fachen Menge kaltem destillirtem Wasser zu lösen und sonst, wie bei der Pharm. Hass. angegebeu ist, zu verfabren.

Pharm. slesv. hols. 2 Th. gereinigter Salpeter und 2 Th. präparirtes Schwefelantimon, mit einander innigst vermengt, in ein bis zum Sieden erhitztes, in einer Porcellanschale befindliches Gemische von 2 Th. englischer Schwefelsäure und 20 Th. destillirtem Wasser in kleinen Portionen, nach und nach, einzutragen, das Ganze unter Umrühren mit einem Glasstab bis zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand mit 20 Th. Wasser aufzukochen, das darin Unlösliche auszuwaschen und dann mit 2 Th. gereinigtem Weinstein und so viel destillirtem Wasser zu vermischen, daß ein dünner Brei entsteht, diesen 3 bis 4 Stunden, unter Ersatz des verdunstenden Wassers und fortwährendem Umrühren in einer Porcellanschale auf 60—70° zu erhitzen, bis das Ganze syrupartig und zwischen den Fingern nicht mehr griesig ist, dann mit 16 Th. destillirtem

Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang zu kochen, die Flüssigkeit kochend heiß zu filtriren, der Krystallisation zu überlassen und sämtliche Krystalle, wie bei der Pharm. Hassiae, in kaltem Wasser zu lösen u. s. w.

Pharm. hannov. 6 Th. Spießglanzoryd (aus Algarothpulver durch Behandlung mit kohlensaurem Kali dargestellt; vergl. S. 223 d. B.) und 8 Th. gereinigten Weinstein in einer Porcellanschale mit der hinreichenden Menge destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei zu verwandeln und dann wie nach der Pharm. Hassiae zu verfahren.

Pharm. austriaca. 8 Th. Metallsafran und eben soviel Weinstein in einem irdenen Gefäße mit 96 Th. kochendem destillirtem Wasser zu übergießen und unter öfterem Umrühren 3 Tage stehen zu lassen, dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Sieden zu erhitzen, heiß zu filtriren, sämtliche Krystallisationen in der hinreichenden Menge destillirtem Wasser zu lösen und durch wiederholtes Verdunsten in Krystalle zu verwandeln, die zerrieben werden.

Pharm. saxonica. 6 Th. gereinigten Salpeter und 6 Th. präparirtes Schwefelantimon wie bei der Pharm. slesv. hols. mit einem Gemische von 6 Th. Schwefelsäure und 60 Th. destillirtem Wasser zu behandeln, zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand mit 20 Th. Wasser zu kochen, heiß aufs Filter zu bringen, das Unlösliche gut auszuwaschen und mit 5 Th. Weinstein und der hinreichenden Menge Wasser vermischt weiter wie nach der Pharm. slesv. hols. zu behandeln.

Pharm. badens. wie nach der Pharm. boruss. darzustellen.

Codex hamburg. 12 Th. präparirtes Schwefelantimon und 10 Th. rohes, getrocknetes salpetersaures Natron (Chilisalpeter) in ein erhitztes, in einer Porcellanschale befindliches Gemische von 12 Th. englischer Schwefelsäure und 24 Th. Wasser nach der bei der Pharm. slesv. hols. angegebenen Weise zu tragen, zu verdampfen, den Rückstand mit Wasser auszuwaschen, noch feucht mit 12 Th. gereinigtem Weinstein und etwas destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei zu vermischen, einige Stunden zu digeriren, mit 96 Th. destillirtem Wasser zu kochen, heiß zu filtriren und die nach den Regeln der Kunst erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisation zu reinigen.

Die in dem einen oder anderen Falle erhaltene Mutterlauge ist nicht weiter zu benutzen und muß weggeschüttet werden, aber so daß keine Hausthiere dazu gelangen können.

Der nach Vorschrift der Pharm. slesv. hols. und saxon. und des Codex hamburg., so wie auch der nach der Vorschrift der Pharm. hannov. bereitete Brechweinstein ist bei gehöriger Arbeit frei von Arsen und Eisen, weil diese beiden Metalle in dem befolgten Verfahren von vorn herein beseitigt werden.

Der Brechweinstein wird sehr häufig in Fabriken bereitet und kann medicinisch verwendet werden, wenn er frei von Eisen und Arsen ist; ersteres läßt sich durch Umkrystallisation entfernen. Ist er aber arsenhaltig, so muß man ihn zum feinsten Pulver zerreiben, dieses mit 2 Th. kaltem destillirtem Wasser übergießen, das Ganze auf ein Filter geben und nach Ablauf der Flüssigkeit nochmals mit 2 Theilen kaltem destillirtem Wasser übergießen, worauf man gut abtröpfeln und trocknen läßt.

Erklärung. Das Antimonoryd ist im Ganzen mehr saurer als

basischer Beschaffenheit und wird aus seinen Verbindungen mit den meisten Säuren schon vom Wasser ausgeschieden; bloß mit dem Weinstein bildet es ein Salz, welches von Wasser nicht zersetzt wird, was dadurch bedingt ist, daß Weinstensäure und Antimonoryd eine Verbindung bilden, die man als eine Art Doppelsäure, antimonige Weinstensäure oder Weinsteinantimonige Säure nennen könnte, die nicht durch Alkalien, wohl aber durch verdünnte Säuren zersetzt wird. Reines Antimonoryd wird daher von Weinsteinlösung ganz, schwefelantimonhaltiges Dryd aber, wie der Metallsafran und das Spießglanzglas, nur theilweise und unter Rücklassung von Kermes aufgelöst. Die Flüssigkeit enthält aber auch noch weinsteinsäuren Kalk aufgelöst, welcher bei dem Uebergang des Brechweinsteins aus dem flüssigen in den festen Zustand mit in die gebildeten Krystalle übergeht, aber durch Auflösen in kaltem Wasser und Filtriren entfernt werden kann. — Die Reinigung des käuflichen Arsenhaltigen Brechweinsteins mit wenig Wasser beruht darauf, daß die arsenige Säure mit dem Weinstein eine dem Brechweinstein analoge Verbindung bildet, die aber in Wasser weit löslicher ist.

Eigenschaften. Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, tetraëdrischen Krystallen, deren Kernform ein rhombisches Octaëder ist, wird an der Luft weiß und mürbe, ohne zu zerfallen; für sich in verschlossenen Gefäßen erhitzt giebt er unter Entwicklung von Wasser und brenzlicher Weinstensäure einen Rückstand von Antimonkalium und Kohle; auf glühende Kohlen geworfen, bilden sich metallische Kügelchen von Antimon. Er hat einen eigenthümlichen, anfangs schwach süßlichen, hintennach stechenden und edelhaft metallischen Geschmack, wirkt in Dosen von 1 bis 4 Gran brechenerregend, in größeren Gaben aber tödtlich. In Wasser ist er leicht löslich; nach Brandes erfordert 1 Th. Brechweinstein bei 9°C. 19,0, bei 21° 12,66, bei 30° 8,25, bei 37,5°, 7,1, bei 60° 5,6, bei 62,5° 4,83, bei 75°, 3,21, bei 87,5° 3,02 und bei 100° 2,78 Th. Wasser zur Lösung; die Lösung röthet Lackmuspapier, giebt mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, so wie auch mit Gerbsäure und Chinaaufguß Niederschläge von basischen Antimonsalzen in Verbindung mit basisch weinsteinsäurem Antimonoryd, während neutrales weinsteinsäures Antimonoryd-Kali gelöst bleibt und deshalb kein Weinstein gefällt wird; Essigsäure verursacht weder Niederschlag noch Trübung; reine und kohlen-säure Alkalien verursachen anfangs keine Veränderung, mit der Zeit entstehen aber weiße Niederschläge; mit Schwefelwasserstoffwasser giebt die Brechweinsteinlösung eine braune Färbung, Schwefelwasserstoffgas aber, so wie dessen mit Säuren vermischte wässerige Lösung einen Niederschlag von Schwefelantimonhydrat und Weinstein; Kaltwasser und Salze mit alkalisch-erdiger und erymetallischer Basis bilden durch doppelte Zerlegung Niederschläge, welche aus der Basis und antimoniger Weinstensäure bestehen. Die Zusammensetzung des Brechweinsteins wird nach Wallquist und Dulk durch die Formel $KO + Sb_2O_3 + 2T + 2HQ$ ausgedrückt; nach Dumas enthält er aber nur 1 Aequiv. Wasser.

Prüfung. Der Brechweinstein muß die angeführten Eigenschaften haben und sein in den Apotheken vorrätzig zu haltendes Pulver von höchst feiner Beschaffenheit und blendendweiß sein. Löst er sich nicht vollständig in 14 bis 15 Th. kaltem destillirtem Wasser, so enthält er entweder weinsteinsäuren Kalk oder freien Weinstein, in welchem Fall dann die Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht erst braun gefärbt, sondern sogleich gefällt wird. Die mit Weinstensäure angesäuerte Lösung

darf durch einige Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, salzsaurem Baryt und Blaulaugensalz nicht augenblicklich verändert werden, indem sonst Chloride, schwefelsaure Salze oder Eisen vorhanden sind; ferner muß sich der durch Schwefelammonium bildende Niederschlag in einem Ueberschuß des Fällungsmittels vollständig wieder auflösen und in der gebildeten Flüssigkeit darf kohlensaures Ammoniak keine Veränderung hervorbringen. Die Gegenwart von Arsen erkennt man: 1) daran, daß der stark erhitze verkohlte Brechweinstein bei der Berührung mit Wasser ein knoblauchartig riechendes Wasserstoffgas entwickelt und 2) daran, daß nach dem Verpuffen mit seinem doppelten Gewicht chlorfreiem Salpeter in einem Porcellantiegel, 10 Minuten lang fortgesetzten Glühen, Lösen in Wasser und Ansäuern des Filtrates mit verdünnter reiner Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd in der Flüssigkeit ein röthlichbrauner Niederschlag entsteht. Zur weiteren Bestimmung des Arsens verfährt man alsdann nach dem bei der arsenigen Säure S. 236 ff. angegebenen Verfahren.

Anwendung. Der Brechweinstein wird innerlich in Pulvern, Pillen und Auflösungen 1) in kleinen Gaben als ein lösendes, verflüssigendes, alle Ab- und Aussonderungen gelinde bethätigendes, resorptionförderndes, Störungen und abnorme Ansammlungen beseitigendes Mittel bei Fiebern, Entzündungen, Blennorrhöen und Krankheiten des reproduktiven Systems, 2) in etwas größeren, eckelerregenden und selbst anfangs Brechen bewirkenden Gaben bei Lungenentzündung und akuten Rheumatismen, als eigentliches Nauseosum bei Hypochondrien, Melancholien, Epilepsien, Beistanz, Delirium tremens, hartnäckigen Kopfschmerzen, Gesichtschmerzen und Amaurosen und 3) in der vollen Gabe als eigentliches Brechmittel bei sehr verschiedenen Krankheiten, äußerlich aber als reizendes Mittel zu Waschungen, Bädungen, Fontanellen, Einspritzungen, Klystieren, Collyrien, Salben und Pflastern benutzt.

Der Brechweinstein ist dasjenige Antimonialpräparat, welches bei Antimonialvergiftungen gewöhnlich in Anwendung gekommen ist. Die Symptome einer Brechweinsteinvergiftung sind: Große Blässe des Gesichtes, äußeres Zusammenschwinden, heftiges und anhaltendes Würgen und Vomiturition, heftige Schmerzen im Unterleib, Zufällen der Mageneingeweide, übermäßige Darmausleerungen, große Präcordialangst und Schwerathmigkeit, krampfartige Schmerzen in den Gliedern, besonders in den Beinen und unter Schluchzen, Benommenheit der Sinneswerkzeuge krampfhaften und ohnmächtigen Erscheinungen der Tod durch brandartige Magendarmentzündung und Nervenlähmung. Man giebt Brausepulver oder eine Kalisaturation mit Opium, als eigentliches Gegengift gerbstoffhaltige Abkochungen von China oder Galläpfeln, hierauf ableitende Mittel, besonders Senfteigumschläge und Milchclystiere, und beseitigt dann wie gewöhnlich die Magendarmentzündung.

Die gerichtlich-chemische Ermittlung des Brechweinsteins ist leicht, wenn er noch in Substanz vorhanden ist, nämlich durch die Löslichkeit in Wasser, Krystallisation aus der gesättigten heißen Lösung und besonders dadurch, daß er beim Erhitzen vor dem Löthrohr den eigenthümlichen Geruch nach verbrennender Weinsteinsäure verbreitet und zuletzt nebst einem weißen Beschlag auf der Kohle Metallkörner hinterläßt, die nach dem Erkalten spröde sind. Ist er in einer reinen, wässerigen Auflösung vorhanden, so giebt er sich hierin durch das oben angegebene Verhalten gegen reines und angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser und besonders

noch daran zu erkennen, daß der durch letzteres erzeugte Niederschlag in Schwefelammonium löslich ist; sind nun andere Metalle gleichzeitig vorhanden, die durch angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, und dem Niederschlag eine andere Farbe ertheilen, so wird dieser nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium übergossen und gehörig umgeschüttelt, filtrirt und die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei Schwefelantimonhydrat niederschlägt, das nach dem Auswaschen in heißer Salzsäure aufgelöst, die Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag getrocknet und wie Antimonoryd weiter untersucht wird, indem man ihn in einer offenen Glasröhre erhitzt und mit Soda auf der Kohle behandelt. — Ist der Brechweinstein in einer, organische Substanzen enthaltenden, dunkelgefärbten, dicklichen oder breiartigen Flüssigkeit z. B. im Thee oder Kaffee oder in dem Ausgebrochenen enthalten, so wird seine Bestimmung schwieriger. Die verdächtige Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen oder doppelten Volumen Weingeist übergossen, auf ein Filter gebracht, das Filtrat mit etwas Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffgas geschwängert, dann in einem lose bedeckten Gefäße an einem mäßig warmen Orte so lange stehen gelassen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist und der etwa entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, mit der Spritzflasche in einen kleinen Digerirtolben gespült, die helle Flüssigkeit abgegoßen, der Rückstand bis zum Sieden erhitzt und während dessen so lange in kleinen Portionen Salzsäure zugesetzt, bis Alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst ist. Diese versetzt man nun mit einigen Tropfen Weinstensäure, filtrirt und wäscht aus, überfättigt das Filtrat erst mit Ammoniak und hierauf mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung des Ammoniaks, entfernt den Niederschlag, wenn einer entstanden ist, durch Filtriren und vermischt das Filtrat bis zur sauren Reaction mit Salzsäure, wodurch bei Gegenwart von Brechweinstein (oder einem anderen löslichen Antimonialsalz) ein braunrother Niederschlag von Schwefelantimonhydrat gebildet wird, den man wie oben weiter untersucht. Entsteht aber hierdurch kein Niederschlag und ist eine Antimonialvergiftung zu vermuthen, so muß man den in Weingeist unlöslichen Theil der verdächtigen Flüssigkeit weiter untersuchen. — Erhält man aus der Flüssigkeit auf die angegebene Weise eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefelantimon, so kann man die beiden übrigen Bestandtheile des Brechweinsteins, die Weinstensäure und das Kali, in der weingeistigen, mit Schwefelwasserstoffgas behandelten Flüssigkeit auf die Art nachweisen, daß man sie nach der Entfernung des Niederschlages mit essigsaurem Blei so lange vermischt, als noch eine Trübung entsteht, filtrirt und wiederum mit Schwefelwasserstoffgas zur Abscheidung des Bleis behandelt, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand bis zum Glühen erhitzt und dann, in wenig Wasser gelöst, durch Curcumä und Weinstensäure auf Kali prüft; der durch essigsaures Blei erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Concentriren durch Ladmuskintur und essigsaures Kali auf Weinstensäure geprüft.

Kali antimoniato-tartaricum acidum, Saures weinstensaures Antimonorydkali = $\text{KO} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{T} + 7\text{HO}$, bildet sich nach Knapp beim Lösen von 9 Th. Brechweinstein und 4 Th. krystallisirter Weinstensäure in siedendem Wasser; beim Verdampfen krystallisirt erst

Brechweinstein und aus der Mutterlauge an einem warmen Ort die neue Verbindung in concentrisch vereinigten Gruppen, deren Lösung sehr sauer reagirt und beim Vermischen mit Weingeist Brechweinstein fallen läßt, während reine Weinsäure gelöst bleibt.

Kali antimoniato-tartaricum cum Kali bitartarico, wurde von Knapp entdeckt, nach der Formel $4 \text{ KO} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 8 \text{ T} + 3 \text{ HO}$ oder $(\text{KO} + \text{H}_2\text{O}_3 + 2 \text{ T}) + 3 (\text{KO} + 2 \text{ T} + \text{HO})$ zusammengefaßt gefunden und auf die Weise erhalten, daß man 10 Th. Brechweinstein und 16 Th. Weinstein zusammen in kochendem Wasser löst und erkalten läßt; krystallisirt in perlmutterglänzenden, schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslichen Blättchen. Wird seine gesättigte heiße Lösung so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht, so bildet sich ein neues, sehr lösliches Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer strahlig-krystallinischen Masse gesteht und oft den Hauptbestandtheil der bei der Bereitung des Brechweinsteins bleibenden Mutterlauge ausmacht.

Kali uvicum acidum s. biuvicum, saures traubensaures Kali = $\text{KO} + 2 \text{ Üv} + \text{HO}$, macht einen Bestandtheil mancher Weinsäurearten aus (vergl. S. 496 d. B.), und verhält sich dem Weinstein analog und bildet auch mit dem Antimonoryd eine dem Brechweinstein entsprechende Verbindung.

Kali tannicum, gallicum und tanningicum, Gerbsaures, Gallussaures und Tanningensaures Kali, sind nicht officinell.

Kali stearicum, margaricum und oleaceum, Stearinsaures, margarinsaures und elainsaures Kali, bestehen als neutrale und saure Salze, die im reinen Zustand nicht officinell. Ein Gemenge dieser drei Salze mit vorwaltendem elainsaurem Kali ist die sog. grüne oder schwarze Seife, auch Schmierseife oder Kaliseife, Sapo viridis, niger, mollis s. kalinus benannt, die von der Pharm. saxon. und badens. und dem Codex hamburg. in den Arzneischatz aufgenommen worden ist. Sie wird in besonderen Anstalten, Schwarzseifensiedereien, auf die Weise bereitet, daß man schlechtere Oelforten, wie Hanföhl, Rüböl, Fischthran u. s. w. mit einer Aegkalilauge so lange kocht, bis sich das Oel verseift hat (Erklärung s. unter Natronseife), dann colirt und hierauf so lange fortkocht, bis die Seife durch Verdunsten des Wassers die gehörige Consistenz erlangt hat, worauf sie in Fässer gebracht und in den Handel gebracht wird. Diese Seife hat eine gelbe, grünliche oder dunkelbraune Farbe, die ihr häufig durch Zusätze ertheilt wird, eine starke Honigconsistenz, trocknet nicht weiter aus, ist von schmierig zäher Consistenz, hat einen eigenthümlichen, unangenehm ranzigen, seifenartigen Geruch und ähnlichen, zugleich ägenden Geschmack, löst sich in Wasser und Weingeist, und enthält außer den oben genannten fettsauren Salzen noch freies Kali, weshalb sie zum Waschen der Zeugtauglicher ist, als die Natronseife. Sie wird als ein die Haut sehr heftig reizendes Mittel äußerlich mit ausgezeichnetem Erfolg gegen Krätzeauschlag benutzt und dient als Zusatz zu verschiedenen Krätzealben. — Die in der neueren Zeit häufig vorkommende Elainseife, welche aus dem bei der Gewinnung des Stearins abfallenden Elain im Großen dargestellt wird, ist von gelber Farbe und ohne Geruch, enthält auch kein freies Kali und kann deshalb nur als Reinigungsmittel benutzt werden.

Eine der Schmierseife ähnliche Verbindung ist Sapo antisialagogus

Singeri s. Sapo sulphurato-ceratus; sie wird nach der Pharm. bavar. auf die Weise bereitet, daß man 1 Th. Schwefelkalkium in einer Porcellanschale in 2 Th. kochendem destillirtem Wasser auflöst, die filtrirte Lösung mit 1 Th. feinzerschnittenem Wachs vermischt und das Ganze rasch und zuletzt unter fortwährendem Umrühren so weit eindampft, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Platte fest wird und beim Drücken mit den Fingern nur wenig Feuchtigkeit entläßt, worauf die Masse in Kapseln ausgegossen und nach dem Erkalten die einzelnen Tafeln zwischen Wachspapier eingeschlagen in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Die schwefelhaltige Wachs-salbe bildet eine feste graubraune Masse, welche auf dem Bruch honigfarben ist, in Masse wachsartig, zerbrochen aber zugleich schwefelartig riecht, anfangs milde, dann aber schwefelartig schmeckt und in 12 Theilen Wasser löslich ist. Sie wird gegen den Speichelfluß angewendet.

Kali formicicum, lacticum, hippuricum und uricum, Ameisensäures, milchsaures, hippursaures und harnsaures Kali, sind sämmtlich bis jetzt ohne medicinisch-pharmaceutisches Interesse.

Kali guajacinum.

Sapo guajacinus, Guajaksaures Kali, Guajakseife. Pharm. Hass., boruss. et slesv. hols.

Man stellt die Guajakseife nach den genannten Pharmacopöen auf die Weise dar, daß man die officinelle Kalksalzlange (s. S. 195 d. B.) mit ihrem doppelten Gewicht destillirtem Wasser vermischt in einer Porcellanschale fast bis zum Sieden erwärmt und dann unter fortgesetztem Umrühren so lange gepulvertes Guajakharz, welches hier die Rolle einer Säure spielt, in kleinen Portionen zusetzt, bis der letzte Antheil unauflöslich bleibt, worauf man die Flüssigkeit colirt und bei gelinder Wärme, zuletzt unter Umrühren, bis zur Pflanzmassenconsistenz verdunstet, wobei eine grünlich dunkelbraune, nach Guajakharz riechende und scharf, alkalisch und fragend schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse hinterbleibt, die gewöhnlich in Pillenform bei gleichen Fällen wie das Guajakholz (s. Bd. 1. S. 339) angewendet wird.

Sapo starkeyanus s. tartareus, Sapo Potassae terebinthinatus, Starkey'sche Seife, Terpenthinölseife.

Man erhält dieses jetzt wenig mehr in Anwendung kommende Mittel nach der Pharm. wirt. auf die Weise, daß man frisch geschmolzenes und in einem eisernen Mörser zerstoßenes Kalihydrat in einem reinen, passenden Gefäß noch heiß in kleinen Portionen, aber rasch, mit erwärmtem reinem Terpenthinöl, bis dieses die Oberfläche des Pulvers bedeckt, vermischt, hierauf das Ganze an einem kühlen Orte und lose bedeckt so lange stehen läßt, bis sich alles vereinigt hat, dann unter Umrühren wieder erwärmtes Terpenthinöl zusetzt, bei Seite stellt und nach einiger Zeit mit dem Zusatz von Terpenthinöl fortfährt, bis ohngefähr das dreifache Gewicht zugesetzt worden ist, wodurch man eine seifenartige Verbindung erhält, indem sich das Terpenthinöl oxydirt und mit dem Kali eine Harzseife bildet, die bei Samenfluß und Wassersucht in Pillenform (Pilulae polychrestae Starkeyanae) angewendet wurde.

B. Natronsalze.

Natrium nitricum.

Nitras natricus s. Sodae, Nitrum cubicum s. rhomboidale; Salpetersaures Natron, Natronnitrat, Natronsalpeter, kubischer Salpeter, Rhomboidalsalpeter, Chilialpeter. Pharm. horuss., slesv. hols. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Vorkommen. Der Entdecker und die Zeit der Entdeckung dieses Salzes ist unbekannt; Duhamel scheint es 1736 zuerst durch viermal wiederholte Rectification von Salpetersäure über Kochsalz dargestellt zu haben. Marggraf stellte es bereits 1761 durch doppelte Wahlverwandtschaft aus salpetersaurem Kalk und schwefelsaurem Natron, auch aus salpetersaurem Silber und Kochsalz dar, und beschrieb mehrere seiner Eigenschaften sehr genau. Es findet sich fertig gebildet nach Lowles in Spanien und in unererschöpflicher Menge in der öden Landschaft Atacama in Peru, wo es von Mariano de Rivero aufgefunden wurde.

Darstellung. Man bereitet das salpetersaure Natron nach der Pharm. horuss. und slesv. hols. durch Sättigen des in der vierfachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser gelösten kohlen-sauren Natrons mit der erforderlichen Menge Salpetersäure; auch kann man eine Auflösung von salpetersaurem Kalk mit schwefelsaurem oder kohlen-saurem Natron zersetzen, indem man von der Lösung eines der letzteren Salze so lange in kleinen Portionen zu jener setzt, als in der hellen Flüssigkeit noch ein Niederschlag entsteht, worauf man filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Nach der Pharm. badens. und dem Codex hamburg. kann man es aus dem natürlich vorkommenden Salz, dem sog. Chilialpeter, durch Auflösung in der 1½fachen Gewichtsmenge kochendem Wasser, Soliren und Krystallisiren darstellen; zeigt sich das angeschossene Salz bei der Prüfung unrein, so muß es nochmals umkrystallisirt werden. Bei der Krystallisation des salpetersauren Natron oder beim Verdunsten seiner Lösung bildet das Salz an den Seitenwänden des Gefäßes eine Salzrinde, welche bald so sehr zunimmt, daß sie den Rand des Gefäßes erreicht, wo dann die noch nicht krystallisirte Lauge kapillarisch aufgezogen wird und aus dem Gefäß fließt; man beseitigt diesen Uebelstand durch Bestreichen der Seitenwand und des Randes des Krystallisirgefäßes mit Fett.

Erklärung. Die Zersetzung des kohlen-sauren Natrons durch Salpetersäure wird durch die größere Anziehungskraft des Natrons zu letzterer Säure bedingt und deshalb die Kohlen-säure ausgetrieben. Bei der Zersetzung des salpetersauren Kalkes durch schwefelsaures oder kohlen-saures Natron bildet sich schwefelsaurer oder kohlen-saurer Kalk, während die Salpetersäure mit dem Natron zusammentritt. Der Chilialpeter enthält neben unlöslichen Stoffen, die durch das Soliren seiner Lösung entfernt werden, auch andere in Wasser lösliche Salze, welche beim Erfalten und Krystallisiren gänzlich oder größtentheils in der Mutterlauge bleiben, ihr letzter Rückhalt aber durch Umkrystallisiren entfernt wird.

Eigenschaften. Das salpetersaure Natron krystallisirt in weißen, durchsichtigen, stumpfen Rhomboëdern, welche das Licht stark doppelt brechen, ist von 2,096 spec. Gewicht, an trockner Luft beständig, an feuchter Luft etwas hygroskopisch, hat einen scharfen, kühlenden, salpeterartigen, zugleich

aber auch bitteren Geschmack und löst sich leicht in Wasser; nach Poggiale nehmen 100 Th. Wasser bei -6° C. 68,8, bei 0° 79,75, bei $+10^{\circ}$ 84,3, bei 20° 89,55, bei 30° 95,37, bei 40° 102,31, bei 50° 111,13, bei 60° 119,94, bei 70° 129,63, bei 80° 140,72, bei 90° 153,63, bei 100° 168,20 und bei 120° (der Temperatur der gesättigten siedenden Lösung) 215,30 Th. Salz auf. Es verhält sich im Feuer und gegen brennbare Stoffe wie der Salpeter, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es beim Verpuffen mit Kohle und anderen brennbaren Körpern eine schöne pomeranzengelbe Flamme bildet, auch weit schwächer und langsamer verpufft und deshalb nicht zur Schießpulverfabrikation tauglich ist. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{NaO} + \text{NO}_3$ ausgedrückt; es enthält kein Krystallwasser.

Prüfung. Das salpetersaure Natron muß die angeführten Eigenschaften besitzen und vollkommen neutral sein. Es darf in seiner wässerigen Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff (Metalle), Blutlaugensalz (blau von Eisen, rothbraun von Kupfer), kohlensaures Natron (alkalische und reine Erden), salzsauren Baryt (schwefelsaure und kohlensaure Salze), salpetersaures Silberoxyd (Chloride oder Jodide), Platinchlorid und Weinsäure (Kalisalze) verändert werden. Der Chilisalpeter enthält mitunter Jodverbindungen (nach Lemberg Jodnatrium und jodsaures Natron), weshalb das aus ihm bereitete Salz in der wässerigen Lösung mit etwas Stärkekleister vermischt und dann mit Chlorwasser geprüft werden muß, wodurch sich bei Gegenwart von Jod das Stärkemehl blau färbt.

Anwendung. Das salpetersaure Natron ist statt des Salpeters zur medicinischen Anwendung vorgeschlagen und besonders gegen Ruhren gerühmt worden, hat aber keine rechte Aufnahme finden wollen. Es wird in der Feuerwerkerei zur Erzeugung schöner gelber Flammen und das natürliche Salz zur Bereitung der Salpetersäure und durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali auf Salpeter und kohlensaures Natron benutzt.

Natrum sulphurosum, Schwefeligsaures Natron, ist nicht officinell.

Natrum sulphuricum.

Sulphas natricuss. Sodae, Soda sulphurica s. vitriolata, Alkali minerale vitriolicum, Vitriolum Sodae, Sal Glauberi s. Fridericianum, Sal mirabile s. catharticum Glauberi; Schwefelsaures Natron, Natron- oder Sodasulphat, Schwefelsaures Mineralalkali, Natron- oder Sodavitriol, Glauber-salz, Friedrichsalz. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxonie. et badens., Codex hamburg.

Geschichte. Das schwefelsaure Natron wurde im Jahr 1658 von Rud. Glauber bei der Behandlung des Rückstandes von der Bereitung der Salzsäure, aus Kochsalz mittels Schwefelsäure, entdeckt und unter dem Namen Wundersalz, woraus später Glauber's Wundersalz entstand, beschrieben. Später suchte man andere Verfahren, dieses Salz zu bereiten, auf; so lehrte es Neumann 1740 aus einer Mischung von Vitriol und Kochsalz, Alaun und Kochsalz, und aus anderen Mischungen von schwefelsäurehaltigen Körpern mit Kochsalz darstellen, und Gren, Götting, Hahnemann, Wiegand, Klaproth und viele andere Chemiker stellten in der Folge darüber häufige Versuche dar. Beaumé machte 1776 die Entdeckung, daß der Pfannenstein mehrerer Salzsoolen große Mengen von Glauber-salz enthalte, was später technisch benutzt wurde.

Das schwefelsaure Natron findet sich fertig gebildet, sowohl in aufgelöstem Zustand, wo es einen Bestandtheil vieler Mineralwässer und Salzfoolen ausmacht, als auch fest, in welchem Zustand es bisweilen, wie in Sibirien, ganze Länderstriche überzieht. Insbesondere wird es häufig bei chemischen Processen als Nebenprodukt, namentlich bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz durch Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus salpetersaurem Natron durch Schwefelsäure, bei der Salmiakbereitung aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz, ferner aus der Mutterlauge der Salzfoolen im Winter, aus mit Kochsalzlösung befeuchtem verwittertem Alaunschiefer u. s. w. gewonnen und fabrikmäßig dargestellt.

Reinigung. Das schwefelsaure Natron wird in den pharmaceutischen Laboratorien nicht unmittelbar dargestellt, sondern entweder als Nebenprodukt bei der Darstellung anderer chemischer Präparate, namentlich der Salzsäure aus Kochsalz durch Schwefelsäure oder der kohlensauren Magnesia aus schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Natron, gewonnen und gereinigt. Der Rückstand von der Bereitung der Salzsäure wird nämlich in einem irdenen Gefäß in der kleinsten Menge kochendem Wasser aufgelöst und die Auflösung, wenn sie sauer reagirt, entweder mit kohlensaurem Natron (wie nach der Pharm. Hass., boruss. und slesv. hols.) oder mit kohlensaurem Kalk (wie nach der Pharm. austriac.) neutralisirt, dann filtrirt und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen, aus der Mutterlauge der Rest des schwefelsauren Natrons aber durch wiederholtes Verdunsten und Abkühlen erhalten. Da aber das Glaubersalz jetzt im Handel sehr billig krystallisirt vorkommt, so wird dieses gewöhnlich durch Auflösen in seinem gleichen oder doppelten Gewicht kochendem Wasser, Filtriren und Krystallisiren gereinigt. Ist es noch mit erzmethallischen Salzen verunreinigt, wie z. B. das in Schweden aus der nicht mehr krystallisirbaren Mutterlauge des Eisenvitriols durch Verdampfen mit Kochsalz, Glühen, Auflösen und Krystallisiren gewonnene, so muß man es in seinem aufgelösten Zustand mit so viel Schwefelcalcium vermischen, als zur Fällung der metallischen Dryde erforderlich ist, die Auflösung, wenn sie nach Schwefelwasserstoff riechen und schwefelig schmecken sollte, tropfenweise und unter beständigem Umrühren mit einer Chloralkalilösung vermischen, bis der schwefelige Geruch und Geschmack verschwunden ist, dann etwas Kohlenpulver zusetzen und filtriren, worauf alsdann in der Kälte chemisch reines schwefelsaures Natron krystallisirt. Die Mutterlauge werden so oft verdunstet und abgekühlt, als die angeschossenen Krystalle sich noch rein zeigen.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Natron krystallisirt in wasserhellen quadratischen Oктаedern, in rhombischen Säulen oder in unregelmäßig sechsseitigen, gestreiften, mit 2, 4 oder 6 Flächen zugespitzten Säulen, die mitunter von bedeutender Größe sind und nahe 56% Krystallwasser enthalten. Läßt man eine bei + 33° gefättigte Lösung bei 33 bis 40° stehen, so krystallisirt wasserfreies schwefelsaures Natron in großen, durchscheinenden, geraden rhombischen Säulen, welche an der Luft durch Aufnahme von Wasser undurchsichtig werden und ihre Krystallform verändern; wird hingegen eine gefättigte Glaubersalzlösung bei 8 bis 12° C. der Krystallisation überlassen, so bilden sich durchsichtige, vierseitige, mit 2 Flächen zugespitzte Säulen, welche 50% Krystallwasser enthalten. Dieselben Krystalle, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie nicht an der Luft verwittern und nicht in der Wärme schmelzen, erhält man beim längeren Schmelzen des gewöhnlichen krystallisirten Glaubersalzes bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser und theilweises Verdampfen desselben. Das schwefelsaure Natron

bildet bei gestörter Krystallisation zarte, glänzende Spießchen, hat einen kühlenden und bitter-salzigen Geschmack und zerfällt an der warmen, bewegten Luft nach und nach gänzlich und unter Verlust des Krystallwassers; es löst sich sehr leicht in Wasser; nach Gay-Lussac nehmen 100 Th. Wasser bei 0° 22, bei 18° 48, bei 25° 100, bei 32° 270 und bei 33° 322 Th. auf, von welchem Punkt an sich seine Löslichkeit vermindert, so daß bei 50° nur noch 262 Th. in 100 Th. Wasser gelöst bleiben; die mit seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser gemachte Auflösung hat die Eigenschaft, in einem Glasgefäß mit möglichst platter Oberfläche beim ruhigen Abkühlen flüssig zu bleiben, nach dem Abkühlen aber augenblicklich zu krystallisiren, wenn sie mit einem rauhen Körper in Berührung kommt oder durch Stoß in eine schütternde Bewegung gesetzt wird. In Weingeist ist das schwefelsaure Natron nur in höchst geringer Menge löslich und das verwitterte Salz hat die Eigenschaft, wasserhaltigen Weingeist theilweise zu entwässern. Das wasserfreie oder zerfallene schwefelsaure Natron, *Natrum sulphuricum anhydrum s. dilapsum*, wie es durch Ausstellen des gröblich gepulverten krystallisirten Salzes bei 20 bis 30° an die Luft erhalten wird, ist ebenfalls officinell; es kommt erst in starker Rothglühhitze zum Fluß, ohne sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf, während das krystallisirte Salz dabei eine Temperaturerniedrigung verursacht; beim Glühen mit Kohle wird es desoxydirt und in Schwefelnatrium verwandelt. Die Zusammensetzung des wasserfreien schwefelsauren Natrons wird durch die Formel $\text{NaO} + \text{SO}_3$, die desjenigen, welches 50% Krystallwasser enthält, durch die Formel $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 8 \text{HO}$, und die des gewöhnlichen durch die Formel $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ ausgedrückt.

Prüfung. Das wasserhaltige wie auch der zerfallene schwefelsaure Natron muß vollkommen neutral und leicht in Wasser löslich sein; die Lösung darf nicht durch ätzende und kohlen-saure Alkalien (schwefelsaure Magnesia und Alaunerde) und schwefelsaures Silberoryd (Chlornatrium) gefällt werden und weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, wie Kupfer oder Blei), noch durch Blutlaugensalz oder Gallustinctur (Eisen oder Kupfer) eine Veränderung erleiden. Auf einen Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak prüft man es im festen Zustand mit Aetzkali, wobei sich keine stechenden, alkalisch reagirenden Dämpfe entwickeln dürfen, und in der concentrirten wässerigen Lösung mit Platinchlorid, wodurch kein Niederschlag entstehen darf; hat sich ein solcher gebildet, so wäscht man ihn mit Wasser aus und glüht denselben, wobei reines Platin in schwammiger Form hinterbleiben muß; giebt dieses aber an Wasser ein feuerbeständiges Salz ab, welches in der concentrirten Lösung durch Weinstein-säure gefällt wird, so ist Kali vorhanden.

Anwendung. Das schwefelsaure Natron wird als ein abführendes, kühlendes und harntreibendes Mittel zur Erregung der Darmsekretion, Entleerung wässeriger Darmfäße und dadurch bedingte Schwäche bei fieberhaften, entzündlichen und dadurch mit einem stärkeren Blutandrang nach den oberen Theilen verbundenen Krankheiten und bei den Vorboten des Blutschlages und heftigem Nasenbluten, gegen Darmver-schleimungen, dadurch bedingte Wurmkrankheit, namentlich gegen Bandwurm, bei Verstopfungen und (chemisch wirkend) bei Bleikolik gewöhnlich in Auflösungen, das zerfallene aber auch in Pulvern und Pillen, meist als Digestivmittel, angewendet. Technisch benutzt man das fabrikmäßig gewonnene, nicht vollkommen

reine Glaubersalz bei der Fabrication des Glases und der Soda, zur Darstellung des holzessigsauren Natrons aus holzessigsaurem Kalk u. s. w.

Natrum sulphuricum acidum s. bisulphuricum, Bisulphas natricus s. Sodae; Saures oder doppelt schwefelsaures Natron, = $(\text{NaO} + 2 \text{SO}_3)$, erhält man bei der Bereitung der Salzsäure, wenn man auf 1 Aequiv. Kochsalz 2 Aequiv. Schwefelsäure wirken läßt, oder 7 Th. wasserfreies Glaubersalz mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure übergießt und in einem Porcellengefäß bei gelindem Feuer erhitzt, bis es nicht mehr kocht, sondern ruhig fließt, wozu aber zuletzt Braunglühhitze erforderlich ist. In der Rothglühhitze giebt es wasserfreie Schwefelsäure aus und wird auch hierauf benutzt; es löst sich leicht in Wasser und kry- stallisirt daraus in luftbeständigen, vierseitigen Säulen.

Natrum phosphoricum.

Phosphas natricus s. Sodae, Alkali minerale phosphoratum, Soda phosphorata, Sal mirabile perlatum, Sal catharticum Pearsonii; Phosphorsaures Natron oder Mineralalkali, Natronphosphat, Perlsalz. Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte. Dieses Salz ist lange bekannt gewesen, ehe man seine chemische Natur erkannte; Hellot fand es 1737 im Harn auf und Haupt nannte es wegen seines Verhaltens vor dem Löthrohr Perlsalz, da es beim Erkalten ein graues, perlfarbiges, undurchsichtiges Kügelchen bildet; von Marggraf wurde es 1745 und von Rouelle 1776 untersucht und von letzterem als phosphorsaures Natron erkannt, wogegen es Proust 1781 für ein borsäurehaltiges Salz erklärte, bis es Klaproth 1785 von Neuem untersuchte und von ihm, wie bald darauf von Scheele, die Rouelle'sche Ansicht als die richtige erkannt wurde. Von Pearson wurde es 1788 zuerst medicinisch benutzt und durch Sättigung kalkhaltiger Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Die wahre Natur und Zusammensetzung des phosphorsauren Natrons, wie der übrigen phosphorsauren Salze, wurde aber erst in der neuesten Zeit durch Graham erforscht. Das phosphorsaure Natron findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, namentlich aber im Harn.

Darstellung. Man bereitet das phosphorsaure Natron nach der Pharm. boruss., slesv. hols., hannov., austriac. und saxon. auf die Weise, daß man mit Wasser verdünnte Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron schwach übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit kunstgemäß in Krystalle überführt, welche in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Die Pharm. Hass. und badens. und der Codex hamburg. haben das Pearson'sche Verfahren aufgenommen, welches darin besteht, daß man die aus Knochen gewonnene unreine, kalk- und magnesiashaltige Phosphorsäure (nach der Pharm. Hass. aus 5 Pfund Knochenasche und $4\frac{1}{2}$ Pfund englischer Schwefelsäure mit 15 Pfund Wasser, nach dem Codex hamburg. aus 8 Pfund Knochenasche, 6 Pfund englischer Schwefelsäure und der vierfachen Menge Wasser, nach der Pharm. badens. wie S. 180. d. B. gewonnen) nach der Entfernung und dem Auswaschen des abgeschiedenen Gypses in einem zinnernen Kessel bis zum Sieden erhitzt und nach und nach so lange zerriebenes oder in Wasser aufgelöstes kohlensaures Natron zusetzt, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt, worauf man sie noch heiß von den abgeschiedenen Salzen

abfiltrirt, diese mit destillirtem Wasser auswäscht und das ganze Filtrat langsam bis zum Krystallisationspunkt oder so weit verdunstet, bis ein Tropfen, auf ein kaltes Blech gebracht, Krystalle zeigt. Erscheint hierbei die Flüssigkeit trübe, so wird sie nochmals heiß durch ein mit heißem Wasser genäßtes Filter geseiht und in einer flachen Porcellanschale der Abkühlung überlassen, die Mutterlauge von den gebildeten Krystallen abgegossen, nöthigen Falles mit kohlensaurem Natron etwas alkalisch gemacht und abermals durch Verdampfen zum Krystallisiren gebracht, was man so oft wiederholt, als noch Krystalle erhalten werden. Sämmtliche Krystallisationen werden mit wenig kaltem Wasser abgospült, auf Fließpapier getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Eine andere Methode, wobei mit der Darstellung des phosphorsauren Natrons die von Salzsäure verbunden ist, besteht darin, daß man die bis zur starken Syrupconsistenz verdampfte unreine Phosphorsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes Kochsalz vermischt und das Gemenge in einer Retorte mit angelegter, etwas Wasser enthaltender Vorlage so lange erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird, dann den Rückstand mit Wasser auskocht und die bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron versetzte und heiß filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation befördert. Dieses Verfahren ist jedoch für die medicinische Anwendung des phosphorsauren Natrons nicht zu befolgen, da sich hierbei eine Modification (s. unter Eigenschaften) bildet, die wahrscheinlich anders wirkt.

Erklärung. Die Phosphorsäure treibt aus dem kohlensauren Natron die Kohlsäure aus und verbindet sich mit dem Natron zu phosphorsaurem Natron; da aber das kohlensaure Natron bei hinreichender Menge aus der Phosphorsäure, welche mit Kalk oder Magnesia verunreinigt ist, diese Körper, besonders in der Siedhize vollständig abscheidet, so ist es unnöthig und kostspielig, reine Phosphorsäure zur Bereitung dieses Salzes zu verwenden. Bei der Einwirkung der syrupsdicken Phosphorsäure auf Kochsalz (Chlor-natrium) wird durch das Bestreben der ersteren, sich mit basischen Dryden zu verbinden, das Wasser derselben zersetzt, indem sich der Sauerstoff mit dem Natrium zu Natron und dieses mit der Phosphorsäure, das freigewordene Chlor aber mit dem Wasserstoff zu Salzsäure verbindet, was durch die Formel $2 \text{NaCl} + (\text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{HO}) = (2 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 2 \text{HCl}$ versinnlicht wird; die Kalk- und Magnesiaverbindungen werden abgetrieben.

Eigenschaften. Das officinelle phosphorsaure Natron krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen, durch 4 Flächen zugespitzten Säulen, die in der Wärme in ihrem Krystallwasser zerfließen und an warmer Luft zu einem weißen Pulver zerfallen, reagirt schwach alkalisch, schmeckt schwach salzig, fast wie Kochsalz, aber milder, und löst sich in 2 Th. kochendem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Es ist nach der Formel $2 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 25 \text{HO}$ zusammengesetzt.

Wird das phosphorsaure Natron anhaltend gelinde erhitzt, ohne daß es zum Schmelzen kommt, so entläßt es 24 Aequiv. Wasser und behält ein Aequiv. Wasser zurück, welches die Stelle einer Basis spielt; es erleidet hierbei keine weitere Aenderung, denn es löst sich in Wasser und krystallisirt hieraus wieder in der ursprünglichen Form mit denselben Eigenschaften; nur aus einer sehr concentrirten Lösung des so weit entwässerten Salzes krystallisirt nach **Clarke** anfangs ein Salz, welches nur 17 Aequiv. Wasser enthält; eine gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons an einem Ort, dessen Temperatur nicht unter $+ 31^\circ$ sinkt, krystallisiren läßt; man erhält in beiden

Fällen gerade, rhombische Säulen, welche bei 100° 16 Aequiv. Wasser entlassen und 1 Aequiv. zurückhalten. Wird das phosphorsaure Natron allmählig bis zum Glühen erhitzt, so entläßt es noch das letzte Aequiv. Wasser, bildet beim Erkalten eine weiße, milchige, perlfarbene Masse und das Salz ist nun in seinen chemischen Eigenschaften verändert, ohne daß die Gewichtsverhältnisse zwischen Natron und Phosphorsäure gestört werden. Es krystallisirt nämlich aus der siedend bereiteten Lösung beim Erkalten in schiefen rhombischen Säulen, aber in abweichenden Winkeln und mit mehr abgeleiteten Flächen, ist luftbeständig und neutral, enthält nur etwas über 40% oder 10 Aequiv. Krystallwasser und fällt nun die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes nicht mehr, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, mit gelber, sondern mit weißer Farbe. Clark nannte dieses so veränderte Salz pyrophosphorsaures Natron; durch Behandlung mit starken Säuren, wie Salpetersäure u. s. w. geht es wieder unter Aufnahme von 1 Aequiv. basischem Wasser in das gewöhnliche Salz über. Bei der Fällung des salpetersauren Silberoxydes mit phosphorsauerm Natron entsteht eine neutrale Flüssigkeit, denn

$$2(\text{AgO} + \text{NO}_5) + (2 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5) = (2 \text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 2(\text{NaO} + \text{NO}_5),$$

bei der mit gewöhnlichem phosphorsauerm Natron aber eine saure Flüssigkeit, denn

$$3(\text{AgO} + \text{NO}_5) + (2 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{HO}) = (3 \text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 2(\text{NaO} + \text{NO}_5) + (\text{NO}_5 + \text{HO});$$

es kann hierbei das in dem Salze enthaltene basische Wasser, welches nicht in die Silberverbindung übergeht, das 3 Aequiv. Salpetersäure nicht sättigen. — Das basische Wasser des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons kann auch durch andere Basen, selbst durch Natron ersetzt werden; vermischt man seine Lösung mit ägendem Natron und dampft zur Trockne, so erhält man sog. basisches phosphorsaures Natron, dessen Zusammensetzung der Formel $3 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ entspricht; wirkt dieses auf salpetersaures Silberoxyd, so entsteht neben einem gelben Niederschlag eine neutrale Flüssigkeit, denn

$$3(\text{AgO} + \text{NO}_5) + (3 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5) = (3 \text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 3(\text{NaO} + \text{NO}_5).$$

Dieses basische phosphorsaure Natron erleidet durchs Glühen keine Veränderung. Wird das in Wasser leichtlösliche saure phosphorsaure Natron $= \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$ gegläht, so entläßt es das ganze Wasser und wird ebenfalls in seinen Eigenschaften verändert, indem das durchsichtige Glas nun gegen Pflanzenfarben ganz neutral und in Wasser gar nicht oder nur sehr schwer löslich ist. Das so veränderte Salz heißt metaphosphorsaures Natron $= \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ und giebt bei der Zersetzung mit salpetersauerm Silberoxyd neben einer sauren Flüssigkeit einen weißen gallertartigen Niederschlag von $\text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5$, welcher schon etwas über den Siedpunkt des Wassers zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt, während die beiden andern Niederschläge erst bei annähernder Glühhitze schmelzen. (Ein Weiteres über diese Verbindungsverhältnisse s. im 2. Band). — Aus dem angegebenen Verhalten des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in der Hitze geht nun hervor, warum die oben angedeutete Bereitungsweise desselben durch Zersetzung des Kochsalzes mit Phosphorsäurehydrat in der Hitze für medicinische Anwendung des Salzes nicht befolgt werden darf, man müßte denn das gebildete pyrophosphorsaure Natron durch Kochen mit Salpetersäure in das gewöhnliche Salz verändern. Auch darf man keine geglähte Phosphorsäure zur Sättigung des kohlenfauren Natrons anwenden, indem man dann ein Gemenge von metaphosphorsauerm mit gewöhnlichem phosphorsauerm Natron erhält, welches nur schwierig in undeutlichen Blättern krystallisirt.

Prüfung. Das phosphorsaure Natron der Officinen muß in der angeführten Form krystallisirt sein, darf nur schwach alkalisch reagiren, muß

sich in 4 Theilen kaltem Wasser vollständig auflösen und mit salpetersaurem Silberoxyd und Baryt Niederschläge geben, die sich leicht und vollständig in zugefügter Salpetersäure lösen; ist dieses nicht der Fall, so enthält das Salz Chlornatrium oder schwefelsaures Natron; ist die Menge des Unlöslichen nur gering, so schadet dieses nichts der medicinischen Anwendung des Salzes. Die schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf nicht durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron wird innerlich als ein gelinde abführendes, kühlendes, lösendes und Digestiv-Mittel angewendet.

Natrum phosphoricum acidum s. bi-phosphoricum, Biphosphas natricus s. Sodae, saures oder doppelt-phosphorsaures Natron, wird durch Uebersättigen des vorigen Salzes und Concentriren der Lösung in der Borsäure ähnlichen Schuppen erhalten, reagirt sauer und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{HO}$ ausgedrückt.

Natrum ammoniato-phosphoricum, Phosphas natricus s. Sodae et ammoniacus, Sal microcosmicum, Sal urinae nativum, Sal fusibile urinae, Phosphorsaures Natron-Ammoniak, Phosphorsalz, schmelzbares Harnsalz ist der Formel $\text{NaO} + \text{H}_4\text{NO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 9 \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt, findet sich im Harn der Menschen und wird erhalten, wenn man saures phosphorsaures Natron mit Ammoniak neutralisirt oder, noch vortheilhafter nach Berzelius, 6 bis 7 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Th. Wasser mengt und schmilzt, dann 1 Th. fein zerriebenen Salmiak zusetzt, die Flüssigkeit warm durchsieht und an einem kühlen Ort der Krystallisation überläßt, wobei das gebildete Chlornatrium $(2 \text{NaO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \text{H}_2\text{NCl} = (\text{NaO} + \text{H}_4\text{NO} + \text{P}_2\text{O}_5) + \text{NaCl}$ in der Mutterlauge gelöst bleibt. Das Doppelsalz krystallisirt in Tafeln, welche an der Luft unter Verlust von Wasser und reinem Antheil Ammoniak verwittern und in der Glühhitze mit Aufbrausen und unter Entwicklung von Ammoniak zu einer Glasperle schmelzen. Es ist wie das vorige Salz nicht officinell, ist aber ein sehr wichtiges Reagens bei Löthrohrversuchen und wurde sonst zur Darstellung des Phosphors benutzt, indem man es durch Eindampfen von Harn darstellte.

Natrum phosphorosum und hypophosphorosum, Phosphorigsaures und unterphosphorigsaures Natron, sind nicht officinell.

Natrum boricum.

Biboras natricus s. Sodae, Natrum boracicum, Borax raffinata s. veneta, Chrysocolla Plinii. Borsaures oder borarsaures Natron, Natronbورات, Borax, Goldstein des Plinius. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Vorkommen. Es läßt sich mit Gewißheit sagen, daß der Borax schon im Anfang des 15. Jahrhunderts bekannt war und es ist sehr wahrscheinlich, daß ihn Plinius unter dem Namen Chrysocolla kannte. Sein Ursprung blieb aber lange Zeit in Europa unbekannt, bis im Jahr 1772 einige Exemplare mit der Bemerkung nach Schweden kamen, daß sie krystallisirt in Tibet aus der Erde gegraben worden seien; jetzt weiß man, daß er nicht allein in Tibet und China, sondern auch in Südamerika in zwei Bergwerken bei Potosi vorkommt. Der Borax des Handels kommt aber größtentheils aus Tibet, wo er in dem

Wasser mehrerer Seen aufgelöst ist oder darin gebildet wird. Das Wasser wird in Gruben abgelassen, wo es an der bewegten warmen Luft verdunstet; oder der Borax krystallisirt an den Ufern dieser Seen durch theilweises Verdunsten in der heißesten Jahreszeit, wird dann gesammelt und kommt als roher oder natürlicher Borax, Tinkal, Bounra, Borax cruda s. nativa, wovon man drei Sorten unterscheidet, in den Handel, nämlich 1) Indischen Borax, welcher aus kleinen, mehr oder weniger unreinen Krystallen besteht, 2) Borax von Chandernagor oder Bengalischen Borax, welcher in großen, rundlichen Krystallen vorkommt, und 3) Chinesischen Borax, welcher halbrein ist und aus 4 bis 5 Centimeter dicken, außen dem Milchsücker sehr ähnlichen Stücken oder Krusten besteht.

Reinigung und Darstellung. Die Reinigung des rohen Borax wurde lange Zeit von den Venetianern und Holländern als ein Geheimniß getrieben, geschieht aber jetzt auch in anderen Ländern entweder durch anhaltendes Kochen mit Wasser und oft wiederholtes Umkrystallisiren, oder indem man ihn im Feuer schmilzt, um die fettigen Beimengungen zu zerstören, oder nach dem von Robiquet bekannt gemachten Verfahren, dem zufolge seine Auflösung mit wenig Kalk und Chlorcalcium vermischt wird, wobei sich die fettige Substanz mit dem freigewordenen Natron zu einer Seife verbindet, die durch das Chlorcalcium in eine unlösliche Kalkseife verwandelt wird, worauf man colirt, zur Salzhaut verdunstet und langsam abkühlen läßt. Jetzt wird derselbe auch in Frankreich durch Sättigen der natürlich vorkommenden Borssäure mit Natron dargestellt und Köhne empfiehlt dieses Verfahren zur vortheilhaften Bereitung des Boraxes in den Apotheken. Man soll nach demselben aus 50 Pfund kohlen-saurem Natron und 30 Pfund Kalk mit der hinreichenden Menge Wasser nach der S. 193 angegebenen Weise eine Regnatronlauge darstellen, die auf ohngefähr 170 Pfund oder ein spec. Gewicht von 1,090 bis 1,095 eingedampft, dann mit 40 Pfund guter toskanischer Borssäure vermischt und weiter eingedampft wird, bis die Lauge 120 bis 125 Pfund beträgt oder ein spec. Gewicht von 1,175 bis 1,180 zeigt, worauf man die siedend heiße Flüssigkeit in einen hölzernen Bottich gießt, der mit wollenen Decken und Stroh gut umwickelt und vorsichtig bedeckt wird, um die Wärme so lange wie möglich zu erhalten, wodurch nur eine gute und regelmäßige Krystallisation bewirkt werden kann; nach drei Tagen ist die erste Krystallisation beendet. Die gesammelten Krystalle werden zerschlagen und mit dem zweiten Waschwasser von der Bereitung der Natronlauge abgospült, das Waschwasser mit der Mutterlauge vermischt, um den schwefelsauren Kalk und andere Verunreinigungen absetzen zu lassen, einige Zeit der Ruhe überlassen, dann klar abgegossen, eingekocht, während dem mit 8 Pfund Borssäure allmählig vermischt und wie vorher behandelt. Die hierbei zurückbleibende Mutterlauge erfordert noch 2 bis 5 Pfund Borssäure, worauf sie nach der dritten Krystallisation weggegossen oder durch Sättigung mit Schwefelsäure auf Glaubersalz benutzt wird. Sämmtliche Krystallisationen löst man nun in der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Regenwasser durch Kochen, verdampft die Lösung auf 1,175 bis 1,180 spec. Gewicht und bringt die Lauge in das hölzerne gegen rasche Abkühlung verwahrte Gefäß, worin binnen 2 bis 3 Tagen die Krystallisation beendet ist; die Mutterlauge wird noch so oft eingedampft, als sie reine Krystalle giebt.

Eigenschaften. Der Borax krystallisirt gewöhnlich in großen, farblosen, schiefen rhombischen und unregelmäßigen 6- und 8seitigen, durch 2 und 4 Flächen zugespitzten Säulen mit 47% Wasser, aus der heiß bereiteten Lösung von 1,246 spec. Gewicht bei 80 bis 60° C. herab in Osta-

edern (oktaëdrischer Borax) mit 30,8% Krystallwasser, dann aber in der gewöhnlichen Form, weshalb bei der Krystallisation der Boraxlösung auf das oben angegebene spec. Gewicht genau geachtet werden muß, um keinen Verlust zu erleiden und kein salzreicheres Präparat zu erhalten. Im Handel kommt er gewöhnlich in unregelmäßigen Bruchstücken von 1 bis 2 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Dicke vor, die auf der Oberfläche gewöhnlich etwas bestäubt sind. Der Borax hat ein spec. Gewicht von 1,75, verwittert schwach, langsam und nur oberflächlich an trockner Luft, leuchtet wie Zucker, wenn er im Dunkeln aneinander gerieben wird, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser, bläht sich auf und hinterläßt eine weiße, lockere, schwammige Masse (gebrannter Borax, Borax usta), welche bei noch stärkerer Hitze zu einem durchsichtigen Glas (wasserfreier Borax, Boraxglas, Borax anhydra s. vitrificata, Vitrum Boracis) schmilzt. Er hat einen schwach salzigen, süßlichen, etwas fühlenden, alkalischen Geschmack, reagirt alkalisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser bei 0° C. 2,83, bei + 10° 4,65, bei 20° 7,88, bei 30° 11,9, bei 40° 17,90, bei 50° 27,41, bei 60° 40,43, bei 70° 57,85, bei 80° 76,19, bei 90° 119,66 und bei 100° 201,43 Th. krystallisirten Borax auf. Der oktaëdrische Borax krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, regelmäßigen Oktaëdern, ist schwerer und härter, an trockner Luft unveränderlich und wird an feuchter Luft und im Wasser trübe. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Boraxes wird durch die Formel $\text{NaO} + 2 \text{BO}_3 + 10 \text{HO}$, die des oktaëdrischen durch die Formel $\text{NaO} + 2 \text{BO}_3 + 5 \text{HO}$ ausgedrückt.

Prüfung. Der Borax muß die angeführten Eigenschaften und die prismatische Krystallform haben und vollkommen weiß sein. Er soll öfters mit Steinsalz oder Alaun untermengt werden; ersteres erkennt man an dem Knistern der verdächtigen Stücke im Feuer, durch den stark salzigen Geschmack und durch den in Ammoniak löslichen Niederschlag, den salpetersaures Silberoryd in der mit Salpetersäure vermischten Lösung hervorbringt, den Alaun hingegen an dem zusammenziehenden, säuerlich-süßen Geschmack, an der sauren Reaction und an den Niederschlägen, die durch kohlen-saurer Alkalien in der reinen und durch salpetersauren Baryt in der mit Salpetersäure vermischten Lösung hervorgebracht werden.

Anwendung. Der Borax wird in der Medicin als ein gelinde verflüssigendes und lösendes, schmerz- und krampfstillendes Mittel innerlich in Pulvern und Auflösungen bei mit Schwämmchen und Blähsucht verbundener Säure in den ersten Wegen, bei Menstruationsanomalien, Menstrualalkolik und als geburtsförderndes, die Wehenthätigkeit erregendes Mittel angewendet und ist auch als steinlösendes Mittel empfohlen worden; äußerlich benützt man ihn zu Pinselsäften, Mund- und Gurgelwässern, Waschwässern, Streu- und Augenpulvern bei Schwämmchen und Entzündungen der Mundhöhle, oberflächlichen Geschwüren, stark juckenden Hautausschlägen, Leberflecken, Hitzbläschen, wunden Warzen, Pruritus vaginae, Frostbeulen, schmerzhaften Hämorrhoidalknoten, weißem und Samensfluß und in der Augenheilkunde gegen Trübungen und Flecke der Hornhaut. In der analytischen Chemie wird er bei Löthrohrversuchen und technisch als ein Flußmittel beim Schmelzen schwer schmelzbarer Metalle und zum Zusammenlöthen edler Metalle benützt. Es ist auch vorgekommen, daß man ihn in der Bäckerei verwendet, um aus schlechtem Mehl ein Brot von gutem Ansehen zu gewinnen, was chemisch dadurch nachgewiesen wird, daß man eine ziemliche Quantität des verdächtigen Brotes mit Wasser auszieht, den filtrirten Auszug durch Aufkochen mit Eiweiß klärt, dann colirt und das

filtrat nach der Concentration unter Umrühren mit Schwefelsäure vermischt, worauf sich nach einiger Ruhe die Borsäure in Krystallen abscheidet, die dann weiter untersucht werden.

Natrum et Kali borico-tartaricum.

Tartarus boraxatus, Tartras kalicus s. Potassae boraxatus, Kali tartaricum boraxatum, Tartarus cum Borace, Borax tartarisata s. vegetabilis, Cremor Tartari solubilis s. cum Borace s. boraxatus, Boracinum potassinatum. Weinsteinsaures Natron-Kali mit weinsteinsaurem Borsäure-Kali, weinsteinsaures und borarsaures Natron-Kali, borarhaltiges weinsteinsaures Kali, Borarweinstein, tartarisirter Borax, auflöslicher Weinsteinrahm, vegetabilischer Borax. Pharm. bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Dieses von Le Fevre in Ulm 1732 entdeckte Doppelsalz wird jetzt fast durchgehends auf die Weise bereitet, daß man 1 Th. Borax in einem zinnernen Kessel in dem 10fachen Gewicht siedenden destillirten Wassers auflöst und zu der heißen Flüssigkeit 3 Th. oder so viel gepulverten gereinigten Weinstein zusetzt, bis der letzte Antheil nicht mehr gelöst wird, worauf man entweder — wie nach der Pharm. bavar., Hass., slesv. hols. und hannov. und dem Codex hamburg. — die Flüssigkeit 24 Stunden stehen läßt, dann filtrirt und in einer Porcellanschale eindampft oder — wie nach der Pharm. boruss., saxon. und badens. — die Flüssigkeit sogleich von den ungelösten und abgetriebenen Theilen durch Coliren trennt, das Filtrat bis zur Syrupconsistenz verdunstet, dann mit der dreifachen Menge destillirten Wassers übergießt und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet; in beiden Fällen bezweckt man die Abscheidung des weinsteinsauren Kaltes. Die Pharm. austriac. schreibt auf 1 Th. Borax 4 Th. Weinstein vor, und läßt die Flüssigkeit sogleich filtriren und verdampfen. Das vollkommene Entwässern des Borarweinsteins ist wegen seiner ungemein hygroscopischen Beschaffenheit und der leichten Zerlegbarkeit der Weinsteinsäure mit Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich soll man die Salzmasse im Wasserbad zur Trockne verdunsten, bis sich eine zähe, schwer kneubare Masse gebildet hat, die nach dem Erkalten in einem erwärmten Mörser zerrieben wird; besser ist es aber, die Salzmasse nur so weit zu verdunsten, daß sie beim Erkalten zwar völlig erstarrt, aber doch noch nicht zerreibbar ist, worauf man sie in bandförmige Streifen auszieht, die man auf einem mit Papier belegten Sieb in einem Trockenofen bei ohngefähr 40° einige Stunden stehen läßt, dann zerreibt und in gut verschlossenen kleinen Gläsern aufbewahrt. — In Frankreich bereitet man ein von dem unsrigen sich dadurch unterscheidendes Präparat, daß es kein Natron enthält, aus 5 Th. (nach Vogel richtiger aus 4 Th.) gereinigtem Weinstein und 1 Th. Borsäure; es zieht trotz seiner größeren Löslichkeit in Wasser doch nicht so begierig die Feuchtigkeit der Luft an und kann deshalb in Pulverform angewendet werden.

Eigenschaften. Der Borarweinstein ist nicht krystallisirbar und bildet eine gelblichweiße, durchscheinende, gummiartige Masse, welche zerrieben ein weißes Pulver darstellt; er zerfließt sehr leicht an der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit, backt, wenn er vor dem Zerreiben nicht vollständig ausgetrocknet worden war, in den Gläsern zu einer sehr festen Masse zusammen, so daß er ohne Zerschlagen der Gläser nicht herausgenommen werden kann, hat einen salzig sauren Geschmack, reagirt auch sauer und löst sich in seinem halben Gewicht heißem und in dem gleichen kaltem Wasser; die wässrige

Lösung schimmelt leicht und setzt im concentrirten Zustand in kurzer Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge eines weißgrauen Niederschlages ab, der von Bucholz für saures weinsteinsaures Natron und von Vogel für weinsteinsauren Kalk gehalten wurde, nach Th. Martius aber aus 63,63 Th. Weinstein und 35,8 weinsteinsaurem Kalk besteht; die Mineralsäuren scheiden aus der Lösung keinen Weinstein ab, was nur bei Zusatz von Weinsteinsäure geschieht. Ueber die Zusammensetzung des Borarweinsteins war man lange im Ungewissen; Bucholz hielt ihn für eine Verbindung von borsaurem Kali mit saurem weinsteinsaurem Natron, und Vogel für eine Verbindung von Weinstein, Borar und einer geringen Menge neutralem weinsteinsaurem Kali; Soubeiran stellte zuerst die Ansicht auf, daß in demselben ein Theil der Weinsteinsäure mit der Borsäure zu einer salzartigen Säure, und diese mit Kali, das Salz aber mit neutralem weinsteinsaurem Kali verbunden sei; später beschäftigten sich Dulk und Dulos mit der Ermittlung der wirklichen Verbindungsweise des Borarweinsteins, und Letzterer that dar, daß er eine Verbindung von 1 Aequivalent weinsteinsaurem Natron-Kali und 2 Aequivalenten weinsteinsaurem Borsäure-Kali sei, und seine Zusammensetzung durch die Formel $(KO + NaO + 2T) + 2(KO + BO_3 + 2T)$ ausgedrückt werden müsse.

Prüfung. Der Borarweinstein muß die angeführten Eigenschaften besitzen und darf keine metallischen Beimischungen enthalten, die man durch Goldchloridlösung (Zinn), Schwefelwasserstoff (Kupfer), Blutlaugensalz und Gallustinktur (Eisen und Kupfer) erkennt.

Anwendung. Der Borarweinstein wird als ein gelinde abführendes, harntreibendes, und die monatliche Reinigung beförderndes Mittel innerlich in Auflösungen bei hydropischen Nebeln, Anomalien und Störungen im Menstrualgeschäfte und Hämorrhoidalbeschwerden, und auch äußerlich als Palliativmittel bei Krebsgeschwüren benutzt.

Natrum silicum, Kieselsaures Natron.

Diese Verbindung wird auf dieselbe Weise wie das kieselsaure Kali dargestellt und macht in Verbindung mit Kalk einen Bestandtheil des Natronglases aus, welches härter als das Kaliglas, aber meistens etwas bläulich ist.

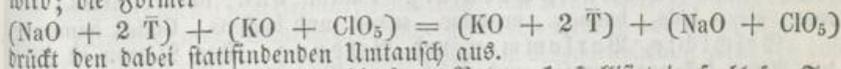
Natrum chloricum.

Chloras natricus s. Sodae, Natrum muriaticum oxygenatum s. oxymuriaticum; Chlorsaures Natron, Natronchlorat, oxydirt salzsaures Natron. Pharm. slesv. hols. und Codex hamb.

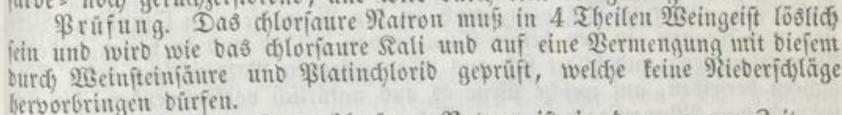
Darstellung. Dieses erst in der neueren Zeit in die Arzneiwissenschaft eingeführte Präparat kann ganz auf dieselbe Weise, wie das chlorsaure Kali (S. 1146), durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 3 Th. Wasser dargestellt werden, läßt sich aber nur schwierig von dem gleichzeitig gebildeten Chlornatrium trennen. Ein reines Präparat erhält man nach Berzelius durch einstündiges Kochen von 9 Th. chlorsaurem Kali und 7 Th. Fluorsiliciumnatrium mit 15 Th. Wasser, Filtriren und Verdunsten zur Krystallisation. Da jedoch das Fluorsiliciumnatrium kein officinelles Präparat ist, so ist das von Hoyer angegebene und auch von den angeführten Pharmakopöen aufgenommene Verfahren zur Bereitung des chlorsauren Natrons einfacher und zweckmäßiger. Man soll nämlich $2\frac{1}{2}$ Unzen Weinsteinsäure in 24 Unzen kochendem destillirtem Wasser auflösen, die Lösung genau mit kohlensaurem Natron sättigen,

dann in der Flüssigkeit nochmals $2\frac{1}{2}$ Unzen Weinsäure lösen und dieselbe siedend mit einer heißen Auflösung von 4 Unzen und 15 Gran chlor-saurem Kali in 16 Unzen destillirtem Wasser vermischen; nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird sie von dem abgeschiedenen Weinstein abgegossen, letzterer ausgewaschen, und die ganze Flüssigkeit kunstgemäß zur Krystallisation be-fördert.

Erklärung. Die Bildung des chlor-sauren Natrons bei der Ein-wirkung von Chlorgas auf eine Lösung von kohlen-saurem Natron ist ganz der des chlor-sauren Kali (s. S. 1147) analog, nur daß hier Kali und Kalium durch Natron und Natrium ausgedrückt wird. — Fluorsilicium hat eine größere Anziehungskraft zum Kalium als zum Natrium; kommt nun Fluorsiliciumnatrium mit chlor-saurem Kali in Berührung, so wird das Kali in Kalium verwandelt, welches sich mit dem Fluorsilicium vereinigt, während das Natrium durch den Sauerstoff des Kalis oxydirt wird und sich nun als Natron mit der Chlorsäure verbindet, was durch die Formel



ausgedrückt wird. Bei dem letzten Verfahren wird durch die Sättigung der Weinsäure erst neutrales weinsäure-saures Natron und dann durch Zusatz einer der verbrauchten gleichen Menge Säure saures weinsäure-saures Natron gebildet, welches bei der Einwirkung auf chlor-saures Kali — durch die Neigung des Kalis, mit Weinsäure ein saures Salz zu bilden — in chlor-saures Natron verwandelt und saures weinsäure-saures Kali abgeschieden wird; die Formel



drückt den dabei stattfindenden Umtausch aus.
Eigenschaften. Das chlor-saure Natron krystallisirt in farblosen Tetraedern oder in sehr stumpfen, schiefen rhombischen Säulen oder Tafeln, schmeckt und verhält sich in der Hitze, sowohl für sich als mit verbrennlichen Körpern, wie das Kalisalz, ist aber löslicher in Wasser und noch mehr in Weingeist, verhält sich gegen die Pflanzenfarben indifferent, wirkt weder farbe- noch geruchserstörend, und wird durch kein Reagens getrübt.
Prüfung. Das chlor-saure Natron muß in 4 Theilen Weingeist löslich sein und wird wie das chlor-saure Kali und auf eine Vermengung mit diesem durch Weinsäure und Platinchlorid geprüft, welche keine Niederschläge hervorbringen dürfen.
Anwendung. Das chlor-saure Natron ist in der neueren Zeit zur Desinfection aller stinkenden, syphilitischen und anderen fressenden Geschwüre, die dadurch nicht allein ihren Geruch augenblicklich verlieren (?), sondern auch mehrere davon in einigen Tagen vollkommen geheilt werden sollen, angewendet worden.

Natrum hypochlorosum.

Hypochloris natrius s. Sodae; unterchlorig-saures Natron. Nur im aufgelösten Zustand officinell als: Liquor Natri hypochlorosi s. chlorati s. oxymuriatici, Natrum chloratum liquidum, Aqua s. Liquor Labarraque; Chlornatronflüssigkeit, Labarraque'sche Flüssigkeit. Pharm. hannov. und Codex hamburg.

Darstellung, Eigenschaften und Anwendung dieser Flüssigkeit sind ganz die des unterchlorig-sauren Kali (s. S. 1150); nach der Pharm. hannov. soll eine Lösung von 12 Unzen kohlen-saurem Natron in 48 Unzen destillirtem Wasser mit dem aus 2 Unzen Braunstein, 2 Unzen

Kochsalz, 3 Unzen Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, nach dem Codex hamburg. eine Lösung von 15 Unzen kohlensaurem Natron in 35 Unzen destillirtem Wasser mit dem aus 2 Unzen Braunstein und 6 Unzen Salzsäure entwickelt werdenden Chlorgas in Berührung gebracht werden. Trocken erhält man das unterchlorigsaure Natron, wenn man zerfallenes kohlensaures Natron auf dieselbe Weise, wie beim Chlorkalk angegeben wird, mit Chlorgas in Berührung bringt.

Natrum jodicum, Jodas natrius s. Sodae, jodsaures Natron, wird rein durch Zerlegung des wässrigen Chlorjods im Maximum mit kohlensaurem Natron erhalten, ist krystallisirbar und dient zur Darstellung des jodsauren Barytes.

Natrum stibicum, arsenicosum und arsenicum, Antimon-saures, arsenigsaures und arsensaures Natron, sind wie die entsprechenden Kalisalze darzustellen, jedoch ist keins derselben officinell. 1 Gran krystallisirtes arsensaures Kali in 1 Unze Wasser aufgelöst, stellt den Liquor arsenicalis Pearsonii dar.

Natrum carbonicum.

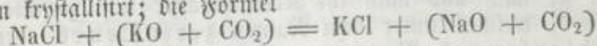
Carbonas natrius s. Sodae (Subcarbonas natrius s. Sodae, Natrum subcarbonicum), Alkali mineralia aëratum, Sal Sodae, Natroncarbonat, kohlensaures (Kohlensäuerliches oder halb-kohlensaures) Natron, Mineralalkali, Sodasalz. Pharm. wirt., havar., Hass., bo-russ., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Das Natron ist schon den Alten bekannt gewesen und wird von Plinius unter dem Namen Nitrum als ein in Aegypten in der Gegend von Naufratis und Memphis auf der Oberfläche des Bodens hervorwitterndes Salz beschrieben. Man fand es später in mehreren mineralischen Krusten oder Spalten, und nannte es deshalb mineralisches Alkali, wurde aber von Hierne (1712) nicht von dem gewöhnlichen Pflanzensauren Salze unterschieden (s. S. 201). Es findet sich, außer in Aegypten, auch an den Natronseen in Ostindien, Persien und Ungarn, in den heißen Quellen von Island und in vielen anderen Mineralquellen, und bildet sich aus pflanzensauren Natronsalzen beim Einäschern derselben, auf welche Weise es aus natürlich vorkommenden, die sich in mehreren Pflanzengattungen vorfinden, genommen wird. Hauptsächlich benutzt man die an den Meeresgestaden vorkommenden Salsola Kali, Salsola Natron, Salsola Tragus, Salicornia herbacea, Soda maritima, Atriplex maritima u. s. w. in Frankreich, Spanien, Italien und Rußland auf kohlensaures Natron, indem man sie an den Ufern des Meeres anpflanzt, nach ihrer Reife abmährt und hierauf in Gruben verbrennt. Die während des Verbrennens weich werdende und zusammenbackende Asche kommt unter dem Namen Soda (Soda cruda) in den Handel; die beste ist die in Spanien bereitete, welche unter dem Namen Spanische oder Afrikanische Soda (Soda hispanica s. alicantina) bekannt ist, und außer 25 bis 40% kohlensaurem Natron auch Schwefelnatrium, Schwefelcalcium, schwefelsaures Natron und Kali, Kochsalz, kohlensauren Kalk, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Kohle enthält. Die aus Meeralgeln, Fucus- und Ulva-Arten in Frankreich und Holland durch Einäschern gewonnene Soda, welche unter dem Namen Vareck oder Kely in den Handel kommt, enthält nur 4 bis 5% Natron, aber viel schwefelsaures Kali und Natron, Chlorkalium, Chlor-natrium und Jodkalium, welches letztere jezt ihren merkantilischen Werth

bestimmt, da sie auf Job bereitet wird. Die rohe Soda, sie mag durch Einäschern genannter Pflanzen gewonnen sein oder natürlich vorkommen, wie besonders zu Debreczin in Ungarn, wird durch wiederholtes Kochen mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lauge zur Krystallisation abgedampft; bei mittlerer Temperatur schießen erst die fremdartigen Salze an und dann, wenn die Temperatur auf 0° oder einige Grade darunter gefallen ist, das kohlenfaure Natron in großen, regelmäßigen Krystallen, welche unter dem Namen rohes kohlenfaures Natron, Sodasalz, *Natrum carbonicum crudum*, *Sal Sodae*, in den Handel gebracht werden.

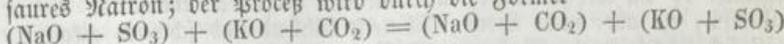
Größtentheils wird aber die jetzt im Handel vorkommende Soda aus Glaubersalz bereitet, indem man ein Gemenge von 9 Th. wasserfreiem Glaubersalz, 9 Th. Kreide oder 7 Th. gebranntem Kalk und 5 Th. gepulverter Holz- oder Steinkohle in einem Reverberirofen bei nach und nach verstärktem Feuer so lange glüht, bis die Masse teigartig zu werden beginnt, wo sie dann mit einer Krücke recht durchgearbeitet, hierauf in einen eisernen Kessel oder auf den feineren Fußboden herausgezogen und noch heiß in kleine Stücke zer schlagen wird. Die erkaltete Masse ist grau, sieht wie die durch Verbrennen von Pflanzen erhaltene Soda aus und besteht aus kohlenfaurem Natron, Schwefelcalcium und Schwefelnatrium. Sie wird mit kaltem Wasser ausgezogen und das aufgelöste kohlenfaure Natron durch Versieden und langsames Abkühlen der Lauge in krystallisirten Zustand übergeführt, was oft mehrere Tage dauert, da jenes noch zum Theil äzend ist und Kohlen Säure aus der atmosphärischen Luft anziehen muß. Durch das Glühen des Glaubersalzes (schwefelsauren Natrons) mit Kohle wird ihm aller Sauerstoff entzogen und Schwefelnatrium gebildet, welches aber im Moment seiner Bildung mit dem kohlenfauren Kalk in Wechselwirkung tritt, so daß der Sauerstoff und die Kohlen Säure des Kalkes abgeschieden und dagegen Schwefel von dem Calcium angezogen, das Natrium aber oxydirt und mit der Kohlen Säure verbunden wird. Aus dem überschüssig zugesetzten Kalk wird durch die Kohle Kohlen Säure in Form von Kohlenoxyd entwickelt und Aetzalkal gebildet, welcher mit dem Schwefelcalcium eine in kaltem Wasser unauflösliche Verbindung darstellt. — Andere mit weniger günstigem Erfolg ausgeführte Vorschläge zur Bildung und Darstellung des kohlenfauren Natrons im Großen sind:

- 1) man soll 6 Th. Kochsalz in der geringsten Menge heißem Wasser auflösen, die Lösung mit einer concentrirten Auflösung von 7 Th. gereinigter Pottasche vermischen, dann bis zur Erscheinung des Salzhäutchens verdunsten und der Abkühlung überlassen, wo zuerst Chlorcalcium, nach Entfernung desselben aber bei einigen Graden unter 0° kohlenfaures Natron krystallisirt; die Formel



drückt den Proceß aus;

- 2) man soll 16 Th. krystallisirtes Glaubersalz und 7 Th. gereinigte Pottasche in der geringsten Menge kochendem Wasser auflösen und die Flüssigkeit der Abkühlung überlassen, wo schwefelsaures Kali auskrystallisirt; beim Verdampfen der Mutterlauge krystallisirt in der Kälte kohlenfaures Natron; der Proceß wird durch die Formel



ausgedrückt;

bildet, welches entweder als solches sogleich benutzt oder durch nochmaliges Glühen mit Kohle oder Sägespänen in kohlenfaures Natron verwandelt wird;

- 4) in Frankreich wird die rohe Holzessigsäure mit Kalk gesättigt und die von dem abgetrennten brenzlichen Oele getrennte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Natron vermischt, wobei sich schwefelsaurer Kalk, der als sehr schwer löslich größtentheils abgeschieden wird, und holzessigsäures Natron bildet; die Lösung giebt beim Verdampfen und Rösten des Rückstandes kohlenfaures Natron, welches nach dem Auflösen in heißem Wasser und Abkühlen in sehr reinen Krystallen anschießt.

Außer den angegebenen Verfahrgeweisen hat man auch noch versucht, das kohlenfaure Natron durch Zerlegung des schwefelsauren Natrons oder Kochsalzes mit kohlensaurem Baryt, oder des Kochsalzes mit Bleiglätte u. s. w. darzustellen.

Reinigung. Das kohlenfaure Natron wird in den Officinen nie bereitet, da es sehr billig und ziemlich rein im Handel vorkommt. Das zum medicinischen Gebrauch bestimmte muß aber von den anhängenden fremden Salzen möglichst befreit werden, was nach der Vorschrift der oben genannten Pharmacopöen, mit Ausnahme der Württembergischen, welche nur die rohe Soda aufgenommen hat, und des Codex hamburg., auf die Weise geschieht, daß man das kohlenfaure Natron des Handels (nach der Pharm. austriac. das in Ungarn natürlich vorkommende) in seinem gleichen oder anderthalbfachen Gewichte kochenden destillirten Wassers auflöst, die Flüssigkeit heiß filtrirt und in der Kälte krystallisiren läßt, wo sehr reines kohlenfaures Natron anschießt, während in der Mutterlauge die fremdartigen Salze aufgelöst bleiben. Die gebildeten Krystalle werden auf einem Trichter rasch mit wenigem und kaltem destillirtem Wasser abgewaschen, auf Fließpapier an trockner, aber kalter Luft getrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Ein ganz reines kohlenfaures Natron erhält man auf die von dem Codex hamburg. aufgenommene Weise, daß man kohlenfaures Natron bis zur Sättigung in kochendem Wasser löst, wobei 1 Th. Wasser 3 Th. kohlenfaures Natron aufnimmt, die Lösung in ein Gefäß mit kaltem Wasser stellt und so lange umrührt, bis sie abgekühlt ist; der entstandene Brei von Krystallen wird auf einen Trichter gebracht und nach dem Abfließen der Mutterlauge so lange mit kaltem destillirtem Wasser in kleinen Portionen übergossen, bis die ablaufende Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd und Baryt nicht mehr getrübt wird, worauf man den Rückstand an kalter Luft trocknet. Läßt man diesen Krystallbrei oder die klein zerstückelten Krystalle ausgebreitet an warmer Luft trocknen, so verlieren sie nach und nach ihr Krystallwasser und zerfallen zu einem weißen Pulver, welches unter dem Namen zerfallenes oder wasserfreies kohlenfaures Natron, *Natrum carbonicum s. Sal Sodae dilapsum s. anhydram, officinell* ist.

Eigenschaften. Das gereinigte kohlenfaure Natron krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen mit nahe 63% Krystallwasser, welches sie an der Luft leicht entlassen; in der Wärme schmilzt es im Krystallwasser und entläßt es dabei ebenfalls. Es reagirt alkalisch, ist aber nicht äzend, schmeckt kühlend und schwach alkalisch, und löst sich sehr leicht in Wasser; nach Poggiale nehmen 100 Th. Wasser von 0° C. 21,52, von 10° 61,98, von 20° 123,12, von 25° 171,33, von 30° und bei 104,6° (Temperatur der gesättigten Lösung) 420,68 Th. krystallisirtes, und bei 0° C. 7,08, bei 10° 16,66, bei 20° 25,93, bei 25° 30,83, bei 30° 35,90

und bei 104,6° 48,50 Th. wasserfreies kohlenfaures Natron auf; die Lösung des ersteren ist mit Erniedrigung, die des letzteren mit Temperaturerhöhung verbunden. In Weingeist ist es unlöslich. Das wasserfreie Salz schmilzt in der Rothglühhitze, leichter als das kohlenfaure Kali, noch leichter aber, wenn es mit 1 Aequivalent des letzteren vermischt wird. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes wird durch die Formel $\text{NaO} + \text{CO}_2$, die des krystallisirten durch die Formel $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$ ausgedrückt; läßt man das krystallisirte Salz in dem Krystallwasser schmelzen und die Flüssigkeit langsam abkühlen, so bilden sich vierseitige Tafeln mit 1 Aequiv. Wasser, und läßt man eine sehr gesättigte Lösung in Wasser langsam erkalten, so entstehen rechteckige Säulen mit 8 Aequiv. Krystallwasser; beide Salze verwittern etwas langsamer an der Luft. In chemischer Beziehung verhält sich das kohlenfaure Natron wie das kohlenfaure Kali.

Prüfung. Das kohlenfaure Natron muß die angeführten Eigenschaften besitzen und frei von fremden Stoffen sein. Einen Gehalt von schwefelsaurem Natron und Kochsalz erkennt man in der mit reiner Salpetersäure neutralisirten wässrigen Lösung an den durch salpetersaures Silberoxyd und salzsauren Baryt entstehenden Niederschlägen; eine geringe Trübung schadet jedoch nicht der pharmaceutischen Anwendung. Schwefeligsaures und unterschwefeligsaures Natron, welche durch partielle Drydation des Schwefelnatrium bei der Sodabereitung gebildet und in die Krystalle übergeführt werden können, werden durch Uebergießen der Lösung mit Salzsäure erkannt, wodurch sich neben Kohensäure auch schwefelige Säure entwickelt, und aus der milchig trüben Flüssigkeit Schwefel absiebt; Silberauflösung verursacht dann in der Lösung einen weißen, sich selbst schnell im Dunkeln schwärzenden Niederschlag. Schwefelnatrium wird durch den Geruch von Schwefelwasserstoff beim Uebergießen mit einer Säure, und daran erkannt, daß die Lösung die Bleisalze nicht weiß, sondern schwarz fällt. Metallische Beimischungen werden durch das Verhalten der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung gegen Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz, Goldchlorid und Gallustinctur erkannt, welche keine Veränderung hervorbringen dürfen.

Anwendung. Das kohlenfaure Natron wird als ein dem kohlenfauren Kali analog, aber milder wirkendes, die Verdauungs- und Assimilationsgeschäfte weniger störendes und besonders auf die drüsigen Organe lösend und zerkleinernd wirkendes Mittel innerlich in Auflösungen oder pulverig als *Natrum carbonicum dilapsum* bei Säure in den ersten Wegen, Drüsen-Geschwülsten, Verhärtungen und Steinrantheit angewendet, und ist gegen *Ally* und bei Verdorbenheit des Magens mit Neigung zu krankhafter Säurebildung empfohlen worden; äußerlich benutzt man es zu Waschungen, Halbbädern, Einspritzungen, Salben u. s. w. In der Pharmacie, so wie in der Technik, dient es zur Bereitung verschiedener Präparate, der Seife, Farben u. s. w.

Natrum carbonicum acidulum.

Bicarbonas natrius s. Sodae (*Carbonas natrius* s. Sodae neuter, *Natrum carbonicum neutrale*; neutrales kohlenfaures Natron), *Natrum bicarbonicum* s. perfecte saturatum, Alkali minerale perfecte saturatum, Sal Sodae aëratum; Saures oder doppelt kohlenfaures Natron, *Natron bicarbonat*, vollkommen gesättigtes kohlenfaures Natron oder Mineralalkali, luftsaures Sodasalz.

Pharm. bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex hamburg.

Darstellung. Dieses von Valent. Rose entdeckte Salz wird ganz wie das entsprechende Kalisalz bereitet, indem man nach der Pharm. bavar., Hass., slesv. hols. und austriac. eine Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in $1\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Wasser bei einer möglichst niedrigen Temperatur mit Kohlensäuregas sättigt oder — wie nach der Pharm. boruss. und saxon. eine Auflösung von $1\frac{1}{2}$ Unzen gereinigtem kohlensaurem Natron in $3\frac{1}{2}$ destillirtem Wasser in ein Gefäß giebt, welches 10 Pfund fast und bereits mit Kohlensäure angefüllt ist, gut verschließt und hierin bei niedriger Temperatur und unter öfterem Lüften des Stöpsels, damit die absorbirte Kohlensäure durch atmosphärische Luft ersetzt werden kann, drei Tage oder so lange stehen läßt, als noch beim Oeffnen des Gefäßes Luft eintritt und in der Flüssigkeit Krystalle entstehen, welche dann mit kaltem Wasser abgewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefäße an einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt werden.

Diese im Ganzen etwas umständliche Methode wird aber jetzt wenig oder gar nicht mehr befolgt, indem man die Erfahrung gemacht hat, daß sowohl das feste krystallisirte, als auch das zerfallene kohlensaure Natron im Stande ist, in einem Raum von Kohlensäuregas noch eben so viel Kohlensäure aufzunehmen, als es bereits enthält. Nach Schäffer, welcher das krystallisirte Salz zur Bereitung des doppelt kohlensauren Natron benutzte, füllt man einen großen Trichter mit gröblichen Stücken des Salzes, bedeckt denselben mit einem Teller oder einer Abrauchschale, kehrt ihn um und leitet nun durch die Spitze des Trichters, mittels einer passend gebogenen Glasröhre, die bei einem Gährungsproceß auftretende Kohlensäure in das Salz, nachdem man um den jetzt unteren Rand des Trichters etwa 1 Loth Wasser gegossen hat, um das Entweichen der Kohlensäure zu erschweren. Bald bedeckt sich das kohlensaure Natron mit einer weißen Kruste, während das sich ausscheidende Krystallwasser mit gewöhnlichem kohlensaurem Natron gesättigt theils in die Schale abfließt, theils in die Salzkruuste eindringt und auf diese Weise der zuströmenden Kohlensäure eine möglichst große Oberfläche darbietet, wodurch die Bildung des doppelt kohlensauren Natrons beschleunigt wird. Später wandte Kreuzburg zerfallenes kohlensaures Natron an, welches so lange der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wird, bis eine Probe des Salzes in Wasser gelöst, Quecksilberchloridlösung nicht mehr gelb, sondern rein weiß niederschlägt; die Pharm. slesv. hols. hat neben dem bereits angeführten Verfahren auch dieses aufgenommen, und schreibt vor, daß nach Beendigung des Processes die Salzmasse unter öfterem Umrühren mit ihrem gleichen Gewicht destillirtem Wasser in Berührung gesetzt und dann die Flüssigkeit, welche etwas ungesättigtes kohlensaures Natron enthalten kann, abgegossen werden soll.

Das von Berzelius eingeführte und von der Pharm. hannov. und badens. aufgenommene Verfahren besteht darin, daß man ein Gemenge aus 1 Th. krystallisirtem und 3 Th. zerfallenem kohlensaurem Natron in einem schicklichen Gefäß mit Kohlensäuregas in Berührung setzt, bis nichts mehr von diesem aufgenommen wird; anfangs wird die Kohlensäure nur langsam absorbiert, so daß der größte Theil derselben unverschluckt hindurch geht; später tritt aber eine so rasche Absorption ein, daß die durch die Verdichtung der Kohlensäure freiwerdende Wärme die ganze Masse erhitzt. In diesem Zeitpunkt muß die Kohlensäure ununterbrochen zugeleitet werden, damit der Proceß rasch zu Ende gebracht wird. Dann bringt man die Salzmasse auf

einen Trichter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie an der Luft. Nach Duflos und Artus wird die Absorption der Kohlensäure noch dadurch beschleunigt, wenn man das Gemenge aus krystallisirtem und zerfallenen kohlen-saurem Natron mit Kohlenpulver vermischt, und Ersterer wendet hierzu die Kohlensäure an, welche sich bei der Einwirkung des sauren weinstein-sauren Kali auf kohlen-saures Kali oder Natron (bei der Bereitung des Tartar. tartaris. und natronat.) entwickelt, indem die Zersetzung unter einer Glocke vorgenommen wird, wo sich auf einer besonderen Schale das kohlige Gemenge befindet.

Eine andere von Schäffer angegebene Methode der Bereitung des doppelt kohlen-sauren Natrons besteht darin, daß man das gewöhnliche krystallisirte kohlen-saure Natron in seinem gröblich gepulverten Zustand mit $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ kohlen-saurem Ammoniak vermengt und in einer Reibschale so lange reibt, bis das Gemenge zu einer breiartigen Masse zerfloßen ist und keine Stückchen des Natron- und Ammoniak-salzes mehr zu erkennen sind. Man läßt dann das Ganze über Nacht stehen, bringt das Salzgemische am andern Tag auf Fliesspapier und läßt es hierauf an der Sonne oder in warmer Luft austrocknen, wobei sowohl das entkohlen-säuerte, als auch das noch mit Kohlensäure verbundene Ammoniak entweicht und das doppelt kohlen-saure Natron zurückbleibt.

Erklärung. Das kohlen-saure Natron verhält sich gegen die Kohlensäure, wie das kohlen-saure Kali, und entzieht dieselbe auch dem kohlen-sauren Ammoniak.

Eigenschaften. Das doppelt kohlen-saure Natron krystallisirt in kleinen vierseitigen Tafeln, welche gewöhnlich zusammenhängen und eine weiße Salzrinde oder auch ein weißes Pulver bilden, ist an trockner Luft unveränderlich, verwittert aber langsam an feuchter, indem es Wasser anzieht und einen Theil Kohlensäure entläßt, verliert beim Glühen die Hälfte der Kohlensäure und das Krystallwasser, wobei wasserfreies kohlen-saures Natron hinterbleibt, schmeckt milde salzig, nicht alkalisch, reagirt nicht auf Curcumä, wohl aber auf geröthetes Lackmus und auf Fernambuk alkalisch, und löst sich noch ziemlich leicht in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser bei 0° 8,95, bei 10° 10,04, bei 20° 11,15, bei 30° 12,24, bei 40° 13,35, bei 50° 14,45, bei 60° 15,57 und bei 70 16,69 Th. doppelt kohlen-saures Natron auf; von kochendem Wasser wird es leichter, aber unter Einwirkung von Kohlensäure gelöst und in anderthalb kohlen-saures Natron verwandelt; in den übrigen Eigenschaften stimmt es mit dem doppelt kohlen-sauren Kali überein. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{NaO} + 2 \text{CO} + \text{HO}$ ausgedrückt.

Prüfung. Das doppelt kohlen-saure Natron muß die angeführten Eigenschaften besitzen, ganz farb- und geruchlos sein, und darf weder leicht an der Luft verwittern, noch löslicher als in 13 Th. kaltem Wasser sein; löst es sich leichter in Wasser und reagirt die Lösung alkalisch, so enthält es anderthalb oder einfach kohlen-saures Natron. 100 Gewichtstheile desselben müssen beim Glühen 63,2 Gew. Th. einfach kohlen-saures Natron hinterlassen und 26,1 Gew. Th. Kohlensäure und 10,7 Gew. Th. Wasser entwickeln. Seine wässerige Lösung darf Quecksilberchloridlösung nicht gelb oder braunroth, sondern muß sie weiß niederschlagen und darf in den Auflösungen der Magnesiakalze gar keinen Niederschlag hervorbringen, die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung auch nicht durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium verändert werden.

Anwendung. Das doppelt kohlen-saure Natron wird als ein

beruhigendes, reizminderndes, krampfstillendes, auflösendes, die Verbauung beförderndes und steinlösendes Mittel innerlich in Pulvern, Pillen, Trochiscen und Auflösungen bei Digestionsstörungen und freier Säure oder acider Galle in den ersten Wegen, gegen übermäßiges Erbrechen, Cholera, Magenruhr, anomale Sicht, Skrophulosis, veraltete Drüsenverhärtungen, Gallensteine, Harnbrennen in der Harnröhre, hartnäckige Wechselfieber, Hautausschläge und Kropfgeschwulst angewendet; ferner dient es zur Bereitung der Brausepulver und schäumender Getränke, wie des Sodawassers (s. S. 139 d. B.), des Döbereiner'schen Champagnerpulvers (aus 60 Gran doppelt kohlensaurem Natron mit 1 Aequiv. Weinstein säure und 1 bis 2 Loth Zucker auf eine Flasche leichten Forster- oder Moselwein) und zur Darstellung verschiedener Mineralwässer benutzt, zu welchem Zweck es jetzt in Fabriken sehr rein und billig angefertigt wird; der Codex hamb. hat auch nur das doppelt kohlensaure Natron als ein aus Fabriken zu beziehendes Präparat aufgeführt.

Natrum sesquicarbonicum, Aderthhalb-kohlensaures Natron.

Dieses Salz bildet sich beim Kochen der wässrigen Lösung des doppelt kohlensauren Natrons, läßt sich aber nicht durch Verdampfen krystallisirt erhalten; es findet sich fertig gebildet an den Natronseen Ungarns und Afrikas und führt die Bezeichnungen Natron, Trona und Urao; es fatescirt nicht an der Luft, steht in Beziehung auf Löslichkeit zwischen dem einfach- und doppelt kohlensauren Natron und ist nach der Formel $2 \text{NaO} + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{HO}$ zusammengesetzt.

Natrum aceticum.

Acetas natrius s. Sodae, Alkali minerale acetatum, Sal Sodae acetatum, Sal acelosum minerale, Terra foliata Tartari crystallisata s. crystallisabilis. Effigsaures Natron, Natronacetat, effigsaures Mineralalkali, krystallisirbare Weinsteinblättererde. Pharm. bavar., Hass. boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex hamb.

Darstellung. Dieses schon Bacon im Anfang des vorigen Jahrhunderts bekannt gewesene Salz scheint zuerst 1767 von Friedr. Mayer durch direkte Verbindung von destillirtem Essig und kohlensaurem Natron dargestellt worden zu sein, ein Verfahren, welches sich im Ganzen als das zweckmäßigste bewiesen hat und im Wesentlichen von allen oben genannten Pharmakopöen aufgenommen worden ist. Man löst 1 Th. kohlensaures Natron in 2 Th. kochendem Wasser auf und setzt zu der Auflösung so lange verdünnte Essigsäure oder (wie nach der Pharm. boruss. und hannov. und dem Codex hamb.) destillirten Essig hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit vollkommen neutral ist; diese wird dann in einer Porcellanschale bei gelindem Feuer — am besten im Wasser- oder Dampfbad — so weit eingedampft, bis ein auf einen kalten Stein oder eine kalte Platte gebrachter Tropfen Krystalle fallen läßt, worauf die Salzlauge heiß durch einen mit Wasser genähten Filter geseiht und das Filtrat in einer Porcellanschale der langsamen Abkühlung überlassen wird, wobei die Krystallisation dadurch befördert werden kann, daß man einen geringen Ueberschuß von kohlensaurem Natron (nach der Pharm. Hass. und slesv. hols. $\frac{1}{30}$ des angewandten) giebt. — Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird so oft langsam verdunstet und der Abkühlung überlassen, als noch Krystalle entstehen; wird sie aber farbig, was jedoch nur bei Anwendung von

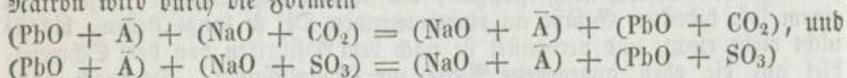
destillirtem Essig durch Verharzung des in denselben enthaltenen Albehydes erfolgt, so muß die Salzlösung zuvor durch Digestion mit frisch geglühten und gröblich gepulverten Holzkohlen entfärbt werden. Sämmtliche Krystalle bringt man auf einen Trichter zur Abtröpfelung und weiteren Abspülung mit wenig Wasser und hebt sie nach dem Trocknen in einem gut verschlossenen Glase auf.

Trotz der Zweckmäßigkeit und leichten Ausführbarkeit dieser Methode sind noch andere Vorschläge zur Bereitung des essigsauren Natrons gemacht worden. So schlug Schiller im Jahr 1787 vor, es durch doppelte Wahlverwandtschaft aus essigsaurem Kali und schwefelsaurem Natron und Dörfurth 1793, es aus essigsaurem Bleioryd und kohlen-saurem oder schwefelsaurem Natron darzustellen. Letztere Methode wurde auch von Bucholz aufgenommen, aber bereits von diesem vorsichtigen Chemiker darauf aufmerksam gemacht, daß sie nur von kundigen, geübten und gewissenhaften Arbeitern ausgeführt werden dürfe. Man löst 19 Gew. Th. krystallisirten Bleizucker in der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge Wasser auf und setzt zu der heißen Flüssigkeit eine ebenfalls heiße Auflösung von $14\frac{1}{3}$ Gew. Th. krystallisirtem kohlen-saurem oder $16\frac{1}{3}$ Gew. Th. krystallisirtem schwefelsaurem Natron in der doppelten Gewichtsmenge Wasser, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen, wäscht ihn nach dem Abgießen der hellen Flüssigkeit einige Male mit kochendem Wasser aus, behandelt die filtrirte Flüssigkeit, die nach Wackenroder zu diesem Zweck durch kohlen-saures Natron etwas alkalisch gemacht wird, so lange mit Schwefelwasserstoffgas, bis sie damit gesättigt ist, läßt sie in einem lose bedeckten Gefäße an einem warmen Ort so lange stehen, bis sie nicht mehr riecht, und verdunstet sie nach dem Abfiltriren von dem Schwefelblei auf die oben angegebene Weise zur Krystallisation. Da durch das schwefelsaure Natron nicht alles Blei aus dem Bleizucker gefällt wird und deshalb die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden muß, wobei sich aber durch die Einwirkung desselben auf das essigsaure Natron etwas unterschwefeligsaures Natron bildet, welches sich beim Krystallisiren der Salzlauge dem essigsauren Natron beimengt, so giebt Wackenroder, wie bereits früher schon Trommsdorff, der Methode der Zerlegung des essigsauren Bleiorydes durch kohlen-saures Natron den Vorzug, indem man hierbei einen geringen Ueberschuß des letzteren sogleich geben und so die Zerlegung des Bleisalzes vollständig ausführen kann. Uebrigens ist auch die Zerlegung des Bleisalzes behufs der Darstellung des essigsauren Natrons nicht vorthellhaft, indem das gebildete schwefelsaure Bleioryd fast gar nicht und das kohlen-saure Bleioryd nur zu wenigen Zwecken benutzt werden kann.

Das essigsaure Natron wird auch im Großen unter dem Namen Rothsalz (wegen der Benutzung desselben zur Bereitung der Rothbeize) verfertigt und dabei auf folgende Weise verfahren. Rother Holzessig wird rectificirt und das Destillat anfangs mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch vollkommen neutralisirt und die Flüssigkeit nach der Concentration noch heiß mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht (welcher ein Doppelsalz aus gleichen Aequivalenten schwefelsauren Kalk und schwefelsauren Natron ist, weshalb auf 1 Aequiv. Kalk 2 Aequiv. Glaubersalz genommen werden müssen); das gebildete und in der Auflösung befindliche essigsaure Natron wird nach dem Erkalten mit etwas kohlen-saurem Natron vermischt, um den Rest des aufgelösten Kalkes zu entfernen, und die filtrirte Flüssigkeit in einem kupfernen oder bleiernen Kessel bis auf ein spec. Gewicht von 1,356 verdunstet, worauf man sie nach dem Klären in Gefäßen von Thon oder Eisenblech krystallisiren läßt und die

Mutterlauge so oft verdunstet, als sie noch Krystalle giebt. Die sämmtliche Krystallisation wird dann in einem eisernen Kessel so lange geschmolzen, als noch das Entweichen von brenzlichem Del bemerklich ist, nach dem Verschwinden des Rauches und Geruches die zurückbleibende schwarze kohlige Masse mit kaltem Wasser ausgezogen und die klare Lauge zur Krystallisation verdunstet. Das so gewonnene essigsaure Natron, welches auch zur Darstellung des im Handel vorkommenden concentrirten Essigs dient, wird, wenn es zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken benutzt werden soll, nochmals geschmolzen, die wässerige Auflösung mit essigsaurem Baryt (zur Entfernung des noch vorhandenen schwefelsauren Natrons) so lange in kleinen Portionen versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und das Filtrat auf die oben angegebene Weise zur Krystallisation befördert.

Erklärung. Die Bildung des essigsauren Natrons aus kohlensaurem Natron durch Essigsäure ist ganz der des essigsauren Kali analog. — Kommen schwefelsaures Natron und essigsaures Kali in einer concentrirten wässerigen Lösung mit einander in Berührung, so tauschen sie wegen der größeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Kali, ihre Bestandtheile aus und das gebildete schwefelsaure Kali scheidet sich theils sogleich, theils später beim Concentriren der Flüssigkeit, wegen seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ab, während das essigsaure Natron erst zuletzt krystallisirt, aber durch wiederholtes Lösen und Verdunsten gereinigt werden muß. — Die Bildung des essigsauren Natrons aus Bleizucker und kohlensaurem und schwefelsaurem Natron wird durch die Formeln



versinnlicht.

Eigenschaften. Das essigsaure Natron krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten und Ecken, gewöhnlich aber in undeutlich ausgebildeten, langen, gestreiften Säulen und Spießeln mit 40% Krystallwasser, welches es an trockner Luft langsam entläßt; es hat einen scharfen, nicht unangenehm salzigen Geschmack, ist in 2,8 bis 2,9 Th. kaltem Wasser, auch in Weingeist löslich (weßhalb es auch durch diesen von den darin unlöslichen Salzen, wie kohlensaures oder schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Kali gereinigt werden kann), schmilzt bei Erwärmung zuerst in dem Krystallwasser unter starkem Aufblähen, wird in höherer Temperatur flüssig, verträgt eine schwache Glühhitze ohne Zersetzung, erstarrt beim Erkalten zu einer nach allen Richtungen mit lebhaftem Geräusch zerspringenden Masse, wird bei starker Glühhitze wie das essigsaure Kali zersetzt und entwickelt bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure essigsaure Dämpfe. Es ist nach der Formel $NaO + \bar{A} + 6HO$ zusammengesetzt.

Prüfung und Anwendung. Das essigsaure Natron muß die angeführten Eigenschaften haben und vollkommen neutral sein; es darf nicht an der Luft zerfließen, und weder durch Weinstein säure noch Platinchlorid gefällt werden; sonst wird es wie das Kalisalz und auf unterschwefeligen Natron mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft, welches bei Gegenwart derselben einen weißen, schnell schwarz werdenden Niederschlag verursacht. Brenzliche Theile erkennt man am Geruch und Geschmack. Es wirkt wie das Kalisalz und wird wie dieses innerlich und, da es nicht zerfließlich ist, auch in Pulvern gegeben.

Natrum benzoicum, chinicum, citricum, malicum, meconicum, oxalicum,

pecticum, succinicum, tartaricum (dient bei der Bereitung des Chlorsauren Natrons; vergl. das.), pyrotartaricum, uvicum, tannicum und gallicum, Benzoesaures, Chinasaures, Citronensaures, Mekonsaures, Dralsaures, Pektischsaures, Bernsteinsaures, Weinstein-saures, Traubensaures, Gerbsaures und Gallussaures Na-tron, sind nicht officinell, auch zum Theil noch nicht untersucht.

Natrum elainico-margarinicum.

Sapo natrinus s. Sodae amygdalinus s. oleaceus s. medicatus; Elain- und margarinsaures Natron, Natronseife, Delseife, medi-cinische Seife. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Allgemeines. Bei der Einwirkung ägender Alkalien auf die vege-tabilischen und thierischen Fettarten entstehen bei längerer Digestion, noch schneller aber beim Kochen, eigenthümliche Verbindungen, die im Allgemeinen Seife, Sapo, genannt (vergl. unter Erklärung) und seit langen Zeiten als Reinigungsmittel benutzt werden. Die Bereitung der Seife, die sog. Saponifikation oder der Seifenbildungsproceß, scheint schon einige Jahrhunderte vor Christi Geburt den Hebräern und wahrscheinlich auch anderen morgenländischen Völkern bekannt gewesen zu sein, mit Sicher-heit erwähnt ihrer aber erst Plinius als eine Erfindung der Gallier, welche sie aus Talg und mit Kalk geschärfter Aschenlauge und wahrscheinlich auf die noch im nördlichen Europa gebräuchliche Weise darstellten (Sapo und *σαπον* werden selbst von einigen Sprachforschern von dem alten deut-schen Worte Sepe abgeleitet). Die Bereitung der Seife aus Olivenöl und Natron ist wahrscheinlich eine spätere Erfindung, wird aber schon seit vielen Jahrhunderten zu Marseille, Venedig und Alifante im Großen ausgeübt; von Tachen wurde bereits im Jahr 1660 das hierbei gebräuchliche Verfahren sehr deutlich beschrieben. Die im Jahr 1741 von Geoffroy gemachte Entdeckung, daß die flüssigen und weichen Fettarten mit dem Kali nur schmierige oder weiche, mit dem Natron aber stets harte Seifen bilden, erklärte die Function des Kochsalzes, welches der Kaliseife zugesetzt werden muß, wenn dieselbe hart werden soll, indem sie lehrte, daß bei dem sog. Ausfalzen des Seifenleims (der Kaliseife) das Natron mit der fetten Substanz in Verbindung und das Kali an die Salzsäure tritt oder, in neuerer Sprache, daß das Natrium das Kochsalz auf Kosten des Kalis oxydirt und das Kalium von dem vom Kochsalz abgeschiedenen Chlor gebunden wird. Der Proceß der Seifenbildung wurde zuerst von Berthollet, später aber und mit der größten Gründlichkeit von Chevreul erklärt, indem Letzterer darthat, daß sich dabei die Fette nicht als solche mit den Alkalien verbinden, sondern sie in zwei nähere Bestand-theile, in Fettsäure (Elain-, Margarin- und Stearinsäure; vergl. S. 504) und Delsüß (vergl. Glycerin S. 1130) geschieden werden, von denen sich die erstern mit dem Alkali zu einer salzartigen Verbindung vereinigen, letzteres aber abgeschieden werde. Hiermit fand auch die längst beobachtete That-sache, daß das aus einer Seife mittels einer Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften besitzt, als vor der Verseifung, z. B. in Weingeist löslich ist, ihre genügende Erklärung.

Darstellung. Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte medicinische Seife wird aus dem feinsten Olivenöl (Provengeröl) oder Mandelöl ver-fertigt. Man vermischt nach der Pharm. bavar. und austriac. 2 Th. Man-delöl oder, nach der Pharm. Hass., boruss., slesv. hols. und saxon. und dem

Cod. hamb. 2 Th. feinstes und frischestes Provençeröl mit 1 Th. frisch bereiteter Negnatronlauge von 1,33 bis 1,35 spec. Gewicht nach und nach unter beständigem Umrühren mit einem Spatel oder Agitafel von buchenem Holz, reibt das Gemische einige Stunden lang anhaltend, setzt es dann bedeckt an einen mäßig warmen Ort und läßt es unter öfterem Umrühren 6 bis 8 Tage oder so lange stehen, bis es als eine völlig weiße, gleichartige Masse und von der Consistenz einer Salbe erscheint, worauf man die verdickte, aus Delseife bestehende Masse in einen, am Boden durchlöcherten und mit weißem Fließpapier ausgelegten Kasten ausgießt, bedeckt an einem luftigen Orte trocknen läßt, dann in längliche Tafeln zerschneidet und nach dem vollkommenen Trocknen in verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Bei Befolgung dieser von Geoffroy angegebenen Vorschrift wird zwar, wenn die Natronlauge hinreichend stark und vollkommen frei von Kohlensäure war, das Del vollkommen in Seife verwandelt, diese ist aber nicht rein, indem sie außer etwas freiem Natron auch das aus dem Del abgeschiedene Glycerin mechanisch beigemischt enthält. Bereits Bucholz gab ein Verfahren an, diese Verunreinigungen zu entfernen, indem man 4 Th. der trocknen und zerschabten Seife in 3 bis 4 Th. siedendem destillirtem Wasser auflösen, der Lösung $\frac{1}{2}$ Th. Kochsalz zusetzen, dann einmal aufwallen lassen, und das Ganze schnell in einen mit Wasser genähten leinenen Beutel oder auf ein genähtes leinenes Tuch gießen soll, wobei die aus dem Wasser der Seifenlösung und dem Kochsalz gebildete Lauge mit dem aufgelösten Glycerin und dem freien Natron abtröpfeln kann; nach dem Abtröpfeln wird die zurückbleibende Seifenmasse durch Auspressen von der noch anhängenden Lauge möglichst befreit und dann mit destillirtem Wasser so lange knetend gewaschen, bis sie anfängt, sich darin aufzulösen, oder bis sie bei wiederholtem Auflösen in ihrem gleichen Gewichte siedendem Wasser mit diesem eine gleichförmige, sich nicht mehr scheidende Mischung bildet, die in gelinder Wärme ausgetrocknet wird. In dem Codex hamb. ist diese Reinigung mit der Abänderung vorgeschrieben, daß man die salbenartige Seifenmasse im Wasserbad flüssig macht, dann mit einer siedenden Auflösung von 1 Th. Kochsalz in 3 Th. Wasser vermischt, nach gehörigem Umrühren das Ganze der Ruhe überläßt, die Unterlauge entfernt und die Seifenmasse in einem mit Leinwand ausgekleideten und durchbohrten hölzernen Kasten trocknet. Dasselbe Verfahren soll nach der Pharm. badens. befolgt werden, die aber die Seifenmasse aus 10 Th. Provençeröl und $5\frac{1}{2}$ Th. Negnatronlauge von 1,34 spec. Gewicht darzustellen vorschreibt. — Nach der Pharm. hannov. soll man die von 12 Unzen kohlen-saurem Natron, 4 Unzen gelöschtem Kalk und 96 Unzen Wasser nach längerem Stehen und Umschütteln abzugießenden 60 Unzen helle und kohlen-säurefreie Negnatronlauge mit 12 Unzen Provençeröl in einem gläsernen Kolben mehrere Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen lassen, dann im Wasserbad 3 Stunden lang erhitzen und endlich eindampfen. — Nach der Pharm. wirt. soll man 3 Pfund feines Provençeröl erst mit 3 Pfund schwacher Kalilauge unter fortwährendem Erhitzen bis zur beinahe vollständigen Verflüchtigung, dann 9 Pfund starke Kalilauge (wie sie von 4 Pfund Pottasche, 2 Pfund Kalk und 24 Pfund Wasser zuerst erhalten wird und die Eigenschaft hat, ein Ei zu tragen) zusetzen und unter gelinder Erhitzung so lange kochen, bis sich der Seifenleim gebildet hat, worauf man einige Unzen oder die zur Verseifung der Kaliseife erforderliche Menge Kochsalz zusetzt und noch so lange erhitzt, bis sich die Unterlauge von der Seife abgeschieden hat, worauf man diese mittels eines Durchschlages abnimmt, in einem durchlöcherten,

mit einem leinenen Tuch ausgelegten Kasten giebt und nach dem Erkalten in kleine Stücke zum Trocknen zerschneidet. — Dieses letzte Verfahren befolgt man auch im Wesentlichen bei der Darstellung der Talnatronseife, Sapo sebaceus, oder Hausseife, Sapo domesticus, welche gewöhnlich aus festen thierischen Fetten bereitet wird; man bereitet die dazu nöthige Kallauge, Seifensiederlauge oder Meisterlauge, entweder durch Ausziehen eines Gemenges von Holzasche und Kalkhydrat mit Wasser in großen Fässern, Aescher, oder aus Pottasche und Kalk durch Kochen mit Wasser, erhitzt den Talg mit der hellen Lauge, bis sich der Seifenleim gebildet hat, giebt dann die hinreichende Menge Kochsalz zur Zerlegung der Kaliseife, erhitzt noch eine Stunde oder so lange, bis die ausgeschiedene Seifenmasse auf der Oberfläche große, zähe, glänzende Blasen bildet, läßt dann abkühlen und bringt die von der Unterlauge noch warm abgenommene Seife in einen durchlöcherten, mit Leinwand ausgelegten Kasten.

In Fabriken wird jetzt die Talg- und die Delnatronseife unmittelbar durch Kochen der Fette und Oele mit Natronlauge dargestellt. Die aus dem südlichen Europa stammende Delnatronseife, bekannt als Venetianische, Spanische und Marseiller Seife, Sapo venetus, hispanicus et massiliensis, wird immer aus Baumöl verfertigt und die sog. marmorirte Seife, Sapo marmoratus, durch Zusatz von Eisenvitriol gewonnen, indem das in der Natronlauge enthaltene Schwefelnatrium schwarzgraues Schwefel-eisen erzeugt.

Erklärung. Die festen und flüssigen Oele bestehen, wie bereits S. 1130 und S. 504 angeführt worden, aus Stearin, Margarin und Glain oder stearinsäurem, margarinsäurem und elainsäurem Glyceroloryd in veränderlichen Verhältnissen, aber immer ist in dem flüssigsten Del etwas Stearin oder Margarin und in den festesten Talgarten etwas Glain enthalten. Kommen nun diese Gemische mit der hinreichenden Menge in Wasser gelöstem und erhitztem Alkali in Berührung, so werden durch die starke Anziehungskraft desselben zu Säuren sämmtliche in dem Del oder Fett enthaltenen Glycerolorydverbindungen zerlegt; die Fettsäuren verbinden sich mit dem Alkali und das Glyceroloryd nimmt im Moment seines Freiwerdens Wasser auf und löst sich in der wässrigen Flüssigkeit, während das fettsäure Alkali in einer alkalischen oder salzhaltigen Flüssigkeit unlöslich ist. Kommt Kaliseife mit Kochsalz und Wasser in Berührung, so findet der bereits oben angegebene Austausch zwischen dem Kali der Seife und dem Natrium des Kochsalzes statt und es bildet sich Chlorkalium, welches in Wasser gelöst die Unterlauge darstellt.

Eigenschaften. Die reine medicinische oder Delnatronseife stellt eine weiße, feste, im frischen Zustand knetbare Masse dar, die aber allmählig an trockner Luft ihr gebundenes Wasser entläßt und zu einer durchscheinenden, hornartigen, spröden und pulverisirbaren Masse eintrocknet; sie hat einen eigenthümlichen schwachen, weder unangenehmen noch lieblichen Geruch und einen gelinde alkalischen, mandelartigen Geschmack, und löst sich in reinem Wasser und Weingeist ohne Rückstand. Sie besteht aus elain- und margarinsäurem Natron (6 bis 10% Natron mit 50 bis 70% Elainsäure und Margarinsäure) und 20 bis 30% Wasser. — Die Talnatronseife (vorzüglich aus margarin- und stearinsäurem Natron mit Wasser bestehend) ist der Delnatronseife ähnlich, aber härter, und unterscheidet sich von derselben noch dadurch, daß ihre gesättigte weingeistige Lösung beim Erkalten zu einer durchscheinenden, gallertartigen Masse erstarrt, die durchs Trocknen hornartig und fast durchsichtig wird (Transparentseife). Die wässrigen Lösungen

beider Seifen zerfallen bei sehr großer Verdünnung mit Wasser in basisches elain- und margarinsaures oder margarin- und stearinsaures Natron, welches sich in Wasser löst, und in saures elain- und margarinsaures oder margarin- und stearinsaures Natron, welche sich nach und nach als seidenartig glänzende Materien ausscheiden. Beide Seifen werden von allen Säuren und säuerlichen Salzen und selbst von der in Wasser gelösten Kohlensäure (nicht von der atmosphärischen Kohlensäure) zerlegt und von allen neutralen Kalis- und Natronsalzen aus ihren Lösungen in Wasser unverändert abgeschieden; die doppelt kohlensauren Alkalien entziehen ihnen einen Theil des Alkalis, und die Salze der alkalischen und reinen Erden und der Erzmethyloryde geben mit ihnen durch doppelte Verwandtschaft unlösliche fettsaure Salze (und die entsprechenden Kalis- oder Natronsalze), worauf die Eigenschaft der Seife beruht, mit harten Brunnen- oder Mineralwässern, welche Kalk- und Magnesiumsalze enthalten, keine klare Lösung, sondern eine trübe Flüssigkeit und einen flockigen Niederschlag zu bilden.

Prüfung. Die medicinische Seife muß die angeführten Eigenschaften besitzen und darf nur dann und immer nur schwach alkalisch reagiren, wenn sie ohne Weiteres eingetrocknet worden ist; die Gegenwart von freiem Natron erkennt man nach *Planche* am besten durch Zusammenreiben mit präparirtem Quecksilberchlorür an der entstehenden, mehr oder minder aschgrauen Farbe des Gemenges, während alkalifreie Seife weiß bleibt. Sie darf ferner nicht fettig sein und auf Papier keine Flecken geben, muß sich vollständig in schwachem Weingeist lösen und darf in der wässrigen Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff verändert werden.

Anwendung. Die medicinische Seife wird namentlich in Pulvern und pulveraufnehmenden Formen als ein lösendes, harntreibendes, stein- auslösendes, erschlaffendes und einhüllendes Mittel bei Unterleibsverstopfungen, Anschwellungen, Störungen, Verstopfung und Verhärtung der Leber, Milz und Mesenterialdrüsen, bei torpiden Pfortaderstörungen und daraus entstehenden Gelb- und Wassersüchten, bei stockenden Hämorrhoiden, gegen Sicht und chronische Rheumatismen, bei Steinkrankheit, Säure in den ersten Wegen und bei Vergiftungen mit starken Mineralsäuren angewendet. Außerlich benützt man die Seife (nur die venetianische, Marceller und Hausseife) zu Bädern, Waschungen, Umschlägen, Einimenten, Einreibungen, Salben und Pflastern.

Die Seife macht einen Bestandtheil sehr verschiedener Heilmittel aus, von denen außer den in den Tabellen aufgeführten hier noch folgende zu erwähnen sind.

1. *Sapo aromaticus pro Balneis*, Aromatische Seife zu Bädern, wird nach der Pharm. boruss. aus 4 Unzen spanischer Seife, 2 Unzen Stärkmehl, 1 Unze florentinischer Weilchenwurzel, jedes fein pulverisirt, 7 Tropfen peruvianischem Balsam und Bergamottöl, Citronenöl und Lavendelöl, von jedem 1 Skrupel, zusammengesetzt und innigst vermischt.

2. *Sapo cosmeticus*, Schönheitseife, wird nach der Pharm. boruss. aus 3 Unzen weißer spanischer Seife und 1 Unze gepulverter Florentiner Weilchenwurzel zusammengesetzt und mit $\frac{1}{2}$ Drachme Lavendelöl, 1 Skrupel Bergamottöl und der nöthigen Menge Rosenwasser vermischt, so daß eine Kugel gebildet werden kann. — Nach einer andern Vorschrift nimmt man gleiche Theile weiße spanische Seife, Stärkmehl und geschälte bittere Mandeln, welche mit Pomeranzenblüthenwasser zu einer breiartigen Masse zusammen gerieben und diese hierauf mit der geschabten Seife und dem Stärkmehl innigst vermengt wird, so daß eine gleichförmige, knet- und

billbare Masse entsteht, welche man zu kleinen Tafeln formt und zwischen feingepulverter Weichenwurzel trocknet.

3. Sapo amygdalinus, Mandelseife, wird entweder aus gleichen Theilen geschabter Delfeife und Talgseife, welche man in der Wärme mit dem gleichen Gewicht einer rahmartigen, aus bitteren Mandeln und Rosenwasser bereiteten Mandelmilch auflöst, zusammengesetzt und die schäumige, dicke Masse in Papierkapseln ausgegossen getrocknet, oder man übergießt 6 Pfund geschabte Hausseife mit 3 Maß heißem Wasser und 2 Maß heißer Kuhmilch, läßt das Ganze an einem mäßig warmen Orte so lange stehen, bis eine gleichförmige Masse gebildet worden ist, und vermischt diese nach dem Schmelzen in gelinder Wärme und unter fleißigem Umrühren mit 8 Unzen Bittermandelmilch (aus 4 Unzen bereitet), 1 Unze Bergamottöl, $\frac{1}{2}$ Unze Nelkenöl, 2 Drachmen Citronenöl, $\frac{1}{2}$ Unze Lavendelöl und 1 Unze Moschusinktur, worauf man sie in Papierkapseln zum Trocknen ausgießt.

4. Sapo odoratus, wohlriechende Seife, kann man durch Lösen von 1 Unze weißer Hausseife und 4 Skrupel Perubalsam in 3 Unzen Weingeist in der Wärme, Filtriren und Zusatz einiger Tropfen Rosenöl und Pomeranzenblüthenöl darstellen.

5. Sapo jalapinus, Jalapenseife, wird auf die Weise bereitet, daß man 2 Unzen Jalapenharz und 2 Unzen geschabte medicinische Seife in 8 Unzen (Pharm. bavar.) oder der hinreichenden Menge (Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und Codex hamburg.) Weingeist auflöst und die helle Auflösung im Wasserbad bis zur steifen Extractconsistenz oder (nach der Pharm. boruss. und dem Codex hamburg.) bis zu $4\frac{1}{2}$ Unzen Rückstand unter fleißigem Umrühren verdunstet. Sie bildet eine graubraune, etwas widrig, nach Jalapenharz und seifenartig riechende und schmeckende Masse, welche mit Weingeist eine klare, mit Wasser eine schäumige opalisirende Auflösung giebt.

Sapo stibiatus.

Sapo Hydrosulphureti Stibii, Sulphur auratum saponatum, Sapo antimoniales s. Antimonii, Spießglanzseife. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und Codex hamburg.

Darstellung. Diese zuerst von Joh. Christ. Jacobi in Weimar 1757, später von Wiegler, Klaproth und Hermbstädt in anderen Verhältnissen dargestellte Seife wird noch jetzt auf verschiedene Weise bereitet.

Pharm. wirt. In der aus 6 Unzen Pottasche, 10 Unzen gebranntem Kalk und 36 Unzen Wasser erhaltenen und bis zur Hälfte verdunsteten Aetzlauge soll man 2 Unzen fein präparirtes Schwefelantimon und 1 Unze Schwefel durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen bei gelindem Feuer auflösen und das Filtrat mit 6 Unzen geschabter spanischer Seife vermischt zur Seifenconsistenz verdunsten.

Pharm. bavar., Hass., boruss., hannov., saxon. und Codex hamb. 1 Unze Goldschwefel wird in der hinreichenden Menge oder (nach der Pharm. bavar., Hass. und Codex hamb.) in 3 Unzen Aetzkalilauge gelöst, dann 3 Unzen destillirtes Wasser und 6 Unzen gepulverte oder trockne geschabte Seife zugefetzt und das Ganze im Wasserbad bis zur krümeligen Billenconsistenz verdunstet. Wird der Rückstand roth, so soll man etwas Kalilauge zusehen, bis er eine weißgraue Farbe angenommen hat (was jedoch die Pharm. bavar. und Hass. unbeachtet

lassen). Der trockne Rückstand muß noch warm in vollkommen trockne Gläser gebracht und wohl verschlossen aufbewahrt werden.

Pharm. slesv. hols. 2 Unzen vorsichtig getrocknetes Schwefelantimonnatrium werden in 10 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, dann mit 6 Unzen medicinischer Seife innigst vermischt und in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet.

Eigenschaften. Die Spiehglangseife stellt eine weißgraue Masse von seifenartigem, schwefeligem und scharf alkalischem Geschmack dar und ist in Wasser und Weingeist vollkommen löslich; sie zersetzt sich ungemein leicht durch die Einwirkung der Luft, indem sie unter Rothfärbung Goldschwefel abscheidet, und sollte deshalb immer ex tempore und am zweckmäßigsten nach Vorschrift der Pharm. slesv. hols. bereitet werden. Ihre Auflösung in wässrigem Weingeist, bekannt unter den Bezeichnungen: Liquor Saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum, Tinctura Saponis Antimonii, Tinctura Antimonii saponata s. Jacobi s. Hermbstaedtii, flüssige Spiehglangseife, flüssiger Goldschwefel, Jacobi's oder Hermbstaedt's Spiehglangzinktur, ist ebenfalls officinell und wird nach der Pharm. Hass., slesv. hols. und hannov. durch Lösen von 2 Th. Spiehglangseife in 3 Th. geistiger Kalitinktur und 3 Th. Zimmetwasser und Filtriren, nach der Pharm. boruss. und dem Codex hamb. aber auf die Weise bereitet, daß man 1 Unze Goldschwefel in 3 Unzen oder (nach ersterer) in der hinreichenden Menge Nektalilauge löst, dann 3 Unzen geschabte medicinische Seife, 6 Unzen höchstrectificirten Weingeist und 6 Unzen destillirtes Wasser zusetzt und unter öfterem Umschütteln in gelinder Wärme auflöst, durch weißes Papier filtrirt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Sie ist von klarer, braungelber Farbe, von 1,10 bis 1,11 spec. Gewicht und muß, wie die wässrige Lösung der Spiehglangseife, bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln und Goldschwefel fallen lassen.

Anwendung. Beide Präparate werden (jetzt jedoch nur noch selten, da sie zu leicht zersezbar sind) als auflösende, schweiß- und harntreibende, niemals Brechen und Durchfall erregende und dadurch vor dem Kermes und Goldschwefel ausgezeichnete Mittel bei Leberobstruktionen, torpiden Pfortaderstokungen, zähen Schleimsammlungen im Unterleib und anderen krankhaften Zurückhaltungen, dadurch bedingten Gelb- und Wassersuchten, tief eingewurzelten Hämorrhoidalleiden und veralteten Sichtsformen angewendet und sind in neuerer Zeit gegen hartnäckigen Flechtenausschlag empfohlen worden.

Natrum formicicum, lacticum, hippuricum und uricum, Ameisensäures, milchsaures, hippursäures und harnsaures Natron, haben kein pharmaceutisch-medicinisches Interesse; ersteres dient mitunter zur Darstellung der concentrirten Ameisensäure.

C. Kalksalze.

Calcaria nitrica, Nitras calcicus s. Calcariae, Nitrum calcareum; Salpetersaurer Kalk, Kalknitrat, Kalksalpeter.

Allgemeines. Der salpetersaure Kalk findet sich als Auswitterung auf der Oberfläche der Erde, besonders in heißen Ländern, in Höhlungen, auf Mauern, Salpeterplantagen (Mauersalpeter oder Kehrsalpeter) und in einigen Quellwässern und wird künstlich durch Zerlegung des kohlen-sauren Kalks mit Salpetersäure erzeugt. Er krystallisirt etwas schwierig

und nur aus concentrirten Lösungen in langen, regelmäßig sechsseitigen Säulen, welche an der Luft schnell wieder zerfließen, unangenehm, scharf salzig und bitter schmecken und in Wasser und Weingeist löslich sind, entwickelt in der Hitze Sauerstoff und salpetrige Säure, hinterläßt dabei eine Substanz, die durch Bestrahlung phosphorescirt (Balduin'scher Phosphor), und verpufft schwach beim Erhitzen mit brennbaren Körpern. Er dient zur Bereitung des Salpeters im Großen (s. S. 1136 ff.) und kann zur Bereitung des salpetersauren Eisenoryduls benutzt werden.

Calcaria sulphurica.

Sulphas Calcariae s. calcicus, Schwefelsaurer Kalk, Kalksulphat. Pharm. wirt., russ. und slesv. hols.

Vorkommen. Der schwefelsaure Kalk findet sich sehr häufig in der Natur, theils wasserfrei als Anhydrit, theils mit Wasser verbunden als Gyps oder Selenit, Gypsum, Selenites, als Marienglas, Fraueneis, Glacies Mariae, Lapis specularis, und als Alabastrer, Alabastrum, theils auch in vielen Quellwässern aufgelöst; auch wird er bei vielen technisch-chemischen Processen, z. B. bei der Bereitung der Weinsteinensäure aus weinsteinsaurem Kalk durch Schwefelsäure, des essigsauren Natrons aus essigsaurem Kalk durch Glaubersalz u. s. w. als Nebenprodukt gewonnen. Obgleich er seit den ältesten Zeiten bekannt ist, so wurden seine Bestandtheile doch erst im vorigen Jahrhundert durch Duclou, Marggraf, Pott, Macquer und Bergman erkannt.

Eigenschaften. Der natürlich vorkommende wasserfreie, schwefelsaure Kalk bildet meistens farblose, durchsichtige, gerade rechteckige Säulen und deren Abänderungen von 2,8 spec. Gewicht, der wasserhaltende aber entweder farblose, durchsichtige Krystalle, deren Kernform die schiefe rechteckige Säule ist, gewöhnlich geschobene vierseitige Tafeln, ungleich sechsseitige Säulen und deren Abänderungen (Marienglas), die sich in sehr dünne Blättchen spalten lassen, oder dichte oder derbe oder faserige, oft körnige Massen (gewöhnlicher Gyps und Alabastrer) von 2,2 bis 2,4 spec. Gewicht, welche weiß, aber nur durchscheinend sind. Der künstliche schwefelsaure Kalk stellt ein weißes Pulver dar oder ist in feinen Nadeln krystallisirt. Er entläßt die Hälfte seines Wassers bei 100° im luftleeren Raum, die andere Hälfte bei 140° und zerfällt zu einem weißen, zarten Pulver, gebrannter Gyps, Gypsum ustum, welcher feuerbeständig und sehr schwer schmelzbar ist und, wenn er nicht zu stark erhitzt worden, beim Anreiben mit Wasser zu einem Brei in kurzer Zeit und ohne merkbare Wärmeentwicklung zu einer festen, zusammenhängenden Masse erstarrt, eine Eigenschaft des Gypses, welche ihn zur Darstellung von Gypsmedaillen, Gypsbüsten, künstlichem Marmor u. s. w. tauglich machen, die aber durch zu starkes Glühen verloren geht; auch der wasserhaltige gepulverte Gyps erhärtet, wenn er mit Auflösungen von Salzen befeuchtet wird, welche ihn die Hälfte seines Wassers, das sog. Halhydratwasser, entziehen und sich mit ihm zu einem Doppelsalz verbinden. Der Gyps hat einen schwachen, erdigen Geschmack und löst sich nur schwierig in Wasser, nach Berzelius in ohngefähr 460 Th. kaltem und eben so viel heißem Wasser; nach Poggiale lösen 1000 Th. Wasser bei - 15° 2,05, bei - 10° 2,19, bei - 5° 2,33, bei 0° 2,41, bei + 5° 2,49, bei 9° 2,54, bei 14° 2,52, bei 25° 2,51, bei 40° 2,48, bei 50° 2,44, bei 60° 2,39, bei 70° 2,31 und bei 80° 2,17 Th. wasserfreien Gyps auf. Beim Glühen mit Kohle wird er vollkommen desoxydirt und in Schwefelcalcium verwandelt.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Gypses wird durch die Formel $\text{CaO} + \text{SO}_3$, die des wasserhaltigen durch die Formel $\text{CaO} + \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ ausgedrückt.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk wird als Fasergyps, Alabaſter und Marienglas zuweilen noch in der Thierarzneykunde verwendet. In den pharmaceutischen und chemischen Laboratorien benützt man ihn zur Darstellung des Schwefelcalciums, zur Verwandlung des rohen kohlenſauren Ammoniafs in ſchwefelſaures Ammoniak u. ſ. w. und techniſch als Malerfarbe (Wienerweiß), zum Abmodelliren anatomischer und anderer Figuren, zu Stuccaturarbeiten u. ſ. w.

Calcaria subphosphorica.

Subphosphas Calcariae s. calcicus, Baſiſch phosphorſaurer Kalk.
Allgemeines. Der phosphorſaure Kalk wurde 1769 von Scheele in den thieriſchen Knochen entdeckt; er macht den Hauptbeſtandtheil derſelben aus und findet ſich im Mineralreich als Phosphorit und Apatit vor. Nach Berzelius verbindet ſich die Phosphorſäure in verſchiedenen Verhältniſſen mit der Kalkerde, nämlich als $2 \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$, als $8 \text{CaO} + 3 \text{P}_2\text{O}_5$ (Knochenerde und Phosphorit), als $3 \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$, als $4 \text{CaO} + 3 \text{P}_2\text{O}_5$ (ſaurer phosphorſaurer Kalk) und als $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ (Knochenphosphorſäure), von welchen Verbindungen nur die Knochenerde oder Knochenaſche, Ossa usta alba, Cinis ossium, auch bekannt als weißgebranntes Hirschhorn oder Elfenbein, Cornu Cervi s. Ebur ustum album officinell und in der Pharm. badens. aufgenommen worden, eine zweite aber, die Knochenphosphorſäure, pharmaceutiſch deßhalb von Intereſſe iſt, weil ſie aus der Knochenaſche bereitet wird und zur Darstellung der Phosphorſäure und des Phosphors dient (ſ. S. 32 und 180 d. B.). Man ſtellt die Knochenaſche meiſt im Großen dar, indem man die für andere Zwecke verkohlten Knochen ſo lange zwiſchen Kohlen glüht, biß ſie im Innern vollkommen weiß ſind. Sie bildet dann weiße, klingende, leicht pulveriſirbare Stücke von der Form der Knochen, woraus man ſie erhielt, iſt feuerbeſtändig und ſehr ſchwer ſchmelzbar, hat keinen Geſchmack und löſt ſich nicht in Waſſer, wohl aber in Salpeterſäure und Salzſäure, woraus die aufgelöſte Subſtanz durch Ammoniak faſt ganz unverändert wieder niedergeſchlagen wird. Sie enthält neben baſiſch phosphorſaurem Kalk (in Ochſenknochen 90,7%) 2 biß 4% kohlenſauren Kalk, $\frac{1}{2}$ biß 1% Magnesia und Spuren von Fluorcalcium, auch Kochſalz, kohlenſaures und phosphorſaures Natron und Schwefelnatrium, wovon ſie durch Behandlung mit ſchwach angeſäuertem Waſſer befreit werden können. Man benützt die weißgebrannten Knochen, wie bereits erwähnt, zur Darstellung der Phosphorſäure und des Phosphors und, als Cornu Cervi ustum praeparatum, mitunter noch innerlich als Heilmittel und zu Zahnpulvern.

Calcaria phosphorico-stibiata, Phosphas Calcariae stibiatus, Oxydum Antimonii cum Phosphate Calcariae et Stibii compositus, Pulvis antimonialis Jamesii s. Jacobi. Jamespulver, Jacobspulver, wird nach dem Codex hamburg. aus 2 Th. fein geraſpelttem Hirschhorn und 1 Th. zerriebnem Schwefelantimon (nach der Pharm. univ. aus gleichen Theilen), Brennen des Gemenges in einem eiſernen Tiegel, biß es grau geworden iſt, und nach und nach geſteigertes, 2 Stunden andauerndes heftiges Glühen in einem gut bedeckten heſſiſchen Tiegel dargeſtellt und nach dem Erkalten zu einem höchſt feinen Pulver zerrieben.

Calcaria hypochlorosa.

Hypochloris Calcariae s. calcicus (fälschlich: Calcaria chlorosa s. chlorinica, Chloris s. Chloras s. Hypochloras Calcariae s. calcicus, Calcaria chlorata s. oxymuriatica, Chloratum s. Chloruretum Calcariae s. Oxydi Calcii, Oxylururetum Calcii, Oxymurias s. Murias hyperoxygenatum s. oxygenatum Calcis; Chlorkalk, oxydirt oder oxygenirt salzsaurer Kalk, chlorigsaurer Kalk, Englisches oder Tennant'sches Bleichpulver), unterchlorigsaurer Kalk. Pharm. Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte. Ueber die chemische Natur des im Jahr 1798 von Tennant und Macintosh entdeckten Chlorkalkes sind die Chemiker lange Zeit verschiedener Meinung und dieses ist die Ursache gewesen, ihn mit so verschieden zu erklärenden Namen zu bezeichnen. Berzelius betrachtete ihn als ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorigsaurem Kalk, welches letztere auf die Weise gebildet werde, daß das Chlor bei der Einwirkung auf die Kalkerde diese zum Theil desoxydire und zu Chlorcalcium zusammentrete, während der frei gewordene Sauerstoff auf einen anderen Theil Chlor oxydirend wirke, und dieses in chlorige Säure (= ClO_2) verwandele, welche sich mit der unzersetzten Kalkerde verbinde; Ure hingegen behauptete, daß die Bildung von Chlorcalcium, chlorigsaurer und chloresaurer Kalkerde nur dann statt finde, wenn das Chlor auf Kalk wirke, welcher in Wasser zertheilt sei. Gaultier de Claubry folgerte aus der Beobachtung, daß in Wasser gelöster Chlorkalk durch lange genug einströmende Kohlensäure unter Entwicklung von Chlorgas vollkommen zersetzt wird, und aus anderen Beobachtungen, daß er als eine chemische Verbindung von Chlor und Kalkerde betrachtet werden müsse, welcher Ansicht sich auch Dingler aus dem Grund angeschlossen, daß die Auflösung des Chlorkalkes in Wasser auf 1 Aequiv. Kalk 1 Aequiv. Chlor enthält und er demnach eine dem Chlorcalcium proportionale Verbindung sei. Berzelius suchte 1828 seine Ansicht durch nähere Versuche als die wahre darzustellen, womit Liebig's Versuche übereinstimmten, während Dingler dagegen die von ihm und Claubry ausgesprochene Ansicht als diejenige zu behaupten suchte, wodurch die chemische Natur des Chlorkalkes erklärt werde. Liebig stellte weitere Versuche im Jahr 1832 an, durch welche die Berzelius'sche Ansicht in der Weise bestätigt zu werden schien, daß bei der Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat oder Kalkmilch in der Kälte chlorigsaurer Kalk, in der Wärme aber chloresaurer Kalk und Chlorcalcium gebildet werde. Endlich wies Balard im Jahr 1835 nach, daß sich bei der Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat, verdünnte kohlen-saure Alkalien und auf Magnesia nicht chlorige Säure (ClO_2), sondern eine niedrigere Oxydationsstufe, die sog. unterchlorige Säure (ClO) bilde und der Proceß der Bildung des Chlorkalkes in der Weise erklärt werde, daß bei der gegenseitigen Einwirkung gleicher Aequivalente Chlor und Kalk der Sauerstoff des letzteren zur Hälfte von der Hälfte Chlor aufgenommen und unterchlorige Säure gebildet wird, die sich mit dem unzersetzten Kalk verbindet, die andere Hälfte Chlor aber von dem gebildeten Kalkmetall gebunden wird, wonach der Proceß durch die Formel $2 \text{Cl} + 2 \text{CaO} = \text{CaCl} + (\text{CaO} + \text{ClO})$ ausgedrückt wird.

Darstellung. Der Chlorkalk wird gewöhnlich aus Fabriken bezogen, kann aber auch ganz vortheilhaft in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt werden, weshalb auch die meisten der oben angegebenen Pharma-

kochen die Vorschrift zu seiner Bereitung aufgenommen haben. Man hat hierbei hauptsächlich darauf zu sehen, daß der Kalk möglichst vollkommen in Hydrat d. h. in gelöschten Kalk verwandelt worden ist und bezweckt dieses am besten dadurch, daß man beim Löschen etwas Wasser mehr verwendet und nach dem Zerfallen das überschüssige Wasser durch gelindes Erhitzen entfernt. *La Barraque* setzt auf 20 Th. Kalkhydrat noch 1 Th. Kochsalz zu, und *van Mons* empfiehlt die Verwandlung des Kalkes in Hydrat durch krystallisirtes schwefelsaures Natron auszuführen, indem man 2 Th. ungelöschten Kalk und $1\frac{1}{4}$ Th. Glaubersalz aufs innigste zu einem feinen Pulver vermengt. Das auf die eine oder andere Weise verbreitete Kalkhydrat wird in eine mehr weite als hohe Glasflasche, deren Boden mit groben Stücken von Steinsalz oder Kreide bedeckt ist, auf die Weise eingebracht, daß es nach dem Aufrechtstellen der Flasche eine möglichst schiefe Oberfläche hat, worauf man sie mit dem Chlorentwicklungsapparat und sehr zweckmäßig mit einer zweiten auf gleiche Weise mit Kalkhydrat versehene Flasche durch gehörig gebogene Gasleitungsröhren in Verbindung setzt. Die Entwicklung des Chlorgases muß sehr langsam stattfinden, damit es nicht warm und mit zu vielen Wasserdünsten vermengt auf das Kalkhydrat wirken kann, indem sich in der Wärme, wie bereits oben bemerkt, auch chlorsaures Kalk bildet und dadurch das Präparat bedeutend in seiner Kraft geschwächt wird. Da sich auch in Folge des zwischen Chlor und Kalkhydrat statt findenden chemischen Processes Wärme entwickelt, so müssen die Flaschen mit feuchten Tüchern umgeben werden, um den Inhalt abzukühlen. Wird das eintretende Chlorgas nicht mehr von dem Kalk absorbiert, was man daran erkennt, daß über der Oberfläche desselben eine gelbgrüne Färbung eintritt, so rührt man mittels eines hölzernen Stäbchens, welches durch eine im Korke befindliche Oeffnung (die sonst durch einen andern Kork verschlossen ist) eingeführt wird, um, und fährt mit dem Einleiten des Chlorgases so lange fort, bis nach wiederholtem Umrühren die in den Flaschen eingeschlossene Luft gefärbt bleibt, worauf man das Präparat aus der Flasche nimmt, behufs der gleichmäßigen Vertheilung und Entfernung des Steinsalzes oder der Kreide durch ein feines Haarsieb schlägt und in einem gut verschlossenen Gefäß an einem dunklen Ort aufbewahrt. — Die Entwicklung des Chlorgases geschieht auf die S. 14 d. B. angegebene Weise in einem passenden Apparat; nach *Buchner* ist das Chlor, welches aus 20 Th. Kochsalz, 20 Th. Braunstein und 30 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 10 Th. Wasser verdünnt worden ist, entwickelt wird, hinreichend, um 28 Th. zu Pulver gelöschten Aeskalk in Chlorkalk zu verwandeln. Der Zusatz des Glaubersalzes bezweckt nicht allein das gleichmäßige Löschen des Kalkes, sondern auch eine Vermehrung seiner Oberfläche, so daß ein kräftigeres Präparat erhalten wird.

Im Großen wird behufs der Chlorkalkbereitung das Chlorgas in bleiernen Gefäßen entwickelt und fortgeleitet; zur Entwicklung des Chlors werden auch gußeiserne Kessel angewendet, die mit einem bleiernen Deckel und Gasleitungsrohr versehen sind. Der mit Chlor zu sättigende Kalk befindet sich in Kammern auf über einander gestellten Flächen ausgebreitet, wobei man diejenigen, die mit dem Chlorgas unmittelbar in Berührung kommen, sobald sie gesättigt sind, zuerst wegnimmt, durch die entfernter liegenden und diese wieder durch eine neue Schicht Kalkhydrat ersetzt. — Der Verf. befolgte in pharmaceutischen Laboratorien für die Darstellung des Chlorkalkes ein ähnliches Verfahren, wobei selbst bei größerem Bedarf die nöthige Menge Chlorkalk ohne viele Beschwerlichkeiten erhalten wurde. Der Apparat besteht in einem Schubkastenschrank, von ohngefähr 2 bis 3 Fuß Höhe, Breite und Tiefe, in

welchem 4 bis 5 Schubkästen in passender Höhe so angebracht sind, daß zwischen ihnen und der Seitenwand, so wie zwischen einander selbst, ein hinreichender Raum zum Durchströmen des Gases bleibt. In der Rückwand des Schrankes ist etwas über dem Boden eine röhrenförmige Oeffnung von Holz oder Blei angebracht, welche zum Einleiten des Chlorgases dient, und auf dem Deckel eine andere Oeffnung zum Ausströmen der eingeschlossenen Luft. Damit sich die einzelnen Theile des Schrankes nicht werfen können, müssen sie von vollkommen trockenem Holz verfertigt und mit heißem Leinölnirniß getränkt worden sein. Die einzelnen Schubkästen werden etwa 1 Zoll hoch mit dem Kalkhydrat bedeckt, in den Schrank eingeschoben und ein möglicher Luftwechsel durch aufgelegte, mit Stärkekleister bestrichene Papierstreifen verhindert, so wie überhaupt alle möglichen Risse auf gleiche Weise verschlossen werden müssen. Der Boden des Schrankes ist mit Kreidestücken bedeckt, damit die etwa auftretende Flüssigkeit absorbiert wird. Der so vorbereitete Schrank wird nun mittels der unteren, am Boden angebrachten Oeffnung mit dem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gebracht, welche aus einer hinreichend großen Flasche oder Retorte mit dem nöthigen Gasleitungsrohr besteht, bereits mit dem zur Entwicklung des Chlors erforderlichen Gemische versehen und auf dem Digestorium an einem Ort aufgestellt ist, wo die Wärme eben hinreichend ist, die Entwicklung des Chlors einzuleiten und zu unterhalten. Das in den Schrank eintretende Chlor verdrängt als schwererer Körper die eingeschlossene atmosphärische Luft von unten herauf, kommt mit dem in dem untersten Schubkasten befindlichen Kalkhydrat in Berührung und verwandelt dieses in Chlorkalk, während das nicht absorbierte, in die Höhe steigende Chlor mit dem im zweiten Kasten befindlichen Kalkhydrat in Berührung kommt u. s. f., bis es auf das zuoberst befindliche Kalkhydrat wirkt. So wie an der oberen Oeffnung das Entweichen von Chlor bemerklich wird, nimmt man den ersten oder die beiden untersten Kästen heraus und ersetzt sie durch die darüber befindlichen, die obersten aber durch mit frischem Kalkhydrat angefüllte Kästen. Je nach dem Bedarf an Chlorkalk fährt man mit dem Einleiten von Chlorgas fort oder hört auf, wenn das Gemische kein Chlor mehr entwickelt, bringt den kräftigen Chlorkalk aus den untersten Kästen in Flaschen, füllt jene mit Kalkhydrat und läßt den Schrank vollkommen verschlossen stehen, bis eine neue Anfertigung von Chlorkalk nöthig wird, wo man dann nur Chlorgas einzuleiten braucht, wenn nicht der Inhalt durch eingetretene atmosphärische Luft und Kohlensäure zur Chlorkalkbereitung untauglich geworden ist.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Chlorkalk enthält noch überschüssigen Kalk, wodurch er aber an Haltbarkeit gewinnt; frei von diesem und in Wasser aufgelöst erhält man unterchlorigsauren Kalk, wenn man 1 Th. Kalkhydrat in 4 Th. Wasser vertheilt und so lange Chlorgas hineinleitet, als sich noch etwas löst.

Eigenschaften. Der Chlorkalk stellt ein weißes Pulver dar, wird an der Luft feucht und entwickelt durch Einwirkung von Kohlensäure Chlorgas, riecht schwach nach diesem, schmeckt sehr schrumpfend bitter und löst sich mit Hinterlassung des überschüssigen Kalkes leicht in Wasser; die Lösung oder die durch Sättigen von Kalkmilch mit Chlorgas erhaltene Flüssigkeit ist gelblich, riecht nach Chlor, entfärbt alle Pflanzenfarben, besonders bei Gegenwart von Säuren, zerstört Niasmen und üble Gerüche, welche Eigenschaften dadurch bedingt sind, daß die unterchlorige Säure bei der Berührung mit organischen Stoffen in Chlor und Sauerstoff zerfällt (ersteres wohl auch durch den Status nascenti Wasserzerlegung bedingt), ersteres sich mit dem Wasserstoff der organischen Stoffe zu Salzsäure verbindet und der freiwerdende

Sauerstoff jene Körper vollständig entmischt. Der trockne Chlorkalk wird durch Erhitzen oder seine wässrige Lösung beim Eindampfen in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium verwandelt, entläßt in noch stärkerer Hitze Sauerstoffgas und wird durch jede Säure, selbst durch Kohlensäure zerlegt, wobei nicht allein das Chlor der unterchlorigen Säure, sondern auch das des Chlorcalciums frei wird, indem der Sauerstoff der unterchlorigen Säure das Calcium in Kalkerde verwandelt, die sich mit der zugesetzten Säure verbindet.

Prüfung. Der Chlorkalk muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich leicht in Wasser lösen, darf aber auch nicht an der Luft zerfließen; er ist um so besser, je mehr die wässrige Lösung einer bestimmten Menge Chlorkalk die schwefelsaure Indigolösung zu entfärben vermag. Duflos empfiehlt statt der schwefelsauren Indigolösung unter dem Namen Chlorprobe tinctur eine Auflösung von 3 Gran Schwefelcyanalkalium (vergl. unter Reagentien im 2. Band) und 5 Gran der officinellen Eisenchloridlösung in 11 Loth oder 9 Kubitzoll Wasser; man soll 67 Gran des zu prüfenden Chlorkalkes in einem Porcellanmörser mit 11 Drachmen reinem Wasser zerreiben, die Flüssigkeit in ein zu verschließendes Glas gießen, nach dem Klären davon 6 Drachmen in ein Becherglas abwägen und nun von einer abgewogenen Menge der Chlorprobetinctur so lange in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstab zusehen, bis ihre rothe Farbe verschwunden ist, worauf man die Menge der verbrauchten Probetinctur durch Wiegen bestimmt; jede 100 Gran der verbrauchten Tinctur entsprechen einem Procent wirksamem Chlor in dem geprüften Chlorkalk. Da der Chlorkalk auch innerlich angewendet wird, so stimmen wir Duflos' Wunsch, daß in den Apotheken ein Chlorkalk von constanter, gesetzlich festgesetzter Stärke vorrätzig gehalten werde, vollkommen bei.

Anwendung. Der Chlorkalk wird innerlich als ein auf die lymphatischen, drüsigen und schleimabsondernden Gebilde, auf die Harnorgane und die Haut intensiv reizendes Mittel gegen skrophulöse Leiden, Eiterlungensucht, Tripper, Brand, typhös-septische Ruhr, im Unterleibstypthus und gegen übelriechenden Athem, im Ganzen aber nur selten angewendet. Am wichtigsten ist es wegen seiner säulnißwidrigen und desinficirenden Kraft und er wird deshalb im Großen benutzt, um die schädlichen Ausdünstungen von Abtritten, Moorgründen, Leichen, bei der Darmsaitenfabrikation, auf Fischmärkten, in Krankensälen u. s. w. zu zerstören, indem man die benachbarten Gegenstände mit einer Auflösung desselben bestreicht, oder dieselbe, wie in geschlossenen Räumen, durch die allmähliche Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure zersetzen läßt; auch vermengt man ihn mit saurem schwefelsaurem Kali, um das Chlor zu entwickeln. Zur Desinfection von Effekten der an ansteckenden Krankheiten, Typhus, Faulfieber, Blattern, Hospitalbrand u. s. w. Verstorbenen oder davon Genesenen wird eine Auflösung von 1 Unze Chlorkalk in 1 Maß Wasser benutzt, worin die Wäsche 24 Stunden eingeweicht und das Hausgeräthe damit besprengt wird. Außerlich benutzt man ihn in Gurgel- und Mundwässern, Pinselsäften, Umschlägen, Bähungen, Verbandwässern, Injectionen, Linimenten und Salben gegen atonische, übelriechende, schlecht eiternde, jauchige, mit Zerstörung und Erweichung der organischen Materie verbundene Geschwüre, selbst bei Krebsgeschwüren und Pestbeulen, gegen Wuth- und Schlangenwunden, auch gegen Krätze, Skropheln und in mehreren Augenkrankheiten. Außerdem wird der Chlorkalk häufig zum Bleichen von Leinwand, Papier u. s. w., zum Entfäulen des Brauntweins, zur Trinkbarmachung von saulem Wasser, zur Entfernung des üblen Geruches in Fässern, von Gemüse, Fleisch, Fischen u. s. w.,

zum Schützen der Seidenwürmer vor dem Verderben, zur Vertreibung der Wanzen und Flöhe, zur Beförderung der Keimungskraft u. s. w. benutzt.

Calcaria chlorica, Chloras *Calcariae* s. *calcicus*, Kalkchlorat, Chlorsaurer Kalk, ist nicht officinell, ist aber oft ein Bestandtheil des Chlorkalks, wenn dieser ohne Abkühlung bereitet wurde, und dient zur Darstellung des chlorsauren Kalis.

Calcaria hypoiodosa s. *jodata*, Unterjodigsaurer Kalk.

Diese neuerdings als reinigendes, resorbirendes äußerlich und innerlich angewendete, in größeren Gaben aber giftig wirkende Verbindung erhält man entweder durch Leiten von Joddämpfen über glühenden Aetzalk oder durch Zusammenreiben von gleichen Aequivalenten oder 8 Gew. Th. Kalkhydrat und 27 Th. Jod; es stellt ein schwarzes, schwach nach Jod riechendes und sehr herbe schmeckendes Pulver dar, welches sich größtentheils in Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst und ungemein leicht durch Säuren und Wärme zersezt wird.

Calcaria jodica, Jodas *Calcariae* s. *calcicus*, Jodsaurer Kalk.

Dieses in Frankreich fälschlich als *Calcaria jodata* als Arzneimittel angewandte Salz erhält man durch Sättigen von Kalkhydrat mit Jodsäure oder durch Zersezung von Kali oder Natron mit einem leicht löslichen Kalksalz und bildet ein weißes, körniges Pulver oder krystallisirt in vierseitigen Säulen (?), ist schwerlöslich in kaltem Wasser und verpufft auf glühenden Kohlen. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{CaO} + \text{JO}_3$ ausgebrückt.

Calcaria silica, Kieselsaurer Kalk, findet sich natürlich als *Wollastonit* und macht einen Bestandtheil vieler anderer Mineralien aus; er ist deshalb von pharmaceutischem Interesse, weil er einen Bestandtheil der gewöhnlichen Glasarten ausmacht und technisch ist er von Wichtigkeit, indem er sich bei der Mörtelbereitung aus Kalk und Sand bildet.

Calcaria carbonica.

Carbonas Calcariae s. *calcicus*, Kalkcarbonat, kohlenaurer Kalk; officinell in der Form von: *Creta alba*, Kreide. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., austriac., saxon., badens und Codex hamburg.

Allgemeines. Der kohlenaurer Kalk, dessen wahre Natur von Black im Jahr 1755 erkannt wurde, kommt in der Natur häufiger, als irgend ein anderer salzartiger Körper vor; so findet er sich im Mineralreich sehr rein als *Kalkspath*, *Spathum calcareum*, und *Marmor*, *Marmor album*, weniger rein als Kreide, *Kalkstein* (*Lapis calcareus*), *Tropfstein* u. s. w. und findet sich in vielen Quellwässern in Kohlenäure gelöst; im Thierreich macht er die Hauptmasse der Schalthiergehäuse, wie der Austerschalen, ferner der Krebssteine, der Eierschalen u. s. w. aus. Zum pharmaceutischen Gebrauch bedient man sich hauptsächlich der Kreide, des Marmors, der Austerschalen und Krebssteine, seltener noch der weißen und rothen Korallen und des weißen Fischbeins (worüber zum Theil im ersten Band zu vergleichen), und diese verschiedenen Arten des kohlenauren Kalkes werden entweder durch Schlemmen mit Wasser (wie die Kreide) oder durch Kochen mit Wasser (wie die Austerschalen und die Krebssteine) gereinigt und nach dem Trocknen durch Reiben, Beuteln u. s. w. in ein unsfähbares Pulver verwandelt. Künstlich wird der kohlenaurer Kalk nur zufällig bereitet, nämlich bei der Zersezung eines in Wasser gelösten Kalksalzes mit einem kohlenauren Alkali und bei der Einwirkung der Kohlenäure und kohlenauren Alkalien auf Kalkwasser. Setzt man eine größere Menge des letzteren in einem

offenen Gefäß an einen Ort, wo sich viel Kohlensäure ansammelt, so bedeckt sich die Oberfläche mit einer Salzrinde, die sich beim Umrühren zu Boden setzt und so oft erneuert, bis aller aufgelöster Kalk als kohlenaurer Kalk niedergeschlagen worden ist, welcher nach dem Sammeln und Trocknen feinkrystallinisch ist und als Kalkrahm, Cremor Calcis, aufbewahrt werden kann. Der Kalkspath bildet wenig harte, farblose, durchsichtige Krystalle in mehreren 100 Abänderungen, deren Kernform ein stumpfes Rhomboeder ist, bricht die Lichtstrahlen stark doppelt und ist von 2,7 spec. Gewicht. Der Marmor stellt eine dichte, mehr oder weniger körnige oder krystallinische Masse dar, und der Kalkstein bildet derbe, verschiedenfarbige Gebirgsmassen; die geschlemmte Kreide ist ein zartes, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver. Der kohlenaurer Kalk verliert beim Glühen in offenem Feuer seine Kohlensäure und wird ähend; erhitzt man ihn aber, z. B. als Kreide, in einem heftigen Tiegel fest eingedrückt und verschlossen, so entläßt er die Kohlensäure nicht bei der sonst zu ihrer Austreibung erforderlichen Temperatur, sondern er wird weich und schmilzt zu einer dem cararischen Marmor ähnlichen Masse zusammen. Wird er auf dem Platindraht oder der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so verbreitet er ein blendend weißes Licht. Der kohlenaurer Kalk löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser und zwar in heißem weniger als in kaltem, leichter aber in kohlenaurerem Wasser; die letztere Lösung reagirt auf Lackmuspapier vorübergehend sauer, färbt aber Fernambuk violett, Curcumä- und Rhabarberpapier braun, läßt beim Erhitzen bis zum Sieden allen aufgelösten kohlenaurer Kalk wieder fallen und setzt ihn beim freiwilligen Verdunsten in kleinen durchsichtigen Krystallen ab. Der kohlenaurer Kalk ist nach der Formel $\text{CaO} + \text{CO}_2$ zusammengesetzt, der von thierischem Ursprung enthält aber noch geringe Mengen von phosphoraurerem Kalk und Magnesia, vielleicht auch Eisenoryd.

Anwendung. Die Kreide wird mitunter noch als ein absorbirendes Mittel innerlich angewendet, dient aber in den Officinen meist nur zur Darstellung verschiedener Präparate z. B. der Weinstein säure, des kohlenaurer Ammoniak u. s. w., wo statt ihrer auch anderer fein zermahlener kohlenaurer Kalk, z. B. Marmor, Kalkstein u. s. w. benutzt werden kann; über die medicinische Anwendung des kohlenaurer Kalkes thierischen Ursprunges vergl. man im 1. Band.

Prüfung. Der kohlenaurer Kalk irgend einer Art muß sich vollständig in Salpetersäure lösen und die Lösung darf durch Ammoniak nur wenig verändert werden; ist sie von einem Kalk thierischen Ursprunges, so giebt sie mit Schwefelammonium eine grünliche Trübung und mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphoraurerem Kalk.

Calcaria acetica, Acetas Calcariae s. calcicus; Essigsaurer Kalk.

Dieses Salz, welches durch Lösen des kohlenaurer Kalkes in Essigsäure erhalten werden kann, ist nicht mehr officinell, macht aber den Hauptbestandtheil des *Sal Coralliorum, Margaritarum, Matris Perlarum* und *Oculorum Cancrorum* der Pharm. wirt. aus, welche auf die Weise gewonnen werden sollen, daß man die Korallen, Perlen, Perlmutter oder Krebsaugen in destillirtem Essig auflöst, die Lösung verdunstet, den Rückstand nochmals in Wasser auflöst und verdunstet. Der reine essigsaurer Kalk krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln und Säulen, schmeckt etwas herbe, bitter-salzig, entläßt bei 100° sein Krystallwasser und zerfällt, phosphorescirt stark nach dem Erhitzen auf 121° beim Reiben und löst sich leicht in Wasser. Er dient, aus roher Holzessigsäure dargestellt, zur Darstellung der reinen Essigsäure und mehrerer essigsaurer Salze, wie des essigsaurer Natrons, des Bleizuckers u. s. w.

Calcaria chinica, *Chinas Calcariae* s. *calcicus*; Chinasaurer Kalk.

Der Chinasaurer Kalk findet sich fertig gebildet in allen Chinarinden vor und macht den Hauptbestandtheil des kalt bereiteten Chinaertractes aus. Man erhält ihn als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Chinaalkaloide; wenn der schwefelsaure oder salzsaure Auszug der Chinarinden mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, so bleibt er in Auflösung und krystallisirt beim Verdunsten bis zur Syrupsconsistenz; durch Zusatz von Weingeist entfernt man die darin löslichen Farbstoffe und das Chlorcalcium von dem Chinasaurer Kalk und reinigt ihn durch Behandlung mit thierischer Kohle und wiederholte Umkrystallisation. Er bildet blendendweiße, seidenglänzende, kleine, durchsichtige, rhomboidale, in Krusten zusammenhängende Blättchen, ist an der Luft unveränderlich, löst sich in 9 Theilen kaltem, noch leichter in heißem Wasser und ist nach der Formel $\text{CaO} + \text{Ch} + 10 \text{HO}$ zusammenge setzt.

Calcaria citrica s. *citrata*, *Citras Calcariae* s. *calcicus*, Citronensaurer Kalk.

Wird durch Sättigen des Citronensaftes mit kohlensaurem Kalk als ein Gemenge von einem basischen und neutralen Salz erhalten, und in Frankreich und Sicilien auf die Weise dargestellt, daß der Saft von gesaulten oder in Fäulniß begriffenen Citronen sich selbst überlassen, nach beendigter Gährung filtrirt und in der Wärme zuerst mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch gesättigt, der erhaltene Niederschlag aber so lange mit heißem Wasser behandelt wird, als er diesem noch Farbe ertheilt. Auf gleiche Weise ist von Tilloy der Saft der Johannisbeeren behandelt worden. Der trockne Niederschlag wird in die nördlichen Länder, namentlich nach England gebracht, um daselbst auf Citronensäure (vergl. S. 467 d. B.) benutzt zu werden. Ein Gemenge von citronensaurem und äpfelsaurem Kalk mit unzersehtem kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk sind zwei Präparate der Pharm. wirt., nämlich *Conchae citratae* und *Lapides s. Oculi Cancrorum citrati*, welche auf die Weise bereitet werden, daß man 2 Th. fein zerriebene Austerschalen oder Krebssteine mit 1 Th. Citronensaft übergießt und das Gemenge in einer Porcellanschale zur Trockne verdunstet. Nach der Pharm. bavar. soll man als *Citras Calcariae animalis* oder *Lapides Cancrorum citrati* den bei der Sättigung der präparirten Krebssteine mit Citronensaft sich bildenden Niederschlag mit kaltem Wasser auswachen und bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur trocknen. Er soll ein weißes, nicht in reinem, wohl aber in saurem Wasser lösliches Pulver bilden.

Calcaria malica, *Malas Calcariae* s. *calcicus*; Aepfelsaurer Kalk.

Dieses Salz findet sich mit einem Ueberschuß von Säure in sehr vielen Pflanzen, namentlich in dem Saft des Hauslauchs u. s. w. (vergl. S. 470 d. B.) vor. Da man sich seiner zur Bereitung der Aepfelsäure bedient und es auch als Arzneimittel vorgeschlagen worden ist, so ist seine Darstellung für den phamaceutischen Chemiker nicht ohne Interesse. Die im August gesammelten, rosenroth gewordenen, unreifen Vogelbeeren werden nach dem Zerstampfen in einem eisernen Mörser ausgepreßt, der Saft colirt und in einem kupfernen Kessel so lange mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit ihre Farbe zu verändern beginnt; weiter darf die Neutralisation nicht fortgesetzt werden, damit die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction behält und eine dunkel braunrothe, aber keine dunkelgrüne oder schwarze Farbe besitzt. Ist die Neutralisation so weit vorgeschritten, so erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, wobei sich weißer, grobkörnig krystallinischer, neutraler äpfelsaurer

Kalk in großer Menge abscheidet und mittels eines durchlöcherten großen Löffels beständig aus der Flüssigkeit herausgenommen wird, bis sich nichts mehr absetzt, worauf man wieder mit der nämlichen Vorsicht Kalkmilch zusetzt, erhitzt und so eine neue Quantität Niederschlag erhält. Der sämtliche äpfelsaure Kalk wird abgewaschen und noch feucht in eine kochende Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser getragen, so lange er sich darin auflöst, und dann die helle Flüssigkeit der Abkühlung überlassen, wobei sich eine reichliche Portion saurer äpfelsaurer Kalk abscheidet, der durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser (selten ist Behandlung mit Kohle nothwendig) gereinigt wird. Die Mutterlauge gibt beim Sättigen mit Kreide und Eindampfen wieder neutralen äpfelsauren Kalk, der wie zuvor behandelt wird. Die Krystalle des sauren äpfelsauren Kalkes sind farblos, durchsichtig und lösen sich in 20 Th. kaltem und in ihrem gleichen Gewicht kochendem Wasser auf. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $(\text{CaO} + \text{HO} + \text{M}) + 6 \text{HO}$ ausgedrückt. Der neutrale äpfelsaure Kalk ist ein körnig krystallinisches Pulver und löst sich nur schwierig in heißem Wasser, selbst bei Gegenwart von Aepfelsäure; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $2 \text{CaO} + \text{M}$ ausgedrückt.

Calcaria meconica, *Meconas Calcariae* s. *calcicus*, Meconsaurer Kalk, wird aus dem Opiumauszug erhalten, aus welchem die unlöslichen Basen durch vorangegangene Fällung mit löslichen Alkalien abgeschieden sind, wenn die Flüssigkeit concentrirt, mit Salzsäure oder Essigsäure schwach übersättigt und mit einer Auflösung von Chlorkalcium vermischt wird, worauf sich sogleich oder nach einiger Zeit gefärbter und gypshaltiger meconsaurer Kalk abscheidet, der durch Auflösen in 20 Th. heißem und mit etwas Salzsäure vermischem Wasser und Krystallisation gereinigt wird; im reinen Zustand stellt er glänzende, weiße, farblose Blättchen dar und ist nach der Formel $(\text{CaO} + 2 \text{HO} + \text{Me}) + \text{HO}$ zusammengesetzt.

Calcaria tartarica, *Tartaras Calcariae* s. *calcicus*, Weinstein-saurer Kalk, Kalktartrat.

Dieses Salz ist für den pharmaceutischen Chemiker in mancherlei Beziehung von Wichtigkeit. Es findet sich nämlich oft auf rohem und gereinigtem Weinstein in glänzenden, durchscheinenden, regelmäßigen Octaëdern krystallisirt, und dient, wie es durch Zersetzung des in siedendem Wasser gelösten Weinstein mit Kalkmilch, zuletzt mit kohlen-saurem Kalk erhalten wird, zur Darstellung der Weinstensäure. Der weinsteinsäure Kalk stellt dann ein weißes, geschmackloses Pulver oder seidenglänzende Nadeln dar, löst sich nicht in kaltem, aber in 600 Th. kochendem Wasser, leichter in allen löslichen weinsauren Salzen, in Kalilauge, Essigsäure und Mineralsäuren. Er ist nach der Formel $\text{CaO} + \text{T} + 4 \text{HO}$ zusammengesetzt. Wird seine Lösung in wässriger Weinstensäure rasch verdunstet, so krystallisirt saurer weinsteinsaurer Kalk = $\text{CaO} + 2 \text{T} + \text{HO}$, in geschobenen vierseitigen Säulen mit zu einem schief aufgesetzten Octaëder zugespitzten Endkanten, welche sich in 140 Th. kaltem, leichter in heißem Wasser auflösen. Beim Vermischen des Kalkwassers, mit überschüssiger Weinstensäure löst sich der anfangs entstehende Niederschlag zu dem sauren Salz auf, nach langem Stehen scheidet sich aber aus dieser Lösung das neutrale Salz in dünnen, harten, durchscheinenden Krystallen aus. Wird der weinsteinsäure Kalk mit Kalilauge oder neutrales weinsteinsaures Kali mit Kalkhydrat und Wasser zusammengebracht, so bildet sich eine klare, dünnflüssige, stark alkalisch reagirende und sehr ägend schmeckende Flüssigkeit, welche sich sowohl

beim Erhitzen, als auch bei der Verdünnung mit Wasser trübt (Lafonne'sches Salz).

Calcaria racemosa s. *uvica*, Traubensaurer Kalk, ist dem weinsteinsäuren Kalk ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß er aus seiner Auflösung in schwacher Salzsäure durch Sättigen derselben mit Ammoniak augenblicklich als eine weiße, undurchsichtige, halbkrySTALLINISCHE Masse gefällt wird, während der weinsteinsäure Kalk sich unter gleichen Umständen erst nach einiger Zeit in klaren, kleinen Krystallen ausscheidet.

Calcaria formicica, *Formicas Calcariae* s. *calcicus*, Ameisensäurer Kalk, wird zur Darstellung der reinen concentrirten Ameisensäure benutzt, und zu diesem Zweck auf die Weise bereitet, daß man die rohe Ameisensäure, wie sie nach einer der S. 514 ff. beschriebenen Methoden künstlich dargestellt wird, mit Kalkmilch übersättigt, filtrirt, den überschüssigen Kalk durch einen Strom von Kohlensäure entfernt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt. Er krystallisirt in kurzen, weißen, glänzenden Nadeln, die beim Erwärmen verwittern, löst sich in 10 Th. Wasser, nicht in Weingeist, und schmeckt scharf salzig.

Calcaria lactica, *Lactas Calcariae* s. *calcicus*, Milchsaurer Kalk, findet sich nach Corriol in den Krähenaugen fertig gebildet, und macht einen Bestandtheil des wässerigen und weingeistigen Extractes derselben aus; wird leichter aus den eingedampften sauren Molken durch Behandlung mit Weingeist und Sättigen der weingeistigen Lösung mit Kalkhydrat oder Kreide gewonnen, krystallisirt in weißen, concentrisch vereinigten, feinen Nadeln, ist leichter in heißem, als in kaltem Wasser, auch in Weingeist löslich, und ist nach der Formel $\text{CaO} + \text{L} + 5 \text{HO}$ zusammengesetzt.

Die Verbindungen der Kalkerde mit den übrigen Mineral- und organischen Säuren haben kein weiteres pharmaceutisches Interesse.

D. Barytsalze.

Baria nitrica.

Nitras Bariae s. *baryticus*, *Baryta nitrica*, *Nitrum Barytae* s. *Terrae ponderosae*, *Nitrum ponderosum*, *Terra ponderosa nitrica*; Barytnitrat, Salpetersaurer Baryt, Barytsalpeter, Schwereerdealpeter. Pharm. bavar., Hass. und hannov.

Darstellung. Dieses zuerst von Scheele durch Zersetzung des Chlorbariums dargestellte Salz wird auf die Weise bereitet, daß man in Salpetersäure, welche mit der 6- bis 8fachen Menge destillirtem Wasser verdünnt und in einer Porcellanschale bis zum Sieden erhitzt worden ist, allmählig mit kohlen-säurem Baryt versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und der zuletzt zugefegte Theil ungelöst bleibt; die heiß filtrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale verdunstet und dann einer langsamen Abkühlung überlassen, die von den gebildeten Krystallen abgegossene Mutterlauge aber noch so oft eingedampft, als sie reine Krystalle liefert, die sämmtlich mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisation gereinigt werden. Unzweckmäßiger ist es, in Wasser gelöstes Schwefelbarium durch mäßig verdünnte Salpetersäure zu zersetzen; man muß so lange von dieser zusetzen, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwickelt wird, nachher aber die Flüssigkeit in einer Porcellanschale oder einem Glascolben bis zum Sieden erhitzen und nach dem Filtriren zur Krystallisation befördern.

Erklärung. Der kohlensaure Baryt wird, wie alle übrigen kohlensauren Salze, durch die Einwirkung der Salpetersäure unter Entwicklung der Kohlensäure zersetzt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das in Wasser gelöste Schwefelbarium wird das Barium auf Kosten des Wassers oxydirt und tritt nun in diesem Zustand mit der Salpetersäure zusammen, während sich Schwefel und Wasserstoff im Moment ihres Freiwerdens zu Schwefelwasserstoff verbinden.

Eigenschaften. Der salpetersaure Baryt krystallisirt in weißen, durchsichtigen, wasserfreien, regelmäßigen Octaedern und deren Abänderungen, ist luftbeständig, verknistert in der Hitze scharf, wobei er ganz zu Pulver zerfällt, verhält sich in stärkerer Hitze und gegen brennbare Körper wie die übrigen salpetersauren Salze, schmeckt scharf salzig und bitter, wirkt wahrscheinlich giftig und löst sich in 8 bis 10 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, nicht in Weingeist und Salpetersäure, und kann deshalb durch diese Flüssigkeiten aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen werden. Er ist nach der Formel $BaO + NO_3$ zusammengesetzt.

Anwendung. Der salpetersaure Baryt dient gewöhnlich nur als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze, wenn durch Chlorbarium eine Nebenerscheinung oder Fällung bewirkt werden könnte; man benutzt ihn auch zur Darstellung des reinen Barytes, des Bariumhyperoxydes und des salpetersauren Eisenoxyduls.

Baria sulphurica.

Sulphas Bariae s. baryticus, Baryta sulphurica, Spathum ponderosum, Baryta vitriolata nativa, Terra ponderosa sulphurica s. vitriolata; Baryte sulphat, schwefelsaurer Baryt, schwefelsaure oder vitriolsaure Schwererde, Schwerspath, Barytvitriol. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Allgemeines. Die Eigenthümlichkeit des lange für schwefelsauren Kalk gehaltenen Schwerspathes wurde 1775 von Gahn kurz nach Scheele's Entdeckung der Baryterde dargethan. Er kommt sehr häufig in der Natur (oft mit Metallen, z. B. Antimon und Braunstein) in mäßig harten, geschoben vierseitigen Tafeln und in vielen abgeleiteten Formen von 4,1 bis 4,7 spec. Gewicht vor, und bildet sich in allen den Fällen, wo Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze mit reinem Baryt oder einem Salze desselben in Berührung kommen, wo er sich dann als ein feines, weißes Pulver darstellt. Der schwefelsaure Baryt ist geruch- und geschmacklos, wirkt nicht giftig, löst sich erst in 3000 Th. Wasser, ist auch in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ist feuerbeständig, wird durch Glühen und Werfen in kaltes Wasser mürbe und leicht pulverisirt, schmilzt in starker Weißglühhitze zu einem weißen Email und wird durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium verwandelt; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $BaO + SO_3$ ausgedrückt.

Prüfung. Der zur Darstellung verschiedener chemischer Präparate dienende, natürlich vorkommende schwefelsaure Baryt muß vollkommen weiß fein und darf nicht mit Quarz, Metalltheilen, kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium (Flußspath) untermengt sein, deshalb an Säuren keine löslichen Bestandtheile abgeben und bei Berührung oder Erhitzung mit Schwefelsäure keine Kohlensäure oder Flußsäure entwickeln; er muß aber gewöhnlich durch Kochen mit Salzsäure gereinigt werden. Eine Verwechslung oder Vermischung mit Strontian, einer zwischen dem Baryt und Kalk in den Eigenschaften in

der Mitte stehenden Erde, erkennt man daran, daß er nach dem Glühen mit Kohle bei der Behandlung mit Salpetersäure ein Salz bildet, welches die Eigenschaft besitzt, die Flamme der Weingeistlampe schön purpurroth zu färben.

Anwendung. Der schwefelsaure Baryt dient, wie bereits erwähnt, zur Darstellung der verschiedenen Barytsalze, sonst aber auch noch als weiße Farbe, entweder für sich oder dem Bleiweiß beigemischt, zur Bereitung einer Art englischen Steinzeuges, zur Fabrication des Jaspisgutes, zum Emailiren eiserner Töpfe, zu Kapellen beim Silberschmelzen, zu Streusand u. s. w.

Baria s. Baryta phosphorica, Phosphas Bariae s. baryticus, Phosphorsaurer Baryt, wird am leichtesten durch Zersetzung des Chlorbariums mit einfach phosphorsaurem Ammoniak erhalten, stellt ein weißes, geschmackloses, nicht in Wasser, leicht in verdünnten, auf Baryt nicht fällend wirkenden Säuren löslich, ist nicht officinell und wurde von Kōltreuter zur Darstellung der Phosphorsäure empfohlen.

Baria s. Baryta borica, Boras Bariae s. baryticus, Borsaurer Baryt, erhalten durch Zersetzung eines löslichen Barytsalzes mit Borarlösung, stellt ein weißes, in der Hitze zu einem durchsichtigen Glas schmelzendes, schwach alkalisches reagirendes, schwierig in Wasser, gar nicht in Weingeist, leicht in Säuren lösliches Pulver dar, welches von Kōltreuter zur Darstellung der Borsäure und anderer borsaurer Salze empfohlen worden ist.

Baria s. Baryta chlorica, Chloras Bariae s. baryticus, Baryta muratica hyperoxygenata, Barytchlorat, Chlorsaurer oder überoxydirtsalzsaurer Baryt.

Allgemeines. Man erhält dieses, zwar nicht officinelle, aber zur Darstellung der Chlorsäure und bei Feuerwerken zum Hervorbringen eines prächtig grünen Lichtes dienende Salz durch Sättigen unreiner, aus Chlorsäurem Kali mit Fluorsiliciumwasserstoff erhaltener Chlorsäure mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Verdunsten der Flüssigkeit in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, herb und stechend schmeckenden, vierseitigen Säulen mit gerader oder schiefer Endfläche; es löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist, verhält sich in der Hitze wie chlorsaures Kali, verpufft beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern, mit Schwefel unter Entwicklung eines schön smaragdgrünen Lichtes, und ist nach der Formel $BaO + ClO_2$ zusammengesetzt.

Baria s. Baryta jodica, Jodas Bariae s. baryticus, jodsaurer Baryt, erhalten durch Zersetzung des jodsauren Natrons mit Chlorbarium, ist ein weißes, körnig krystallinisches, luftbeständiges, sehr schwierig in Wasser, gar nicht in Weingeist lösliches Pulver, welches in der Hitze unter Entwicklung von Sauerstoff und Jod zerlegt wird, und zur Darstellung der Jodsäure dient.

Baria carbonica.

Carbonas Bariae s. baryticus, Baryta carbonica, Terra ponderosa aërata; Barytcarbonat, kohlensaurer Baryt oder Schwerverde.
Darstellung. Der in der Natur unter dem Namen Witterit, jedoch nur selten vorkommende kohlensaure Baryt, kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, indem man entweder das durch Glühen des Schwerspathes mit Kohlenpulver erhaltene Schwefelbarium (vergl. S. 205 ff.) nach dem Lösen in Wasser und Filtriren oder das nach Driesen's Methode dargestellte Chlorbarium (s. S. 310 d. B.) in der wässerigen Lösung durch die Lösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak zerlegt,

indem man so lange von dem Fällungsmittel zusetzt, als in einer filtrirten Probe noch ein Niederschlag gebildet wird. Diesen befreiet man alsdann von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen derselben, und wäscht ihn so lange mit destillirtem Wasser aus, bis dieses ganz geschmacklos abläuft und bei dem Verdunsten eines Tropfens auf einem Uhrglas oder Platinblech nichts mehr hinterläßt, worauf man den Niederschlag trocknet und aufbewahrt. Der kohlen saure Baryt bildet sich auch beim Glühen des Schwespathes mit kohlen saurem Kali oder Natron, wie Marggraf und Wiegleb zuerst nachwiesen, jedoch bleibt dabei ein großer Theil des Schwespathes unzersezt, weshalb die Methode kostspielig und unpraktisch ist; nach Kögler wird der künstlich erhaltene feinzerteilte schwefel saure Baryt durch anhaltendes mehrständiges Kochen mit seinem gleichen Aequivalent kohlen saurem Kali oder Natron und Wasser vollständig zersezt, und in kohlen sauren Baryt verwandelt, jedoch muß die nun schwefel saures Kali oder Natron enthaltende Flüssigkeit kochend heiß abgegossen werden.

Erklärung. Bei der Zersezung des in Wasser gelösten Chlor- und Schwefelbariums durch ein kohlen saures Alkali wird der besondern Neigung des Barytes, unauflöslche Salze zu bilden, Gelegenheit gegeben, sie auszuführen; das Barium oxydirt sich auf Kosten des Alkalis und verbindet sich zugleich mit der Kohlen säure desselben, während das Alkalimetall im Moment seines Freiwerdens das Chlor oder den Schwefel aufnimmt und eine in Wasser leicht lösliche Schwefel- oder Chlorverbindung entsteht. Die Zersezung des Schwespathes durch kohlen saures Alkali $(\text{BaO} + \text{SO}_3) + (\text{Alc} + \text{CO}_2) = (\text{BaO} + \text{CO}_2) + (\text{Alc} + \text{SO}_3)$ findet nur in höherer Temperatur statt; unter dem Siedpunkt des Wassers wird der gebildete kohlen saure Baryt durch das vorhandene schwefel saure Salz wieder in schwefel sauren Baryt verwandelt, weshalb jenes noch kochend heiß von dem kohlen sauren Baryt entfernt werden muß.

Eigenschaften. Der in der Natur vorkommende kohlen saure Baryt stellt farblose oder milchweiße, sechsseitige, an beiden Enden mit 6 Flächen zugespizte Säulen oder doppelt sechsseitige Pyramiden von 4,3 spec. Gewicht, der künstliche aber ein zartes, weißes Pulver dar; er ist geschmacklos, wirkt aber giftig, löst sich in 4300 Th. kaltem, 2304 Th. kochendem und in 850 Th. kohlen saurem Wasser, ist feuerbeständig, schmilzt in der Weißglühhitze unter Verlust von Kohlen säure zu einem weißen Schmelz, und entläßt beim Glühen mit Kohle alle Kohlen säure als Kohlenoxydgas. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{BaO} + \text{CO}_2$ ausgedrückt.

Prüfung. Der nur zur Darstellung des Barytes und anderer Barytsalze dienende kohlen saure Baryt muß völlig weiß, geruch- und geschmacklos, und in verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure unter starkem Aufbrausen vollständig löslich sein, und hiermit Flüssigkeiten bilden, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, von Schwefel säure aber weiß gefällt und so vollständig zersezt werden, daß die helle, überstehende Flüssigkeit beim Verdampfen keine Spur eines salzigen Rückstandes giebt.

Baria acetica.

Acetas Bariae s. baryticus, Terra ponderosa acetata, Sal Aceti baryticum; Barytacetat, essigsaurer Baryt oder Schwererde. Pharm. bavar., Hass. et hannov.

Darstellung. Man gewinnt dieses Salz durch Zerlegung des Schwefelbariums oder zweckmäßiger des kohlen sauren Barytes durch Essigsäure;

man erhitzt eine beliebige Menge concentrirten Essigs in einem Glascolben oder in einer Porcellanschale bis zum Sieden und setzt dann nach und nach in kleinen Portionen so lange kohlensauren Baryt hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und der zuletzt eingetragene Theil des kohlensauren Barytes ungelöst bleibt, worauf man die filtrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zur Syrupsdicke verdunstet und an einem warmen Orte der ferneren freiwilligen Verdunstung überläßt.

Eigenschaften. Der essigsaure Baryt krystallisirt in weißen, durchsichtigen, glänzenden, schiefen, rhomboidischen, unregelmäßig sechsseitigen Säulen mit 6,6% Krystallwasser, verwittert an der Luft, ohne dabei seine Form zu verändern, reagirt alkalisch, schmeckt unangenehm scharf und stechend, löst sich leichter in kaltem als in heißem Wasser, auch in Weingeist, und ist nach der Formel $BaO + \bar{A} + HO$, das aus der gesättigten Lösung unter 15° in der Form des essigsauren Bleiorxydes krystallisirende aber nach der Formel $BaO + \bar{A} + 3 HO$ zusammengesetzt.

Anwendung. Der essigsaure Baryt dient nur als Reagens bei der Prüfung der Essigsäure und der essigsauren Salze auf Schwefelsäure und deren Salze, so wie auch mitunter bei der Analyse der Mineralwässer.

Die übrigen Barytsalze sind für den pharmaceutischen Chemiker ohne weiteres Interesse.

E. Magnesiumsalze.

Magnesia nitrica, Nitras Magnesia s. magnesiæ, salpetersaure Magnesia oder Bittererde, ist zwar nicht officinell, aber dem pharmaceutischen Chemiker deshalb von Interesse, daß sie in Verbindung mit anderen salpetersauren Salzen im Großen zur Bereitung des Salpeters dient; krystallisirt mit Wasser in sehr bitter schmeckenden, leicht zerfließlichen, auch in Weingeist löslichen, rhombischen Säulen oder Nadeln, und verhält sich den salpetersauren Alkalien analog.

Magnesia sulphurica.

Sulphas Magnesia s. magnesiæ, *Magnesia vitriolata*, *Talcosa sulphurica*, *Sal anglicum s. sedlicense s. saidschützense s. ebsamense s. ebshamense s. catharticum s. amarum*; *Magnesiäsulphat*, schwefelsaure Magnesia, Bittererde oder Talkerde, *Magnesiavitriol*, *Bittersalz*, *Englischsalz*, *Ebsamer*, *Seidliger* oder *Saidschützer Salz*, *Larissalz*. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., *Codex hamburg.*

Vorkommen, Geschichte und Bildung. Die schwefelsaure Magnesia findet sich in mehreren Quellen, wie namentlich in dem sog. Bitterwasser von Seidlitz, Saidschütz, Ebsam u. s. w., in dem Meerwasser und mehreren Salzsoolen, worin sie immer mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz verbunden ist, in der Mutterlauge des Alauns und an einigen Orten als Auswitterung auf der Erde und an Felsen; sie wurde zuerst von Rehemias Grew im Jahr 1695 durch Verdunsten des Ebsamer Wassers abgeschieden, und bereits schon 1710 machte Hoyle die Entdeckung, daß sie aus der Mutterlauge des auf Kochsalz benutzten Meerwassers theils als schon gebildet, theils durch doppelte Wahlverwandtschaft bei einem Zusatz von

Eisenvitriol aus dem darin befindlichen Chlormagnium (salzsaure Magnesia) gewonnen werden könne, während in der neueren Zeit von Herrmann gezeigt wurde, daß die in der Mutterlauge der Salzsoolen enthaltene salzsaure Magnesia beim Vermischen mit einer concentrirten Glaubersalzlösung und bei Verdunstung des Gemisches bei einer Temperatur von 50° in schwefelsaure Magnesia und Kochsalz zerlegt wird, welches letztere schon beim Verdunsten, das erstere aber beim Erkalten der Flüssigkeit herauskrystallisirt und nun leicht gereinigt werden kann. In Italien wird ein mit Kupfer- und Schwefelkies versehener Talkschiefer erst geröstet und dann mehrere Wochen lang unter öfterem Beseuchten der Luft ausgesetzt, hierauf die Masse ausgelaugt, die Flüssigkeit durch Behandlung mit wenig Kalkhydrat vom aufgelösten Eisen und Kupfer befreiet, und das Filtrat zur Krystallisation befördert. In England und Frankreich behandelt man Dolomit (kohlen-saure Kalk-Magnesia) mit verdünnter Schwefelsäure (die auftretende Kohlensäure wird zur Bereitung des doppelt kohlensauren Natrons benutzt) und trennt das dabei sich bildende Bittersalz und den Gyps durch Krystallisation. An Orten, wo der Magnesit (kohlen-saure Magnesia) häufiger vorkommt, braucht dieser bloß durch Schwefelsäure zerlegt zu werden. Bei der Bereitung der Salzsaure aus der eingedampften Mutterlauge der Salzsoolen durch Zersetzung mit Schwefelsäure wird neben Glaubersalz auch Bittersalz gewonnen. Die chemische Constitution desselben wurde von Wenzel, Kirman, Dalton, Gay-Lussac und Berzelius ermittelt.

Reinigung. Das Bittersalz wird zum pharmaceutischen Gebrauch immer aus dem Handel bezogen, muß aber, da es meist etwas Chlormagnium, vielleicht auch Brommagnium enthält und mit unlöslichen Theilen, wie Staub u. s. w. vermischt ist, vor seiner weiteren Verwendung gereinigt werden. Man löst es in einem steinernen Gefäße in seinem gleichen Gewicht kochendem destillirtem Wasser auf, filtrirt die Lösung heiß durch mit heißem Wasser genäßtes Druckpapier, und überläßt das Filtrat der Abkühlung, worauf man nach der Krystallisation die abgegoßene Mutterlauge zur Hälfte verdunstet und nochmals krystallisiren läßt; sämtliche Krystalle werden auf Fließpapier getrocknet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Will man das gereinigte Bittersalz in der Form des käuflichen, nämlich feinkrystallinisch und um so reiner erhalten, so setzt man das Gefäß mit der Salzlösung in ein anderes mit kaltem Wasser angefülltes Gefäß und rührt sie, sobald die Krystallisation eintritt, mit einem hölzernen Stäbchen um, was von Zeit zu Zeit wiederholt wird, bis sich keine neue Krystalle mehr zeigen, die auf einen mit Baumwolle lose verstopften Glasrichter gebracht, mit sehr wenig kaltem destillirtem Wasser ab gespült und nach dem Abtröpfeln getrocknet werden. — Enthält das käufliche Bittersalz auch Kupfer- oder Eisenvitriol, so soll man es nach Berzelius einige Zeit unter dem Zutritt der Luft gelinde glühen, bis die Metallsalze vollkommen zerlegt sind, und dann durch Krystallisation weiter reinigen. Zweckmäßiger ist es aber, die Bittersalzlösung einige Stunden unter öfterem Umrühren mit weißer Magnesia, die man zuvor mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt hatte, zu digeriren, wodurch das schwefelsaure Eisenorydul und Kupferoryd ebenfalls zerlegt und die abgeschiedenen Dryde durch Filtriren entfernt werden. Das auf die eine oder andere Weise gereinigte Salz wird als Magnesia sulphurica depurata, Sal amarum purum, gereinigtes schwefelsaure Magnesia, reines Bittersalz, aufbewahrt.

Eigenschaften. Die reine schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei langsamer Abkühlung und vollkommener Ruhe in farblosen, durchsichtigen,

rechtwinklig vierseitigen, gewöhnlich mit zwei Flächen zugeschärften Säulen, bei rascher Abkühlung und mechanischer Bewegung in kleinen, weißen, spießigen Krystallen, welche 51,5% Wasser enthalten und, bei Gegenwart von Chlormagnium, an der Luft etwas feucht werden, aber Neigung zum Verwittern haben, sobald sie rein sind. Sie schmilzt in der Wärme erst in ihrem Krystallwasser, und trocknet dann zu einer weißen, erst in strenger Glühhitze schmelzbaren Salzmasse ein, welche wasserfreie schwefelsaure Magnesia ist, schmeckt sehr bitter, schwach salzig und löst sich ungemein leicht in Wasser auf; 100 Th. Wasser nehmen bei 0° 25,76 Th. des krystallisirten Salzes und für jeden darüber gehenden Grad des 100theiligen Thermometers 0,47816 Th. mehr auf; im Weingeist ist sie unlöslich. Durch Glühen mit Kohle zerfällt die schwefelsaure Magnesia in Schwefel, welcher entweicht und in Magnesia, welche zurückbleibt. Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes wird durch die Formel $MgO + SO_3 + 7HO$ ausgedrückt, wovon aber nur 6 Aequiv. Wasser als wirkliches Krystallwasser, das siebente Aequiv. als Halhydratwasser zu betrachten ist, indem es durch viele Salze z. B. durch schwefelsaures Kali und Natron vertreten werden kann.

Prüfung. Die schwefelsaure Magnesia muß rein, weiß, trocken und in Wasser leicht löslich sein, und ihre Auflösung darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Gallustinctur verändert werden. Bringt kohlenfaures Kali oder Natron in der Auflösung nur einen schwachen oder gar keinen Niederschlag hervor (der bei reiner schwefelsaurer Magnesia in einer nicht zu verdünnten Lösung so stark sein muß, daß diese gänzlich in einen dicken Brei verwandelt wird), so ist sie mit Glaubersalz vermischt, oder das ganze Salz besteht nur daraus. Um nun die Menge des beigemischten schwefelsauren Natrons zu bestimmen, kann man verschiedene Wege einschlagen; entweder vermischt man das zu untersuchende Salz mit Kohlenpulver und etwas Fett, formt daraus Kugeln und setzt diese so lange einer starken Rothglühhitze aus, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen, worauf man den Rückstand in Wasser bringt, welches nichts davon lösen darf (indem schwefelsaure Magnesia in entweichenden Schwefel und Magnesia, schwefelsaures Natron aber in lösliches Schwefelnatrium verwandelt wird), oder man fällt eine kleine Menge des in Wasser aufgelösten Salzes mit essigsaurem Baryt, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, verdunstet dieselbe zur Trockne, glüht den Rückstand in einem Silber- oder Platinlöffel und übergießt ihn mit heißem Wasser, welches ihn theilweise oder gänzlich auflöst, wenn das Salz mit schwefelsaurem Natron vermischt ist oder gänzlich daraus besteht, indem reines Bittersalz bei dieser Behandlung nur in Wasser unlösliche Magnesia hinterläßt; oder man fällt nach Liebig eine bestimmte Menge in Wasser gelöstes Salz mit einer Auflösung von Schwefelbarium vollständig, entfernt den Niederschlag, wäscht ihn aus, fällt die ganze Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ab, setzt dabei etwas Ammoniak zu und glüht den Rückstand aus, wobei nichts hinterbleiben darf, wenn das Bittersalz rein war, bei Vermischung mit Glaubersalz aber genau die Menge desselben, was auf krystallisirtes Salz zu berechnen ist. Qualitativ läßt sich die Vermischung von Glaubersalz zum Bittersalz leicht dadurch nachweisen, daß man das Salz mit dem gleichen Gewicht kohlenfaurem Baryt und Wasser innigst zusammen reibt und schnell filtrirt, wo dann durch die Umwandlung des schwefelsauren Natron in kohlenfaures Natron das Filtrat alkalisch reagirt. Die gewöhnliche Verunreinigung des künstlichen Bittersalzes mit Chlormagnium und Chlorcalcium erkennt man an deren Löslichkeit in Weingeist, bei

dessen Verdampfen sie als eine zerfließliche Masse zurückbleiben. Eine zufällige Verunreinigung mit Alaun läßt sich dadurch erkennen, daß bei Gegenwart desselben in der mit vielem Wasser verdünnten Lösung des Bittersalzes doppelt kohlensaure Alkalien eine Trübung oder einen Niederschlag verursachen.

Anwendung. Das Bittersalz wird als ein in seinen dynamischen Eigenschaften ganz mit dem Glaubersalz übereinstimmendes, aber milder und ziemlich rasch purgirend wirkendes, die Digestionsorgane weit weniger angreifendes Mittel innerlich in Auflösungen, Mixturen und Emulsionen und äußerlich in Klystieren bei hartnäckigen Verstopfungen, eingeklemmten Brüchen, Darmgicht, gastrischen galligen Fiebern, gastrischem Scharlach und als chemisch wirkendes Mittel bei Bleikolik angewendet.

Magnesia phosphorica, Phosphas Magnesiae s. magnesicus, Phosphorsaure Magnesia oder Bittererde, entsteht bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf reine, kohlensaure oder essigsaure Magnesia oder bei der Zersetzung eines löslichen phosphorsauren Salzes durch ein lösliches Magnesiakalz, krystallisirt in sechsseitigen Säulen, verwittert an der Luft, schmeckt angenehm kühlend, ist nach der Formel $2 \text{ MgO} + \text{P}_2 \text{ O}_5$ zusammengesetzt, löst sich leicht in Wasser, zerfällt beim Kochen damit in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz und bildet mit Ammoniak ein sehr schwer lösliches basisches Doppelsalz, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, Magnesia ammoniato-phosphorica, welche sich in beträchtlicher Menge in den Hülsen des Getreides und aller Gräser, auch im Harn und in einigen Harnsteinen vorfindet und ein weißes körniges Pulver oder vierseitige Säulen darstellt, in Wasser sehr wenig, in den Lösungen des phosphorsauren Ammoniaks oder phosphorsauren Natron-Ammoniaks vollkommen unlöslich ist, beim Erhitzen Ammoniak entläßt und pyrophosphorsaure Magnesia hinterläßt; beide Salze sind nicht officinell, letzteres dient aber als Erkennungsmittel der Magnesia, indem es bei der Einwirkung von phosphorsaurem Ammoniak aus deren löslichen Salzen niedergeschlagen wird.

Magnesia silica, kiesel-saure Magnesia, findet sich theils mit Alkalien, Erden und Metalloryden in vielen Mineralien, theils ziemlich rein im Meerschäum, Speckstein, Talk, Asbest, Serpentin und Chrysolith. Der Meerschäum, Spuma marina, Leucaphrum, welcher sich an einigen Orten in Spanien, Natolien, Mähren, Portugal, England und der Krimm findet, bildet milde, wenig fett anzufühlende, undurchsichtige, weiße Massen mit einem Stich ins Gelbe, Rothe oder Graue, ist auf dem Bruch feinerdig, zuweilen groß- und flachmuschelartig, hängt stark an der Zunge, entläßt in der Hitze Wasser und wird schwarz, brennt sich auf Kohlen wieder weiß und schrumpft zusammen, enthält neben kiesel-saurer Magnesia auch Wasser und wird zur Verfertigung von Pfeifenköpfen und kleinen chemischen Defen benutzt. Der Speckstein oder die Spanische Kreide, Lapis Steatitis, Creta hispanica, findet sich in Baiern, im Erzgebirge, in Italien, Spanien u. s. w. und bildet gewöhnlich berbe, mitunter auch nierenförmige oder tropfsteinartige Massen, zuweilen auch Asterskrystalle, ist dichter und etwas härter als Talk, fühlt sich auch milde aber weniger fettig an, ist matt- oder schwach fettglänzend und weiß mit einem Stich ins Grüne, Graue und Rothe, giebt beim Erhitzen Wasser aus und wird schwärzlich, im offenen Feuer wieder weiß und sehr fest, besteht aus kiesel-saurer Magnesia mit Wasser und dient zum Reinigen und Poliren von Glas, Metall und weichen Steinen, zum Zeichnen von Tuch, zum Ausmachen von Fettflecken, zu Stöpfeln, die eine starke Hitze auszuhalten haben,

zu Schmelztiegeln, zum Schminken u. s. w. Der Talk oder Talc, Talcum venetum, findet sich in der Schweiz, in Steiermark, Böhmen, Schottland u. s. w., stellt mehr oder weniger große unförmliche Massen dar, welche sich leicht in dünne und biegsame Blättchen spalten, aber schwierig und nur in erwärmten Mörsern zerreiben lassen, doch sehr weich sind, sich milde, fast fettig anföhlen, perlmutterglänzend, in dünnen Blättchen fast durchscheinend sind und aus kiesel-saurer Magnesia mit etwas Eisenoryd bestehen; er dient zuweilen noch in der Thierarzneykunde und entweder rein oder mit Karmin gefärbt als unschädliche Schminke. Der Asbest, Feder-alun oder das Federweiß, Alumen plumosum, ist ziemlich verbreitet und kommt im Handel in dicken Massen vor, welche aus fest verbundenen, gleichlaufenden, aber oft nur lose zusammenhängenden, stechenden Fasern bestehen, ist weich anzuföhlen, auf dem Bruch faserig, perlmutter- oder seidenglänzend, von 1,5 bis 2,0 spec. Gewicht und weißer, mehr oder weniger ins Lauchgrüne spielender Farbe. Es wurde in früheren Zeiten innerlich und äußerlich für Menschen benutzt, findet aber jetzt nur noch in der Thierheilkunde Anwendung; jetzt wird er in den Apotheken besonders zur Benetzung mit Schwefelsäure, um die chemischen Zündhölzchen zu entzünden, benutzt. Die geschätzteste Varietät des Federweißes ist der sog. Amianth, welcher aus sehr langen elastischen Fäden besteht und zum Weben von unverbrennlicher Leinwand, zu Lampendochten für Berzelius'sche und Glühlämpchen verwendet wird. Der Serpentin hat für den Pharmaceuten nur in sofern Interesse, daß er zu Mörsern und Amuletten bearbeitet wird; der Chrysolith dient als Schmuckstein geringerer Art, indem die besseren Arten durchsichtig und grün sind.

Magnesia alba.

Magnesia carbonica s. subcarbonica, Carbonas s. Subcarbonas Magnesia s. magnesicus (richtiger: Carbonas Magnesia s. magnesicus cum Hydrate magnesico), Carbonas dulcis s. muriatica (unpassend) s. milis s. sedlicensis s. ebsamensis, Magnesia Salis amari, Terra amara aërata, Terra muriatica, Terra talcosa oxyanthracodes, Absorbens mineralis, Lac Terrae. Weiße Magnesia, kohlen-saure Magnesia, Bittererde oder Talkerde, luftsaure Bittererde, Bittersalzerde, muriatische Erde. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamb.

Geschichte und Vorkommen. Unter dem Namen Magnesia alba wurde im Anfange des vorigen Jahrhunderts von einem Domherrn zu Rom ein weißes Pulver verkauft, welches alle Krankheiten heilen sollte, dessen Bereitungsart zuerst von Coserle in Deutschland bekannt gemacht wurde; sie bestand darin, daß die Salpetermutterlauge eingedickt und ausgeglüht, der Rückstand aber mit Wasser ausgelaugt und Magnesia Nitri genannt wurde. Bereits 1707 fand Slevogt, daß sich die sog. Magnesia aus genannter Mutterlauge durch gereinigte Pottasche abscheiden lasse und Friedr. Hoffmann machte im Jahr 1722 den Vorschlag, die Magnesia aus der Mutterlauge der Salzfoolen darzustellen, der jedoch erst im Jahr 1755 von Black in Ausführung gebracht wurde, welcher aber auch die Mutterlauge des Meerwassers und das Ebsamer Salz (schwefelsaure Magnesia) hierzu benutzte und zugleich darthat, daß die Magnesia eine eigene Erdart enthalte, was von Marggraf, Bergman und anderen Chemikern bestätigt wurde. In England lernte man bald die weiße Magnesia von ungemein lockerer und leichter Beschaffenheit darstellen, weshalb die daselbst

bereitete der in anderen Ländern dargestellten vorgezogen wurde und mehrere deutsche Chemiker, wie namentlich Bucholz, sich veranlaßt sahen, auf die Ermittlung der hierzu nöthigen Handgriffe ihre Aufmerksamkeit zu richten; jetzt wird die Magnesia in deutschen Fabriken so ungemein locker und leicht dargestellt, daß längst der Vorzug der englischen verschwunden ist. Die wahre chemische Constitution der weißen Magnesia, die lange Zeit als reine kohlen-saure Magnesia betrachtet wurde, ist von Berzelius erforscht worden. — Eine aus gleichen Äquivalenten Magnesia und Kohlen-säure bestehende Verbindung findet sich im Mineralreich unter dem Namen Magnesit und stellt eine weiße erdige Masse dar; um dieselbe künstlich nachzubilden, muß man die officinelle weiße Magnesia mit Wasser anrühren und hierauf mit Kohlen-säure anschwängern, bis sich alle Magnesia aufgelöst hat, wobei man eine Auflösung von doppelt kohlen-saurer Magnesia = $MgO + 2 CO_2$, erhält, aus welcher beim freiwilligen Verdunsten einfach kohlen-saure Magnesia = $MgO + CO_2$, mit nahe 39% Krystallwasser in kleinen sechsseitigen Prismen anschießt, die an trockner, warmer Luft das Krystallwasser entlassen, dabei undurchsichtig und milchweiß werden, ohne ihre Form und Kohlen-säure zu verlieren und bei Berührung mit Wasser in doppelt kohlen-saure Magnesia, welche sich auflöst, und in ein basisches Salz, welches sich auch allein beim Uebergießen der Krystalle mit kochendem Wasser unter Entwicklung von Kohlen-säure bildet und in der Zusammensetzung der officinellen kohlen-sauren Magnesia entspricht, zerfallen.

Darstellung. Die weiße Magnesia wird wohl selten in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt, da sie aus chemischen Fabriken sehr billig und rein bezogen werden kann, was auch in den meisten Ländern gestattet ist. Sie wird in den chemischen Fabriken entweder aus Mineralwässern, wie in England und Böhmen aus dem Obsamer, Saidschüzer und Seidlitzer Wasser, oder aus der Mutterlauge mehrerer Salzsoolen und des Meerwassers durch Zersetzung mit kohlen-saurem Kali oder Natron gewonnen, wobei man mitunter solche Mineralwässer fogleich zur Fällung der Bittersalzwässer benutzt, welche kohlen-saures Natron enthalten. Nach Bucholz erhält man die weiße Magnesia von ungemein leichter und lockerer Beschaffenheit, wenn man eine kalte Auflösung von 8 Theilen schwefelsaurer Magnesia in 48 Theilen Wasser und einer kalten Auflösung von $13\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem kohlen-saurem Natron in 27 Theilen Wasser vermischt, und das Präparat soll nach demselben Chemiker dichter und schwerer ausfallen, wenn man eine heiße Auflösung von 8 Theilen schwefelsaurer Magnesia mit einer heißen Auflösung von $9\frac{1}{2}$ Theilen kohlen-saurem Natron vermischt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde sieden läßt. Erstere Angabe hat sich aber als unzweckmäßig erwiesen; Mosander machte nämlich die Beobachtung, daß die kohlen-saure Magnesia die Eigenschaft habe, sich mit kohlen-saurem Natron und Kali zu Doppelsalzen zu verbinden, von denen das mit kohlen-saurem Natron nicht durch Kochen und beim Auswaschen nur sehr langsam, unter Bildung eines sauren auflösllichen Salzes, zersetzt wird, dieses Salz sich aber bei der Bereitungsweise der weißen Magnesia nach der Bucholz'schen Methode bilden und dieses Präparat verunreinigen muß, während das Kalidoppelsalz schon bei der Behandlung mit Wasser in seine Bestandtheile zerfällt; deshalb schreiben auch alle Pharmakopöen, welche die Bereitungsweise der weißen Magnesia aufgenommen haben, zur Zersetzung der schwefelsauren Magnesia kohlen-saures Kali vor, welches aber frei von Kieselsäure sein muß, indem diese mit der Magnesia zugleich abgeschieden wird und dieselbe verunreinigt. In Beziehung auf die verschiedene Dichtigkeit

der weißen Magnesia haben spätere Erfahrungen die Bucholz'sche Angabe bestätigt und gezeigt, daß nur dann ein leichtes lockeres Präparat erhalten werde, wenn man sehr verdünnte Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Kali auf einander wirken läßt und den ausgewaschenen feuchten Niederschlag vor dem Trocknen in Formen von porösem Stein oder Kreide locker einbrückt, bis er zusammenhängend geworden ist, während concentrirtere und erhitzte Lösungen ein schweres sandartiges Präparat geben. — Diejenigen Pharmacopöen, welche die Bereitungsweise der weißen Magnesia aufgenommen haben, geben im Allgemeinen folgende Vorschriften, denen zu Folge ein mehr oder minder dichtes Präparat erhalten wird, während das aus dem Handel bezogene fast stets von gleicher äußerer Beschaffenheit zu erhalten ist.

Pharm. wirt. Eine unbestimmte Menge einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurer Magnesia durch die erforderliche Menge einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali zu zersetzen.

Pharm. bavar. 3 Th. schwefelsaure Magnesia und 2 Th. gereinigte Pottasche, jedes in 10 Th. kochendem Wasser gelöst, heiß vermischt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang unter Umrühren mit einem hölzernen Spatel gekocht.

Pharm. Hass. 3 Th. schwefelsaure Magnesia in 21 Th. warmem Wasser und 2 Th. gereinigte Pottasche in 12 Th. warmem Wasser gelöst, jede Lösung filtrirt und bei 40 bis 50° nach und nach unter beständigem Umrühren vermischt, so daß nicht alle Magnesia niedergeschlagen wird, im Fall dieses aber eingetreten ist, zu der Mischung noch etwas schwefelsaure Magnesia zu setzen.

Pharm. boruss. 1 Th. gereinigte schwefelsaure Magnesia in 6 Th. und 1 Th. gereinigte Pottasche in 4 Th. heißem Wasser gelöst, nach dem Filtriren vermischt und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht.

Pharm. slevs. hols. wie die Pharm. Hass., aber die gemischte Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Umrühren zu erhitzen.

Pharm. austriac. Gleiche Theile schwefelsaure Magnesia und kohlensaures Kali, jedes in der 20fachen Menge heißem Wasser gelöst, filtrirt, die Lösungen vermischt und 1 bis 2mal aufkochen lassen.

Pharm. badens. Gleiche Theile gereinigte schwefelsaure Magnesia und reines kohlensaures Kali, jedes in der 12fachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser gelöst, die Lösungen nöthigen Falles filtrirt und kochend heiß mit einander vermischt.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag wird nach dem Abfließen der hellen Flüssigkeit auf einen mit Wasser genähten leinenen Spitzbeutel gebracht und hier so lange mit heißem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Ausfließwasser beim Verdampfen, außer etwas gelöster kohlenaurer Magnesia, keine Salztheile mehr enthält, worauf man ihn auf die oben angegebene Weise erst in Formen bringt oder ihn sogleich auf Fliesspapier ausgebreitet trocknet. Die Flüssigkeit kann nach dem Sättigen mit Schwefelsäure auf schwefelsaures Kali benutzt werden.

Erklärung. Bei der Einwirkung von kohlensaurem Kali auf schwefelsaure Magnesia tauschen beide Salze gegenseitig ihre Bestandtheile aus, so daß schwefelsaures Kali und neutrale kohlensaure Magnesia entstehen, welche letztere aber durch die Einwirkung des Wassers sogleich in saure, kohlensaure Magnesia, welche sich auflöst, und in die sog. weiße Magnesia zerfällt, die sich als unauflöslich abscheidet; der Proceß läßt sich durch die Formeln

$5 (\text{MgO} + \text{SO}_3) + 5 (\text{KO} + \text{CO}_2) = 5 (\text{KO} + \text{SO}_3) + 5 (\text{MgO} + \text{CO}_2)$ und
 $5 (\text{MgO} + \text{CO}_2) + \text{HO} = (\text{MgO} + 2 \text{CO}_2) + (4 \text{MgO} + 3 \text{CO}_2 + \text{HO})$
 verständlichen. Werden hingegen die Lösungen des kohlensauren Kali und der schwefelsauren Magnesia kochend heiß mit einander vermischt, so wird auch die doppelt kohlensaure Magnesia zerlegt, indem sie einen Theil ihrer Kohlensäure entläßt, alle Bittererde fällt als weiße Magnesia nieder und die frei gewordene Kohlensäure entweicht oder verbindet sich mit dem noch vorhandenen kohlensauren Kali zu anderthalb-kohlensaurem Kali. Durch das Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser wird der Verlust an Präparat vermindert, indem dieses in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem ist.

Eigenschaften. Die leichte weiße Magnesia des Handels stellt eine leichte, lockere, lose zusammenhängende Masse in der Form länglich viereckiger Stücke dar, welche sich beim Reiben durch ein Haarsieb in ein höchst zartes, blendend weißes, lockeres Pulver verwandeln; die schwere weiße Magnesia bildet ein mehr rauhes, sandig anzuführendes Pulver; beide reagiren kaum oder nur schwach alkalisch, sind ohne Geruch und Geschmack und lösen sich sehr schwierig in Wasser; nach Fyfe ist sie in 2500 Theilen kaltem und in 9000 Theilen kochendem Wasser löslich. Sie löst sich unter Aufbrausen und leicht in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure, auch in überschüssiger Weinstein- säure und Citronensäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $4 \text{MgO} + 3 \text{CO}_2 + \text{HO}$ ausgedrückt und Berzelius betrachtet sie als eine Verbindung von 3 Aequiv. neutraler kohlensaurer Magnesia = $3 (\text{MgO} + \text{CO}_2)$ mit 1 Aequiv. Magnesihydrat ($\text{MgO} + \text{HO}$). Schon beim gelinden Glühen entläßt sie ihre Kohlensäure und das Wasser vollständig und verwandelt sich in reine Bittererde. — Die weiße Magnesia löst sich in 48 Theilen kohlensaurem Wasser zu einer das Lackmuspapier röthenden, aber Veilchenfärbung grünenden und Rhabarber schwach bräunenden Flüssigkeit, welche unter dem Namen Aqua Magnesia aërata, kohlensaures Magnesiawasser, jetzt als Arzneimittel angewendet wird.

Prüfung. Die weiße Magnesia muß die angeführten Eigenschaften besitzen und darf nach gehörigem Ausglühen an kochendes Wasser keine salzigen oder alkalischen Substanzen mittheilen, also dieses nachher weder auf Curcumäpapier reagiren, noch durch Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd getrübt oder gefällt werden. Sie muß sich in verdünnter Schwefelsäure mit starkem Aufbrausen vollständig auflösen, darf dabei keinen Absatz von schwefelsaurem Kalk bilden und die Lösung weder durch doppelt kohlensaure Alkalien (Thonerde) noch durch Oxalsäure (Kalkerde) verändert werden, und muß sich bei dem Auflösen in Säuren überhaupt frei von Kiesel- erde zeigen. Ein Eisengehalt giebt sich schon durch das Glühen der weißen Magnesia an der entstehenden Färbung und in der salzsauren Auflösung durch Gallustinktur an dem schwarzen Niederschlag kund. Zuweilen soll die weiße Magnesia auch selenhaltig (wenn vielleicht aus einem selenhaltigen Talkschiefer Bittersalz und daraus die Magnesia bereitet wurde) und mangan- haltig sein; das Selen bleibt beim Lösen in verdünnter Salzsäure ungelöst und giebt sich durch den rettigartigen Geruch des erhitzten Rückstandes kund, und Mangan färbt die Magnesia beim Glühen mehr rosenfarben, während das Eisen eine Rostfarbe bedingt. Eine Vermengung mit Stärkmehl giebt sich durch die Verkohlung beim Erhitzen, durch die Kleisterbildung mit kochendem Wasser und durch Jodwasser zu erkennen.

Anwendung. Die weiße Magnesia wirkt der kohlensauren Kalkerde

d. h. den präparirten Austerschalen u. s. w. analog, unterscheidet sich aber von dieser darin, daß sie mit den in dem Darmkanal befindlichen Säuren Salze bildet, die eröffnend und gelinde purgirend wirken. Sie wird insbesondere gegen Säure in den ersten Wegen und dadurch bedingte Krankheiten und Krämpfe der Kinder in Pulvern und Schüttelmirturen angewendet und ist nach Orfila das beste Antidot bei Vergiftungen mit Mineralsäuren. Sehr zweckmäßig wird sie als Zusatz beim Brodbacken benutzt, wenn das Mehl von unreifem oder halbverdorbenem Getreide abstammt.

Magnesia tartarica, weinsteinsaure Magnesia, ist ein in Wasser unlösliches Salz, welches aber in Verbindung mit weinsteinsaurem Kali ein Doppelsalz, die weinsteinsaure Kali-Magnesia bildet, das sehr löslich ist, beim Verdampfen in kleinen, nicht hygroskopischen Krystallen anschießt und einen Bestandtheil der Potio Riveri aus weißer Magnesia und Weinstein ausmacht.

Die übrigen Magnesia-salze haben bis jetzt kein pharmaceutisches Interesse:

F. Alaunerdesalze.

Alumina sulphurica.

Sulphas Aluminae s. aluminicus, Argilla sulphurica s. vitriolata, Vitriolum Argillae, Alaunerdesulphat, schwefelsaure Alaun- oder Thonerde, Thonvitriol.

Allgemeines. Man erhält diese Verbindung wenn man Alaun-erdehydrat in verdünnter Schwefelsäure auflöst, oder reinen Thon mit mäßig concentrirter Schwefelsäure oder ein Gemenge von Eisenvitriol, Thon und Wasser digerirt, und die verdünnte filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdunstet, wo alsdann das Salz in weißen, perlmutterglänzenden, dünnen, biegsamen, luftbeständigen Blättchen krystallisirt. Die schwefelsaure Thonerde hat einen süßen, zusammenziehenden Geschmack und löst sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 0° 86,85, bei + 10° 95,80, bei 20° 107,35, bei 30° 127,63, bei 40° 167,65, bei 50° 201,36, bei 60° 262,63, bei 70° 348,18, bei 80° 467,30, bei 90° 678,81, und bei 100° 1131,98 Theile krystallisirte schwefelsaure Thonerde auf. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $Al_2 O_3 + 3 SO_3 + 18 HO$ ausgedrückt; in gelinder Hitze entläßt sie anfangs ihr Krystallwasser und verwandelt sich in eine weiße poröse Masse, welche anfangs im Wasser unlöslich ist, mit der Zeit aber durch Liegen an der Luft wieder Löslichkeit erhält; in noch stärkerer Hitze entläßt sie die Schwefelsäure und es hinterbleibt reine Thonerde. Ihre Auflösung in Wasser giebt mit Ammoniak einen weißen Niederschlag von basisch schwefelsaurer Thonerde oder Alaunerde, eine Verbindung, welche nach der Formel $Al_2 O_3 + SO_3 + 9 HO$ zusammengesetzt ist und sich natürlich als Aluminat in dem Garten des Waisenhauses zu Halle vorfindet. — Die schwefelsaure Thonerde hat eine große Neigung, mit den schwefelsauren Alkalien leicht krystallisirbare Verbindungen zu bilden, die unter dem allgemeinen Namen Alaun bekannt sind, und dient als Erkennungsmittel für Kali durch die charakteristische Krystallform der sich bildenden schwefelsauren Kali-Thonerde.

Alumina kalico-sulphurica.

Kali aluminoso-sulphuricum, Sulphas Aluminae et Potassae s. kalicus, Sulphas aluminico-kalicus, Alumen, Alumen kalicum; Schwefelsaures Alaunerde- oder Thonerde-Kali, Alaun, Kalialaun. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens. und Codex hamburg.

Darstellung. Dieses schon von Plinius beschriebene Salz, dessen Bereitung aber erst seit drei Jahrhunderten von der syrischen Stadt Rocca (daher früher Rocca-Alaun benannt) nach Europa übergegangen ist und das sich fertig gebildet in dem Alaunstein von Tolfa und als Auswitterung an den Alaunfelsen und Alaunschiefer in vulkanischen Gebirgen vorfindet, wird im Großen in eigenen Anstalten, auf den sog. Alaunhütten oder Alaunwerken, auf die Art bereitet, daß man die durch Auslaugen des gerösteten und verwitterten Alaunschiefers oder durch Behandlung des Thons mit Schwefelsäure erhaltene Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem oder kohlen-saurem Kali oder auch mit Chlorkalium (Seifeniederunterlauge) so lange versetzt, als noch ein weißes Pulver, das sog. Alaunmehl, niedergeschlagen wird, worauf man dieses von der überstehenden Flüssigkeit trennt, in seinem gleichen Gewicht kochenden Wasser auflöst und die Lauge in großen Fässern der Abkühlung überläßt, wobei sich so starke Krystallrinden bilden, daß dieselben nach dem Auseinandernehmen der Fässer und Ablaufen der Mutterlauge die Form der Fässer beibehalten und ohne weitere Emballage in den Handel gebracht werden können. Der so erhaltene Alaun führt die Namen Alumen crudum, Alumen album, Alumen glaciale oder Alumen saccharinum, roher oder weißer Alaun, und ist nicht vollkommen rein. — Der natürlich vorkommende Alaun ist in dem Alaunstein mit Thonerdehydrat verbunden, und wird nach Cordier auf die Weise ausgezogen, daß man den Alaunstein gelinde röstet, wodurch das Hydrat zersetzt und seine Verwandtschaft zum Alaun aufgehoben wird, dann einige Zeit unter öfterem Anfeuchten mit Wasser der Luft aussetzt, hierauf mit Wasser auslaugt und die Lauge durch Verdampfen zur Krystallisation befördert. Dieser so erhaltene, sich durch seine eigenthümliche Krystallisation und Reinheit auszeichnende Alaun kommt in dem Handel mit einem blaßrothen Pulver bestäubt als Alumen romanum, Römischer Alaun, vor und wird sehr geschätzt, weshalb er auch künstlich nachgeahmt wird. — Zum innerlichen Gebrauch wird der römische Alaun von dem blaßrothen, aus Eisenoryd und Thonerde bestehenden Pulver durch bloßes Sieben und Abspülen mit Wasser befreit, der gewöhnliche Alaun muß aber von einem Rückhalt von schwefelsaurem Eisenorydul, das er immer enthält, dadurch getrennt werden, daß man ihn in der kleinsten Menge kochendem Wasser auflöst und die filtrirte Auflösung unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stab erkalten läßt, die gebildete feinkrystallinische Salzmasse auf ein leinenes Tuch gießt, mit wenig kaltem Wasser abwäscht und zuletzt trocknet. Diese Reinigung des Alauns, die nur von der Pharm. bavar. vorgeschrieben wird, muß mit jedem Alaun, welcher als Alumen depuratum aufzubewahren ist, und innerlich angewendet wird, vorgenommen werden.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in wasserhellen regelmäßigen Oktaedern, oft mit abgestumpften Ecken und Kanten, zuweilen aber auch, wenn seine Lösung etwas überschüssige Thonerde enthält, wie es bei dem römischen Alaun der Fall ist, oder beim Versetzen der Lösung mit Kalilauge,

bis der sich zeigende und wieder verschwindende Niederschlag beständig zu werden anfängt, in Würfeln, und stellt, wie er im Handel vorkommt, gewöhnlich große Massen dar, welche zusammenhängende gegliederte Säulen oder Bruchstücke sind; alle Krystalle enthalten Wasser und verwittern schwach und oberflächlich an der Luft. Der Alaun, schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser, entläßt dieses unter Aufschäumen und verwandelt sich endlich in eine weiße, lockere oder schwammige Masse, welche gebrannter, calcinirter, ausgetrockneter oder schwammiger Alaun, Alumen ustum, calcinatum, exsiccatum s. spongiosum genannt, als äußerliches Heilmittel angewendet und auf die Weise bereitet wird, daß man einen geräumigen heftigen Tiegel in einem Windofen mit brennenden und todtten Kohlen umgiebt, eine Portion Alaun hineingiebt und diesen so lange erhitzt, bis er sein Krystallwasser verloren und sich in eine weiße schwammige Masse verwandelt hat, die man herausnimmt und nun eine neue Portion Alaun in den Tiegel giebt, was so oft wiederholt wird, bis man die gewünschte Menge von gebranntem Alaun erhalten hat. — Der krystallisirte Alaun hat einen süßlichen und zusammenziehenden Geschmack und löst sich in Wasser, nicht in Weingeist; nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser von 0° 3,90, von + 10° 9,52, von 20° 15,13, von 30° 22,01, von 40° 30,92, von 50° 44,11, von 60° 66,65, von 70° 90,67, von 80° 134,47, von 90° 209,31 und von 100° 357,48 Theile Alaun auf. — Der gebrannte Alaun ist im frischen Zustand geschmacklos und unlöslich in Wasser, erhält aber durch Liegen an der Luft seine Wirkung auf die Geschmacksorgane und Löslichkeit in Wasser wieder; nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 0° 2,10, bei 10° 4,99, bei 20° 7,74, bei 30° 10,94, bei 40° 14,88, bei 50° 20,09, bei 60° 26,70, bei 70° 35,11, bei 80° 45,66, bei 90° 58,64 und bei 100° 74,53 Theile gebrannten Alaun auf. Dieser wird bei starkem Feuer fast ganz zersezt, indem Sauerstoffgas und schwefelige Säure entweichen und ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und reiner Alaunerde hinterbleibt; wird er zugleich mit Kohle vermengt und in einem verschlossenen Gefäße bis zum anfängenden Weißglühen erhitzt, so wird auch die Säure des Kalisalzes zersezt und es hinterbleibt ein schwarzes Pulver, welches ein Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle ist und die Eigenschaft besitzt, nach dem Erkalten sich an feuchter Luft zu entzünden; es ist nach dem Entdecker Homberg's Pyrophor genannt worden und wird nach J. W. Döbereiner von sehr leichter Entzündlichkeit und Brennbarkeit erhalten, wenn man gleiche Theile gebrannten Alaun, gereinigte Pottasche und Kienruß innigst vermengt und das Gemenge in einem mit einem Kreidestöpsel verschlossenen Flintenlauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang stark glüht, nach dem Erkalten aber in kleine, trockene und luftdicht zu verschließende Gläser bringt. Der gebrannte Alaun ist nach der Formel $(Al_2O_3 + 3SO_3) + (KO + SO_3)$ zusammengesetzt, und der krystallisirte enthält 24 Aequiv. Wasser.

Prüfung. Der Alaun muß die angeführten Eigenschaften besitzen und — bis auf die äußere Färbung des römischen Alauns — ganz farblos sein; als rother Alaun, Alumen rubrum, kommt jetzt mitunter statt des römischen Alauns eine Sorte in ansehnlichen, rothen, durchsichtigen, nicht beständigen Krystallen vor, die eisen- und manganhaltig ist, und aus Braunschweig eine andere, die Kobalt enthält, weshalb beide Sorten nicht zum arzneilichen Gebrauch angewendet werden dürfen. Der gewöhnliche Alaun enthält gewöhnlich mehr oder minder viel schwefelsaures Eisenoryd, welches dann die Stelle der schwefelsauren Thonerde theilweise oder gänzlich vertritt, ohne in seinem Aeußeren abweichende Eigenschaften zu zeigen, indem nach

Berzelius das schwefelsaure Eisenoxyd-Kali dem Alaun vollkommen gleich; eine solche Verunreinigung oder Substituierung läßt sich aber leicht in der wässerigen Lösung durch Gallustinktur an der entstehenden blau-schwarzen Färbung, durch Blutlaugensalz an dem sich bildenden Berlinerblau und durch Nefkali erkennen, indem dieses in reinem Alaun einen weißen, im Uebermaß wieder löslichen, in eisenhaltigen aber einen braunen, unlöslichen Niederschlag verursacht. Eine Verunreinigung mit Kupfersalz wird durch die mittels Ammoniak entstehende blaue und durch die mit Blutlaugensalz entstehende rothe Färbung, die mit Zinn aber durch den mit Goldchlorid entstehenden Goldpurpur entdeckt.

Anwendung. Der Alaun wird als ein adstringirendes, blutstillendes Mittel innerlich in Pulvern, Pillen und Lösungen bei typhös-septischen Fiebern, Schleimflüssen, Blutflüssen und serösen Profluvien, bei Bleikolik und mehreren andern Krankheiten und äußerlich als Streupulver gegen Hornhautflecke, Traubengeschwülste und wucherndes wildes Fleisch, als Gurgelwasser bei Bräunen und Speichelfluß, zu Einspritzungen bei Gebärmutterblutungen, Samen- und weißem Fluß, zum Betupfen gegen Scheiden-, Gebärmutter- und Mastdarmvorfälle u. s. w. angewendet und macht einen Bestandtheil des Serum Lactis aluminatum (auf 1 Pfund Milch 20 bis 30 Gran Alaun), des Saccharum aluminatum (aus gleichen Theilen Zucker- und Alaunpulver), des Pulvis stypticus (s. Tabellen) und des von dem Codex hamb. unter dem Namen Alumen draconisatum aufgenommenen Alumen febrifugum s. tinctum Mynsichti, Specificum Helvetii, aus; letzteres wird auf die Weise bereitet, daß man 2 Th. Alaun in einem eisernen Löffel zum Schmelzen bringt, dann 1 Th. Drachenblutpulver zusetzt und die Masse nach dem Erkalten zerreibt; auf gleiche Weise wird das Alumen kinosatum des Codex hamb. aus 2 Th. Alaun und 1 Th. Kino bereitet. Technisch benützt man den Alaun insbesondere in der Färberei als Beize für adjective Farben und bereitet für gleiche Zwecke salpetersaure, essigsäure und weinstein-säure Thonerde oder Alaunerde durch Zersetzung des Alauns mit Salpeter, Bleizucker und Weinstein. Auch dient der Alaun betrügerischer Weise zur Verfälschung von Lebensmitteln, wie des Weins, des Branntweins und namentlich des Mehles, welches durch einen Zusatz von $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{300}$ Alaun die Eigenschaft erhält, ein lockeres, weißeres und weniger teigiges Brod zu geben, wenn es verdorben war, und beim Backen mehr Wasser zu binden. Man erkennt den Alaun in solchen Fällen auf die Weise, daß man die trockne oder zur Trockne verdunstete Substanz in einem eisernen Tiegel glüht, den Rückstand mit etwas verdünnter Schwefelsäure in einer Porcellanschale digerirt, dann filtrirt und zur Krystallisation verdunstet, wo sich, wenn Alaun wirklich vorhanden war, in kurzer Zeit die deutlich ausgebildeten charakteristischen octaëdrischen Krystalle desselben bilden, die dann näher untersucht werden.

Alumina natrico-sulphurica, Sulphas aluminico-natricus, Alumen natricum, Schwefelsaures Alaunerde- oder Thonerde-Natron, Natronalalaun, bildet sich, wenn schwefelsaure Thonerde mit schwefelsaurem Natron vermischt zur Krystallisation verdunstet wird, und bildet dem Kalialaun in der Form ganz gleiche Krystalle, die aber an der Luft leicht verwittern und zu einem weißen Mehl zerfallen, ungemein leicht im Wasser löslich und nach der Formel $(\text{NaO} + \text{SO}_3) + (\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3) + 26 \text{HO}$ zusammengesetzt sind.

Alumina ammoniato-sulphurica, Sulphas aluminico-ammonicus, Alumen ammonicum, Schwefelsaures Alaunerde- oder Thonerde-Ammoniak, Ammoniakalalaun, findet sich natürlich in einem Braunkohlenlager

bei Tschermig in Böhmen und kommt zuweilen statt des Kalialauns im Handel vor; er wird auf gleiche Weise erhalten, nur daß statt eines Kalisalzses ein Ammoniaksalz, wie rohes kohlen-saures oder schwefelsaures Ammoniak oder auch nur gefaulter Harn genommen wird, unterscheidet sich von dem Kalialaun nur dadurch, daß er in stärkerer Hitze und beim Uebergießen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt, und ist nach der Formel $(\text{H}_2 \text{NO} + \text{SO}_3) + (\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3) + 24 \text{HO}$ zusammengesetzt. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser bei 0° 5,22, bei $+10^\circ$ 9,16, bei 20° 13,66, bei 30° 19,29, bei 40° 27,27, bei 50° 36,51, bei 60° 51,29, bei 70° 71,97, bei 80° 103,08, bei 90° 187,82 und bei 100° 421,90 Th. krystallisirten Ammoniakalaun auf.

Alumina silica, Kieselsaure Alaunerde oder Thonerde, kommt im Mineralreich ungemein häufig vor und stellt die Porcellanerde und die übrigen verschiedenen Thonarten dar, von denen einige als Arzneimittel im Gebrauch sind, wie 1) Argilla alba, weißer Thon, Pfeifenthon, Pfeisenerde, die weiße Varietät des sog. Töpferthons, findet sich an sehr verschiedenen Stellen unserer Erde, hat im Kleinen einen feinerdigen, im Großen einen unebenen grobkörnigen Bruch, hängt stark an der Zunge, fühlt sich etwas fettig an, erhält auf dem Strich etwas Glanz und färbt etwas ab, zerfällt im Wasser zu einem feinen Pulver, bildet mit wenig Wasser einen zähen, bildsamen Teig, brennt sich weiß und hart und schmilzt im strengsten Feuer an den feinsten Ranten zu einem weißen Glase oder zu einer Schlacke; dient im geschlemmten Zustand in der Thierarzneykunde und äußerlich zum Einstreuen der wunden Stellen an Kindern; 2) Lithomarga, Medulla Saxorum, Terra miraculosa Saxoniae, Axungia s. Medulla Lunae, Steinmark, Sächsische Wundererde, in schmalen Gängen, Klüften und Adern verschiedener Gebirge, namentlich in Sachsen vorkommend, bildet mitunter kugelige, sonst formlose, derbe, feste Massen mit erdigem, fast muscheligen Bruch, ist grauweiß, oft ins Violetthrothe und Gelbliche spielend, mitunter auch gefleckt, aber immer matt und nur durch den Strich mit harten Körpern etwas glänzend, fühlt sich fettig an, färbt nicht ab, hängt an der feuchten Lippe und wird durch Wasser nur wenig verändert; es diente früher als zusammenziehendes Mittel, jetzt noch als Polirmittel für manche Steinarten und kam früher in kleine Scheiben geformt und mit einem Siegel versehen als Terra sigillata alba s. melitensis s. de Malta s. de St. Pauli s. turcica alba, weiße Siegelerde, türkische oder Maltheiser Erde, in den Handel; 3) Bolus alba, weißer Bolus, welcher aus Schlessien, Salzburg und Böhmen in Form großer, weißer, zum Theil gelblicher oder graulicher Würfel zu uns kommt, unterscheidet sich kaum vom Steinmark; gewöhnlich wird jetzt statt seiner der weiße Thon benutzt; 4) Bolus armena s. orientalis, Argilla ferruginea rubra, Armenischer Bolus, welcher ehemals aus Armenien eingeführt wurde, jetzt aus Sachsen, Böhmen, Ungarn und Frankreich, bildet derbe Massen, welche auf dem Strich Fettglanz und eine blaß braunrothe Farbe haben, sich leicht im Wasser zertheilen lassen, die Finger beschmutzen und eisenhaltig sind; 5) Bolus rubra vulgaris, Rother Bolus, welcher aus Böhmen und Salzburg zu uns kommt, bildet große viereckige Stücke und hat eine mehr dunkelrothe, ins Braune sich neigende Farbe und fühlt sich nicht so fettig an, als der armenische Bolus, hat wenig Zusammenhang, enthält mehr Eisen und wird wie der armenische Bolus nur noch äußerlich und in der Thierarzneykunde gebraucht; beide Sorten kamen auch früher in Scheibenform und mit einem Siegel versehen als Terra sigillata rubra, Rother Siegelerde, aus der Türkei in den

Handel; 6) Terra Lemnia, Lemnische Erde, früher von der Insel Lemnos eingeführt, enthält außer kiesel-saurer Thonerde auch Wasser und größere oder geringere Quantitäten von Magnesia und Eisenoryd, wurde auch in Scheiben geformt und mit einem Siegel versehen als Terra sigillata silesiaca grisea s. lutea strigonensis, Axungia s. Medulla Solis, Schlesi-sche graue Siegelerde, in den Handel gebracht.

Alumina s. Argilla acelica, Acetas Aluminae s. aluminicus, Essig-saure Alaun- oder Thonerde, wird neben essig-saurem Kali bei der Zer-sehung des Alauns mit Bleizucker, rein aber durch Lösen von reinem Alaun-erde-hydrat in concentrirtem Essig erhalten, ist nicht krystallisirbar, sondern trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummi-ähnlichen Masse ein, zer-sezt sich schon in mäßiger Wärme in Essig-säure und ein basisches Salz, schmeckt stark zusammenziehend und ist un-gemein löslich in Wasser. Dieses Salz dient hauptsächlich als Beizmittel in der Färberei und als Reagens auf Kalisalze, ist aber auch gegen chronischen Samenfluß, Blutausswurf u. s. w. empfohlen worden.

Alumina tartarica, Tartaras Aluminae s. aluminicus, Wein-stein-saure Alaun-erde oder Thonerde, wie sie durch Zer-sehung des Alauns mit Weinstein erhalten wird, dient in der Färberei, ist nicht krystallisirbar und deßhalb merkwürdig, daß sie das einzige Thonerde-salz ist, welches man bis jetzt im Pflanzenreich (in Lycopodium complanatum nach Rosenius, dessen Aufguß auch in der Färberei benutzt wird) aufgefunden hat.

Die übrigen Salze der Thonerde haben kein pharmaceutisch-medicinisches Interesse.

G. Eisensalze.

Ferrum nitricum oxydulatum, Nitrus ferrosus s. Oxyduli Ferri, Eisen-orydul-nitrat, salpeter-saures Eisen-orydul, bildet sich beim Lösen von Eisen in sehr verdünnter Salpeter-säure oder bei der Ein-wirkung von metallischem Eisen auf salpeter-saure Kupferlösung, läßt sich aber besser durch doppelte Wahlverwandtschaft aus gleichen Aequivalenten schwefel-saurem Eisen-orydul und salpeter-saurem Baryt oder Kalk darstellen, wobei sich schwefel-saurer Baryt oder Kalk als unlöslich abscheiden und salpeter-saures Eisen-orydul in Auflösung bleibt, welches beim Verdunsten in gelinder Wärme in hellgrünen, dem Eisen-chlorür ähnlichen, leicht in Wasser löslichen und sehr leicht zer-sehbaren Krystallen anschießt und in der neueren Zeit als ein äußerliches Mittel gegen Brandschäden u. s. w. angewendet wird; seine Zusammen-sezung wird durch die Formel $FeO + NO_2$ ausgedrückt.

Ferrum nitricum oxydatum, Nitrus ferricus s. Oxydi Ferri, Nitrum ferrosus, Eisen-orydul-nitrat, salpeter-saures Eisen-oryd, Eisen-salpeter, erhält man durch Auflösen von Eisen oder Eisen-oryd in warmer Salpeter-säure; bildet bei etwas vorherrschender Säure nach dem Abdampfen farblose vierseitige Säulen oder eine kaum gefärbte strahlig krystallinische Masse, ist an der Luft zerfließlich und leicht in Wasser und Weingeist löslich; die neutrale wässrige Lösung wird beim Erhitzen unter Abscheidung eines basischen Salzes zer-sezt. In neuerer Zeit wird das salpeter-saure Eisen-oryd, welches nach der Formel $Fe_2O_3 + 3NO_2$ zusammen-gesezt ist, gegen chronische Diarrhöen angewendet, wozu der Codex hamburg. als Liguor Ferri nitrici vorschreibt, 2 Trachmen reines Eisen in 3 Unzen concentrirter Salpeter-säure (von 1,22 spec. Gewicht) aufzulösen, die Lösung bis zur Syrup-consistenz zu verdampfen und den Rückstand in so viel

destillirtem Wasser aufzulösen, daß das Filtrat 5 Unzen dem Gewicht nach beträgt und ein spec. Gewicht von 1,145 hat.

Ferrum sulphuricum oxydulatum.

Sulphas ferrosus s. Oxyduli Ferri, Vitriolum Martis s. viride, Sal Martis, Eisenorydulsulphat, schwefelsaures Eisenorydul, Eisenvitriol, grüner Vitriol. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Der Eisenvitriol, welcher schon den Alten im unreinen Zustand bekannt gewesen zu sein scheint und sich in schwefeleisenhaltigen Eruben erzeugt, wird im Großen in besonderen Anstalten, auf den sog. Vitriolwerken oder Vitriolhütten, durch Rösten oder Verwitternlassen des natürlichen Schwefeleisens, Auslaugen desselben, Sättigen der gebildeten freien Schwefelsäure mit Eisen und Krystallisiren gewonnen und kommt als Vitriolum commune s. Martis venale, Vitriolum anglicum, hungaricum s. romanum, Chalcanthum viride, Gemeiner Eisenvitriol, Englischer, Ungarischer oder Römischer Vitriol, Kupferwasser, in den Handel, enthält aber noch verschiedene andere schwefelsaure Salze, wie die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Magnesia und Kalk beigemengt. Für den pharmaceutischen und medicinischen Gebrauch soll er nach den angegebenen Pharmakopöen in den Apotheken auf die Weise bereitet werden, daß man 2 Theile reine kupferfreie Eisenfeile oder kleine eiserne Nägel in einem Glaskolben mit einer Mischung aus 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 12 Theilen Wasser übergießt und das Ganze in gelinder Wärme so lange stehen läßt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, worauf man den Inhalt des Kolbens im Sandbad oder über freiem Feuer fast bis zum Sieden erhitzt, diese Temperatur ein oder mehrere Stunden unterhält, bis kein Wasserstoffgas mehr austritt, und dann die Flüssigkeit kochend heiß in eine Porcellanschale filtrirt, wo beim Erkalten das schwefelsaure Eisenorydul auskrystallisirt und durch Verdunsten der Mutterlauge in noch größerer Quantität erhalten wird. Nach der Pharm. badens. und dem Codex hamburg. soll man in das Krystallisirgefäß einige Tropfen Schwefelsäure gießen und das Filtrat durch Umschwenken damit vermischen. Die erhaltenen Krystalle werden mit wenig kaltem destillirtem Wasser (und zuletzt nach dem Codex hamburg. mit Weingeist) abgespült, und zwischen Fliesspapier getrocknet. Ist der künstliche Eisenvitriol frei von Zink, so kann er durch Behandlung seiner wässerigen, wenig mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit metallischen Eisen auf reines schwefelsaures Eisenorydul verwendet werden. Als Nebenprodukt erhält man auch dieselbe bei der Bereitung des Wasserstoffgases aus Eisen und Schwefelsäure (s. S. 8 d. B.) oder des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen (welches selbst Kupfer enthalten kann, da dieses durch den Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird) und Schwefelsäure (s. Bd. 1. S. 294.); die erhaltenen Flüssigkeiten werden unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und metallischem Eisen concentrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Trocknen des krystallisirten schwefelsauren Eisenoryduls muß bei gewöhnlicher Temperatur und rasch statt finden, da es sich sonst theilweise höher oxydirt; auch muß es in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Erklärung. Ueber die Bildung des schwefelsauren Eisenoryduls findet sich die Belehrung unter S. 10 und 296. d. B.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Eisenorydul krystallisirt in durchsichtigen, blaßbläulichgrünen, schiefen, rhombischen Prismen und deren

Abänderungen, ist von 1,82 spec. Gewicht, verwittert an der Luft und wird weiß, später durch höhere Drydation braungelb, schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, entläßt dieses gänzlich und verwandelt sich in ein weißes Pulver, welches in höherer Temperatur noch weiter zersetzt wird, indem es sich anfangs in basisches schwefelsaures Eisenoryd verwandelt und dieses zuletzt in Schwefelsäure und rothes Eisenoryd, bekannt als Colcothar Vitrioli, Caput mortuum Vitrioli, Colcothar, Braunroth, Englischroth, zerfällt. Es hat einen säuerlich zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack und löst sich leicht in Wasser; nach Brandes erfordert 1 Theil schwefelsaures Eisenorydul bei 10° 1,542, bei 15° 1,432, bei 25° 0,868, bei 32, 5° 0,655, bei 46° 0,440, bei 60° 0,376, bei 70° 0,394, bei 84° 0,375, bei 90° 0,270 und bei 100° 0,30 Th. Wasser zur Lösung; die wässerige Lösung zieht aus der Luft sehr begierig Sauerstoffgas an, besonders wenn sie mit Stickstofforydgas gesättigt worden ist, und läßt basisches schwefelsaures Eisenoryd fallen, und wird nicht durch Schwefelwasserstoff verändert, weshalb dieser zur Entfernung fremder Metallsalze benutzt werden kann. In Weingeist ist das schwefelsaure Eisenorydul nicht löslich und kann deshalb aus seiner wässerigen Lösung durch diesen abgetrieben werden; concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm Wasser und verwandelt es in ein weißes Pulver. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{FeO} + \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ausgedrückt, wovon 1 Aequiv. Wasser als Halhydratwasser zu betrachten ist.

Prüfung. Das reine schwefelsaure Eisenorydul muß die angeführten Eigenschaften haben und darf nicht verwittert oder bräunlich beschlagen sein, kann aber keine weitere Verunreinigungen enthalten, wenn es in den pharmaceutischen Laboratorien bereitet worden ist. Der käufliche Eisenvitriol enthält aber, wie bereits erwähnt, immer andere schwefelsaure Salze beigemengt. Kupfer erkennt man daran, daß die Lösung durch Schwefelwasserstoff schwarz niedergeschlagen wird (enthält aber der Vitriol auch Eisenorydsalz, so entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, der jedoch auf Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure augenblicklich verschwindet), eine eingestellte blanke Eisenstange verkupfert, wenn sie mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, und mit überschüssigem Ammoniak über den entstehenden Niederschlag eine blaue Flüssigkeit giebt; Zink wird in der durch metallisches Eisen von dem vorhandenen Kupfer getrennten Flüssigkeit durch überschüssiges Ammoniak entdeckt, indem es als Dryd von diesen gelöst wird, und beim Verdampfen des Filtrates als ein weißer, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdender Körper zurückbleibt. Thonerde wird auf gleiche Weise durch überschüssiges Alkali gelöst und die Lösung giebt dann mit doppelt kohlensaurem Kali und Salmiak Niederschläge; Magnesia und Kalk werden dadurch erkannt, daß man den Eisenvitriol durch starke Hitze vollkommen zersetzt, und den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, wodurch sich die schwefelsauren Salze beider Basen auflösen und, wie S. 123 angegeben, erkannt werden; Mangan wird endlich dadurch nachgewiesen, daß man den Colcothar mit Salpeter oder Alkali an der Luft glüht und die Masse in Wasser auflöst; erhält man eine grüne Lösung, die durch Spuren einer Säure roth wird, so ist Mangan vorhanden.

Anwendung. Der Eisenvitriol wird als ein abstringirendes und blutstillendes (bei längerem Gebrauch aber nachtheilig und in größeren Gaben äzend und dadurch tödtlich), wirkendes Mittel innerlich in Pulvern, pulveraufnehmenden Formen und Lösungen bei Blutflüssen, namentlich bei Mutter- und scorbutischen Blutungen, bei Schleimflüssen, gegen Wurmkrankheiten und Bleichsucht und äußerlich zu Einspritzungen, Collyrien, Augen-

und Streupulvern, Fomentationen, Waschungen und Bädern gegen torpide Schleimflüsse der Harn- und Geschlechtsorgane, atonische Mastdarmblennorrhöen, polypöse Wucherung der Nasenschleimhaut, passive Eingeweideblutungen, chronische Augenliberschleimflüsse, Auflockerungen der Augenbindehaut, Hornhautflecke, Augenfelle und fellartige Wucherungen angewendet. In der Pharmacie benutzt man ihn zur Darstellung mehrerer Eisenpräparate und in der Technik zur Tintenbereitung, zur Schwefelsäurebereitung, zur Goldscheidung, zur Färberei, zur Vernichtung des Holzwurms u. s. w.

Ferrum sulphuricum oxydatum, Sulphas ferricus s. Oxydi Ferri, Ferrum vitriolatum, Eisenorydsulphat, schwefelsaures Eisenoryd.

Allgemeines. Dieses nur von der Pharm. bavar. und zwar als Reagens aufgenommene Salz soll man durch Rösten des Eisenvitriols an der Luft bis zur Röthe, Auflösen und Verdunsten des Filtrates darstellen, zweckmäßiger aber auf die Weise, daß man 138 Th. krystallirtes schwefelsaures Eisenorydul mit $24\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäurehydrat und der nöthigen Menge Wasser bis zum Sieden erhitzt und dann in kleinen Portionen so lange Salpetersäure zusetzt, bis keine salpetrige Säure mehr entwickelt und eine Probe der Flüssigkeit nicht von Eisenkaliumcyanid (Gmelin'schem Blutlaugensalz) verändert wird; beim Verdampfen erhält man eine blaßgelbe Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst, beim weiteren Erhitzen weiß, neutral und schwierig löslich wird, aber in Eisenvitriollösung leicht löslich und nach der Formel $Fe_2 O_3 + 3 SO_3$ zusammengesetzt ist; beim Vermischen der Lösung mit schwefelsaurem Kali und Verdunsten giebt es das schwefelsaure Eisenoryd-Kali oder der Eisenaalaun, Ferrum kalicosulphuricum, Sulphas ferrico-kalicus, Alumen ferricum, welches in Farbe, Form und Geschmack dem gewöhnlichen Alaun so ähnlich ist, daß es sich nicht von diesem physisch unterscheiden läßt, und auch dem Alaun analog, nämlich nach der Formel $(Fe_2 O_3 + 3 SO_3) + (KO + SO_3) + 24 HO$ zusammengesetzt ist. Die wässerige Lösung des reinen schwefelsauren Eisenorydes dient als Reagens auf arabisches Gummi, kann zur Darstellung des Eisenorydhydrates und des phosphorsauren Eisenorydes verwendet werden und ist von Braconnot zum Conserviren thierischer Präparate vorgeschlagen worden.

Ferrum phosphoricum oxydulatum, Phosphas ferrosus s. Oxyduli Ferri, Eisenorydulphosphat, phosphorsaures Eisenorydul, ist in dem Codex hamburg. aufgenommen und soll auf die Weise bereitet werden, daß man 3 Unzen schwefelsaures Eisenorydul in 18 Unzen destillirtem Wasser auflöst und mit einer Auflösung von 4 Unzen oder der erforderlichen Menge phosphorsaurem Natron vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, diesen gehörig auswäscht und trocknet; es bildet anfangs und bei Abschluß der Luft ein weißes Pulver, welches an der Luft blau wird und in phosphorsaures Eisenorydorydul, Ferrum phosphoricum oxydato-oxydulatum, übergeht; ist nicht in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich. Findet sich auch natürlich als Eisenblau.

Ferrum phosphoricum oxydatum, Phosphas ferrosus s. Oxydi Ferri, Eisenorydphosphat, phosphorsaures Eisenoryd. Pharm. badens. und Codex hamburg.

Allgemeines. Dieses in der neueren Zeit als tonisches Heilmittel in den Arzneischatz eingeführt und im Rasenstein vorkommende Salz wird durch Zersetzung einer verdünnten Eisenchlorid- oder schwefelsauren Eisenorydlösung, die aber vollkommen neutral sein muß, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron erhalten und stellt nach dem Auswaschen ein weißes, eisenartig schmeckendes Pulver dar, welches sich wenig in Wasser,

leicht in verdünnten Säuren löst, in Phosphorsäure gelöst als Schobelt'scher Liquor an einigen Orten im Gebrauch ist und bei der Digestion mit Kalilauge in basisch-phosphorsaures Eisenoryd, das ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver darstellt, verwandelt wird. Die Zusammensetzung des officinellen phosphorsauren Eisenorydes wird durch die Formel $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{P}_2 \text{O}_5 + 6 \text{HO}$ ausgedrückt.

Ferrum jodicum, Jodas ferricus s. Oxydi Ferri, Jodsaures Eisenoryd, welches in der neueren Zeit als Arzneimittel gebraucht wird, erhält man durch Zersetzung von essigsaurem Eisenoryd mit jodsaurem Natron oder von Eisenchlorid mit jodsaurem Kali und bildet ein weißes Pulver, welches einen herben Eisengeschmack hat, sich bei gewöhnlicher Temperatur in 500 Theilen Wasser, aber weit mehr in einer Eisenchloridlösung löst und, an der Luft erhitzt, Joddämpfe und Sauerstoff entläßt und Eisenoryd hinterläßt; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{JO}_3$ ausgedrückt.

Ferrum carbonicum oxydulatum.

Carbonas ferrosus s. Oxyduli Ferri, Eisenorydulcarbonat, kohlen-saures Eisenorydul. Pharm. Hass., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Vorkommen und Bildung. Das kohlen-saure Eisenorydul kommt in der Natur als neutrales und als saures Salz vor; ersteres findet sich im Mineralreich und ist unter dem Namen Spath-eisenstein oder Eisen-spath bekannt; letzteres ist in den sog. Eisensäuerlingen aufgelöst enthalten. Die saure Verbindung bildet sich bei der Einwirkung wässriger Kohlen-säure auf metallisches Eisen, die neutrale Verbindung bei der Zersetzung der neutralen Eisenorydulsalze durch kohlen-saure Alkalien, ist aber wenig beständig, indem sie durch den Sauerstoff der Luft unter Abscheidung der Kohlen-säure höher oxydirt wird und dann das unter dem Namen Ferrum oxydatum hydratum (S. 215) beschriebene Präparat darstellt, welches aber immer noch größere oder geringere Mengen kohlen-saures Eisenorydul beigemischt enthält. Verschiedene Chemiker und Pharmaceuten haben sich bestrebt, ein Verfahren zu ermitteln, nach welchem ein reines kohlen-saures Eisenorydul von beständiger Beschaffenheit erhalten werden könne, aber bis jetzt noch mit wenig glücklichem Erfolg, so daß es wünschenswerth wäre, das Präparat ganz aus dem Arzneischatz zu entfernen und durch das Eisenorydhydrat zu ersetzen oder, wenn man wirklich kohlen-saures Eisenorydul anwenden will, das saure Salz oder das natürlich vorkommende neutrale mehr auf seine medicinischen Wirkungen zu prüfen.

Darstellung. Nach der Pharm. Hass., hannov., austriac. und saxon. soll man schwefel-saures Eisenorydul in der hinreichenden Menge kochendem destillirtem Wasser auflösen, die Lösung mit einer kochend heiß bereiteten Auflösung von kohlen-saurem Kali oder Natron zersetzen und den Niederschlag gut auswaschen und vorsichtig trocknen. Soll auf diese Weise ein an Kohlen-säure reiches Präparat erhalten werden, so muß das Wasser, welches zum Auflösen der Salze und zum Auswaschen des Niederschlages dient, durch hinreichend langes Kochen von aller aufgelösten atmosphärischen Luft befreit worden sein und die Fällung, so wie das Auswaschen, in einem verschließbaren Glas vorgenommen worden, welches von der Flüssigkeit vollständig angefüllt wird; nach dem Absetzen des Niederschlages wird die salzige Flüssigkeit abgegossen oder mittels eines Hebers abgenommen und sogleich wieder durch ausgekochtes Wasser ersetzt, was so oft wiederholt wird, bis der Niederschlag

vollständig ausgewaschen ist; er wird dann, wie nach der Pharm. Hass. und hannov., auf ein Filter gebracht, nach dem Abtröpfeln stark ausgepreßt und zwischen Fließpapier oder besser — wie die Pharm. austriac. nach Daum's Vorschlag vorschreibt — in eine gut verschlossene Schweinsblase eingeschlagen mit Vermeidung aller Erwärmung, am zweckmäßigsten aber unter der Luftpumpe getrocknet. Nach der Pharm. saxon. soll der auf obige Weise ausgewaschene Niederschlag mit etwas ausgekochtem Weingeist vermischt auf ein Filter gebracht, hier mit Papier bedeckt und nach dem Abtröpfeln ausgepreßt und zwischen Papier eingeschlagen getrocknet werden. Döber einer führt in seiner Bearbeitung der Buchholz'schen Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten, Leipzig und Basel 1831, an, daß man das kohlen-saure Eisenorydul als ein weißes Pulver erhalten kann, wenn man in einer mit Kohlen-säuregas angefüllten Flasche eine Auflösung von 12 Theilen frisch bereitetem schwefel-saurem Eisenorydul mit einer heißen Auflösung von 9 Theilen doppelt kohlen-saurem Natron vermischt und den dadurch gebildeten weißen Niederschlag von kohlen-saurem Eisenorydul auf einen Ausfüßapparat (d. h. einen Trichter mit genähtem Filter) bringt, welcher sich in einem mit Kohlen-säuregas angefüllten Faß befindet, damit der Einfluß der atmosphärischen Luft möglichst beseitigt wird; hier wird er mit der nöthigen Menge kochendem lufsfreiem Wasser ausgewaschen, dann möglichst schnell zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt und endlich in schwach gerösteter und noch heißer Hafergrütze, womit das noch im Filter befindliche Präparat dick umschüttet werden muß, ausgetrocknet, was in einem mit Kohlen-säuregas erfüllten Raum geschehen kann. Nach Meillet wird ein vollständiges kohlen-saures Eisenorydul erhalten, wenn man den in einem Raum von Kohlen-säure ausgewaschenen Niederschlag in einer gleichen Atmosphäre einem bedeutenden Druck aussetzt. Birkholz hat ganz neuerdings ein einfaches Verfahren angegeben, ein kohlen-saures Eisenorydul von grünlich-grauer Farbe darzustellen, welches sich selbst nach einem Jahr noch ganz gut erhalten hatte. Man soll frisch bereitetes, noch in der Auflösung befindliches schwefel-saures Eisenorydul in eine mit Weingeist zum Theil angefüllte Flasche filtriren, den entstehenden weißen krystallinischen Niederschlag mit Weingeist auswachen und zwischen Fließpapier trocknen, dann aber 4 Theile desselben mit 3 Theilen trockenem kohlen-saurem Natron und 1 Theil Zucker innigst vermengt auf die glatte Seite eines nicht zu starken weißen Lederstückes schütten und dieses mit Bindfaden fest verbinden, den so gebildeten Beutel in eine mit weiter Öffnung versehene, mit heißem Wasser angefüllte Flasche bringen, diese mit einer Blase verschließen und nach der Zersetzung der eingeschlossenen Salze und dem stattgefundenen Auslaugen des in dem Beutel gebildeten Niederschlages von kohlen-saurem Eisenorydul die Flüssigkeit abgießen und so oft mit reinem, heißem Wasser wieder anfüllen, bis es nicht mehr auf Chlorbarium reagirt, endlich aber den Beutel herausnehmen, ihn äußerlich mit Zuckerpulver bestreuen und, zwischen mehrfach zusammengelegtes Fließpapier gebracht, an einem dunklen, mäßig warmen Orte austrocknen.

Zur längeren Erhaltung des kohlen-sauren Eisenoryduls war schon früher von Becker und Klauer der Vorschlag gemacht worden, dasselbe im feuchten Zustand mit Zucker zu vermengen und in gelinder Wärme auszutrocknen, ein Verfahren, welches von der Pharm. badens. und dem Codex hamburg. zur Darstellung des sog. Ferrum carbonicum saccharatum, (zuckerhaltiges kohlen-saures Eisenorydul) aufgenommen worden ist. Nach Ersterer soll man 4 Th. reines schwefel-saures Eisenorydul in der hinreichenden Menge kochendem destillirtem Wasser auflösen, die noch heiße

Lösung in einen hinreichend großen, aber engen Glaszylinder setzen und hier sogleich mit einer Auflösung von 4 Th. reinem kohlen-saurem Kali in der hinreichenden Menge heißem destillirtem Wasser vermischen, dann so viel kochendes reines Wasser zusetzen, daß der Cylinder beinahe angefüllt wird, diesen nun vollkommen verschließen und zur Absetzung des kohlen-sauren Eisenoryduls ruhig hinstellen, dann die helle Flüssigkeit mit einem Heber abnehmen und wieder durch kochendes destillirtes Wasser ersetzen, was so oft wiederholt wird, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Barytsalze wirkt, endlich den von der Flüssigkeit befreiten Niederschlag mit 8 Theilen Zuckerpulver vermischen und das Gemische in einer Porcellanschale eintrocknen, anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbad, das trockne Pulver aber in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren. In dem Codex hamb. ist ein hiervon abweichendes, im Ganzen aber zweckmäßigeres Verfahren aufgenommen worden; man soll nämlich die Lösung von 2 Unzen doppelt kohlen-saurem Natron in 2½ Pfund heißem destillirtem Wasser in einer 5 bis 6 Pfund Wasser fassenden und mit einem Stopfen verschließbaren Flasche mit einer Lösung von 3 Unzen krystallirtem schwefelsaurem Eisenorydul in 6 Unzen heißem destillirtem Wasser vorsichtig nach und nach unter öfterem Umrühren vermischen, so daß die theilweise freiwerdende Kohlen-säure die atmosphärische Luft des leeren Theiles der Flasche verdrängt, diese dann verschlossen stehen lassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, die helle Flüssigkeit abgießen und so oft durch ausgekochtes, wieder erkaltetes Wasser ersetzen, bis jener vollkommen ausgewaschen ist (der möglichst ausgepreßt und zwischen Fließpapier getrocknet, das Ferrum oxydatum fuscum des Codex hamb. darstellt), dann mit 2 Unzen Zuckerpulver vermengen und im Wasserbad zur Trockne verdunsten. Als Ferrum carbonicum pultaceum soll nach dem Codex hamburg. das auf die angegebene Weise erhaltene kohlen-saure Eisenorydul nach dem starken Auspressen, ohne getrocknet zu sein, mit Honigwasser vermischt, in gut verschlossenen Gefäßen zum äußerlichen Gebrauch aufbewahrt werden.

Eine Auflösung des sauren kohlen-sauren Eisenoryduls erhält man nach J. W. Döbereiner, wenn man kohlen-saures Wasser mit einem dünnen, spiralförmig aufgewundenen Eisendraht in einer verschlossenen Flasche 24 bis 48 Stunden lang in Berührung setzt oder wenn in 16 Unzen luftleerem oder kohlen-saurem Wasser 3, 6, 12 oder 24 Gran frisch bereitetes schwefel-saures Eisenorydul und 2, 4, 8 oder 16 Gran doppelt kohlen-saures Natron gelöst werden; die Flüssigkeit wird in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Erklärung. Bei der Zersetzung des schwefel-sauren Eisenoryduls durch kohlen-saure Alkalien wird schwefel-saures Alkali und kohlen-saures Eisenorydul gebildet; letzteres ist in reinem Wasser unlöslich und scheidet sich ab, wird aber durch die Einwirkung von Luft und Wasser so zersetzt, daß das Drydul in Dryd verwandelt wird, welches sich aber nicht mit Kohlen-säure verbinden kann, diese daher erweicht und statt ihrer Wasser von dem Eisenoryd gebunden wird. Abschluß von Luft oder Arbeiten im kohlen-säurehaltigen Raum, oder Einhüllung des Präparates in Zucker, so wie möglichst schnelles Trocknen bei wenig Erwärmung verhindert zwar die höhere Drydation des Präparates und das dadurch bedingte Entweichen von Kohlen-säure theilweise, aber nie gänzlich, so daß bei der aufmerksamsten Arbeit nie ein gleichmäßiges Präparat erhalten wird und es zweckmäßiger wäre, dasselbe immer ex tempore zu bereiten, wie es auch bei einigen von dem Codex hamburg. aufgenommenen Mitteln (vergl. unten) der Fall ist; 3 Th. krystallirtes schwefel-saures Eisenorydul werden durch Vermischen mit 2 Th. doppelt kohlen-saurem

Natron in 1,32 Th. kohlensaures Eisenorydul verwandelt, während die Hälfte der in dem Natronsalz enthaltenen Kohlensäure von dem zur Lösung dienenden Wasser aufgenommen und dieses fähig gemacht wird, einen Theil des kohlensauren Eisenoryduls aufzulösen.

Eigenschaften. Das kohlensaure Eisenorydul kommt natürlich in weißen, braunen oder gelben Rhomboëdern und deren Abänderungen krystallisirt vor; das künstliche bildet im frisch gefällten Zustande einen weißen Niederschlag, der aber beim Zutritt der Luft schnell grün und zuletzt braun wird; das trockne Präparat stellt, wenn es nach den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln bereitet worden ist, ein weißgrünliches, gewöhnlich aber schwarzgrünliches, zum Theil ins Braune gehende Pulver, das gezuckerte Präparat aber ein graugrünes Pulver dar. Gut bereitet ist es magnetisch, ohne Geruch und Geschmack, nicht in Wasser, ziemlich in kohlensaurem Wasser löslich und braust mit Säuren stark auf. Das trockne kohlensaure Eisenorydul wird an der Luft ebenfalls bald braun unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Kohlensäure und muß deshalb in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden; es ist nach Wittstein in der Formel $\text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt, enthält aber stets eine veränderliche Menge Eisenorydhydrat. — Seine Lösung in kohlensaurem Wasser ist farblos, schmeckt tintenartig, zerfällt sich beim Kochen, läßt an der Luft Eisenoryd fallen, reducirt das Goldchlorid und wird durch Gallustinctur an der Luft nach und nach blauschwarz gefärbt.

Prüfung. Das Präparat muß die angeführten Eigenschaften haben und sich größtentheils in kohlensaurem Wasser und vollständig mit starkem Aufbrausen in Salzsäure lösen; die Lösung soll farblos sein, mit Eisenkaliumcyanid einen reichlichen blauen Niederschlag geben und mit Alkalien mehr weißlich grüne als braune Niederschläge bilden, auch frei von anderen Metallen, wie Kupfer oder Zink sein, was auf die beim Eisenvitriol angegebene Weise erkannt wird. Ein durch und durch braunes Präparat ist gänzlich zu verwerfen.

Anwendung. Das kohlensaure Eisenorydul wird als ein tonisches, abstringirendes und nervenstärkendes Mittel wie das Eisenorydhydrat (f. S. 217 d. Bl.) angewendet. Die natürlichen und künstlichen Eisensäuerlinge werden als Kur getrunken und zu Bädern benutzt (f. S. 112 u. 136 d. B.). Das kohlensaure Eisenorydul macht auch einen Bestandtheil der *Mixtura Ferri composita* oder *Mixtura tonico-antihectica* Grifflithii und der *Pilulae Ferri carbonici* oder *Pilulae antichloroticae* s. *ferruginosae Blandii et Valletii* des Codex hamb. aus; erstere setzt man aus 1 Drachme Myrrhe, 25 Gran gereinigtem kohlensaurem Kali, 20 Gran krystallisirtem schwefelsaurem Eisenorydul, $\frac{1}{2}$ Unze weißem Zucker und 8 Unzen Krauseminzwasser, letztere aus gleichen Theilen frisch entwässertem schwefelsaurem Eisenorydul, trockenem kohlensaurem Kali und weißem Honig zusammen und formt 12 Pillen daraus.

Ferrum carbonicum oxydatum, kohlensaures Eisenoryd, existirt nicht; eine Verbindung von kohlensaurem Eisenoryd-Kali mit überschüssigem Kali war früher als *Tinctura Martis alcalisata* Stahl's, Stahl's alkalische Eisentinctur, officinell und wird auf die Weise bereitet, daß man Eisenfeile in mäßig starker Salpetersäure auflöst und die Lösung mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist; sie bildet eine dunkelbraunrothe, fast undurchsichtige, herbe und alkalisch schmeckende Flüssigkeit, welche sowohl durch Erhitzen als auch beim Verdünnen mit Wasser zerfällt wird.

Ferrum arsenicum oxydato-oxydulatum, Arsenfaures Eisenoryduloryd.

Allgemeines. Findet sich natürlich als Würfelerz und wird nach dem Codex hamb. auf die Weise bereitet, daß man gleiche Theile mit Weingeist abgeriebene arsenige Säure und Salpeterpulver innigst vermengt in einem geräumigen hessischen Tiegel unter freiem Himmel bei nach und nach gesteigerter Temperatur so lange erhitzt, bis die Masse keine salpetrigen und arsenikalischen Dämpfe mehr ausgiebt und ruhig fließt, dann dieselbe in heißem destillirtem Wasser auflöst und das Filtrat so lange mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenorydul vermischt, als ein Niederschlag entsteht, der mit destillirtem Wasser ausgewaschen, an einem schattigen Ort getrocknet und vorsichtig aufbewahrt wird. (Beim Erhitzen der arsenigen Säure mit Salpeter bildet sich auf Kosten der Salpetersäure Arsenikarsäure, welche mit dem Kali zu doppelt arsenisaurem Kali (S. 1164 d. B.) zusammentritt; dieses ist in Wasser löslich und giebt bei der Berührung mit schwefelsaurem Eisenorydul unlösliches arsenisaures Eisenorydul, welches sich theilweise höher oxydirt.) Es stellt ein bläulich-grünes nicht in Wasser, aber in Salzsäure mit goldgelber Farbe lösliches Pulver dar, welches sehr giftig wirkt, auf Kohle geworfen Arsendämpfe entwickelt und äußerlich als Pulver und in Salbenform bei Krebs empfohlen wird, jedoch nur mit sehr großer Vorsicht und unter Aufsicht des Arztes angewendet werden darf.

Ferrum aceticum oxydulatum, Acetas ferrosus s. Oxyduli Ferri, Eisenorydulacetat, essigsaures Eisenorydul.

Man erhält dieses Salz bei der Lösung von metallischem Eisen oder Schwefeleisen in concentrirtem Essig oder bei der Zersetzung des schwefelsauren Eisenoryduls durch essigsaures Bleioryd und Verdampfen der Lösung bei Abschluß der Luft als eine grünlich-weiße, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse, welche in Wasser ungemein leicht löslich ist und aus der Luft mit großer Begierde Sauerstoff anzieht. Ist für sich nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil der sog. gemeinen Eisentinktur, des Stahl- oder Eisenessigs, *Tinctura Martis adstringens*, *Acetum chalybeatum* s. *Ferri s. martiale*, *Extractum Martis aceticum*, aus, welche nach der Pharm. wirt. durch Digestion von 4 Unzen Eisenfeile mit 9 Unzen Weinessig, Verdunsten der Lösung bis auf $\frac{1}{4}$ und Vermischen des Rückstandes mit 4 Unzen Quittengeist erhalten wird; nach anderen Vorschriften wird die essigsaure Eisenlösung mit etwas Zimmtwasser gewürzt. Ein reineres und gleichmäßigeres Präparat ist die *Tinctura Acetatis Ferri* der Pharm. Edinb. und Dubl., welche durch Digestion eines fein zerriebenen Gemenges von 2 Th. essigsaurem Kali und 1 Th. schwefelsaurem Eisenorydul mit 26 Th. rectificirtem Weingeist erhalten wird und neben durch Zersetzung gebildetem essigsaurem Eisenorydul auch noch unzersetztes essigsaures Kali enthält, wodurch sie nach W a t t weniger durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes leidet; sie wird von dem in Weingeist unlöslichen schwefelsauren Kali abgeseiht und in kleinen, luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Ferrum aceticum oxydatum.

Acetas ferricus s. *Oxydi Ferri*, Eisenorydulacetat, essigsaures Eisenoryd. Nur im aufgelösten und mit Essigätherweingeist vermischtem Zustand officinell als: *Tinctura Ferri acetici aetherea*, *Acetas*

Oxydi Ferri liquidus alcoholisatus, Aether aceticus martialis, Aether aceticus ferratus Klaprothii, Tinctura Martis Klaprothii, Aetherische oder Klaprothische Eisentinctur. Pharm. bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Die Methode zur Bereitung der ätherischen Eisentinctur wurde zuerst von Klaproth im Jahr 1801 angegeben und das Verfahren von Gehler bestimmter bekannt gemacht. Nach den genannten Pharmacopöen wird eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid mit Neskali oder Neskalinlaug unter fleißigem Umrühren so lange vermischt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr oder nur noch schwach auf Zusatz von Neskali getrübt wird; der Niederschlag wird nun auf ein Filter gebracht und hier hinter einander so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit geschmacklos abläuft und nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd gefällt oder getrübt wird. Nach dem Abtröpfeln der Flüssigkeit bringt man den Niederschlag mit dem Filter zwischen vielfach zusammengelegtes Fließpapier und preßt ihn hierin anfangs gelinde, später stärker und unter öfterer Erneuerung des Fließpapiers so lange aus, bis dieses nicht mehr genäßt wird und der Niederschlag zwar noch als eine feuchte, aber das Papier nicht mehr nässende, bröckliche Masse erscheint. Das so erhaltene noch feuchte Eisenorydhydrat wird nun in kleinen Antheilen und unter fleißigem Umrühren in concentrirten Essig gebracht, jedoch nicht eher eine frische Portion zugesetzt, bis der frühere Antheil gelöst worden ist, was man unter Mithilfe einer sehr gelinden Erwärmung unterstützen kann. Die leichte und vollständige Auflöslichkeit des Eisenorydhydrates wird nach Kobweiß dadurch bedingt, daß die Eisenchlorid- oder Eisenorydlösung vollkommen frei von Chlorür oder Drydul ist, worauf sie durch Kaliumeisencyanid, welches keine Färbung oder Fällung hervorbringen darf, geprüft wird, und daß bei der Fällung der Eisenorydlösung kein Ueberschuß von Alkali stattfindet, indem sowohl Eisenorydul als auch Alkali die Löslichkeit des Eisenorydhydrates in Essigsäure verhindern. — Die vollkommen mit Eisenorydhydrat gesättigte Lösung wird nun entweder für sich als Liquor Ferri aceticum oxydati s. Acetatis ferrici, Acetatis ferrici liquidus, Essigsäure Eisenorydlösung, oder 9 Th. derselben mit 2 Th. höchstrectificirtem Weingeist, und 1 Th. Essigäther vermischt als ätherische Eisentinctur aufbewahrt (nach der Pharm. slesv. hols. sollen auf 9 Th. essigsäure Eisenauflösung 3 Th. höchstrectificirter Weingeist und 1½ Th. Essigäther genommen werden). Nach dem Codex hamburg. wird ein Präparat von einer gleichen Zusammensetzung erhalten, indem 6 Unzen Eisenchloridlösung von 1,48 spec. Gewicht mit 8 Pfund destillirtem Wasser vermischt, die Flüssigkeit durch 6 Unzen Neskalinlaug von 1,33 spec. Gewicht, welche mit 6 Pfund destillirtem Wasser verdünnt worden ist, gefällt, und der ausgewaschene und ausgepreßte, im feuchten Zustand 6 Unzen wiegende Niederschlag kalt in 7 Unzen concentrirtem Essig von 1,03 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die colorirte Lösung mit der hinreichenden Menge Wasser bis zu 16 Unzen Gewicht verdünnt und endlich 3 Unzen höchstrectificirter Weingeist zugemischt werden soll, um die Tinctura Ferri aceticum von 1,04 spec. Gewicht darzustellen, von der 11 Unzen mit 1 Unze Essigäther vermischt die ätherische Eisentinctur geben.

Eigenschaften. Die essigsäure Eisenauflösung stellt eine dunkelbraune, fast undurchsichtige Flüssigkeit dar, hat einen essigsauren Geruch und einen herb sauren, stark eisenhaften Geschmack, ist nicht krystallisirbar und wird in der Siedhitze partiell zersetzt, indem sich basisch essigsaures Eisenoryd

als ein gelbes Pulver ausscheidet und saures effigsaures Eisenoryd aufgelöst bleibt, welches aber beim Verdampfen ebenfalls Essigsäure entläßt, und eine braune gallertartige Masse zurückläßt. Die ätherische Eisentinctur hat zugleich einen ätherartigen Geruch und Geschmack.

Prüfung. Die ätherische Eisentinctur muß dunkelrothbraun, fast undurchsichtig, aber klar und von 1,02 bis 1,03, nach der Pharm. bavar. nur von 1,01 spec. Gewicht sein, mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt einen reichlichen Niederschlag von Eisenorydhydrat geben und die über demselben stehende Flüssigkeit nach dem Ansäuern sich frei von Kupfer oder Zink zeigen; beim Verdampfen und Glühen des Rückstandes darf Wasser aus dem Eisenoryd keine salzigen Theile ausziehen.

Anwendung. Die ätherische Eisentinctur wirkt dem eisenhaltigen Schwefelätherweingeist (Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus) analog, aber noch milder und angenehmer, den Verdauungsorganen mehr zuzugend, und man wendet sie bei Verdauungsschwäche und den dadurch bedingten Beschwerden, gegen Atonie der drüsigen Unterleibsgebilde, namentlich der Leber, gegen Wurmsucht und in der Wiedergenesungsperiode aus verschiedenen Krankheiten, namentlich nach hartnäckigen Wechselstiebern an. — Das aufgelöste effigsaure Eisenoryd wird als Beizmittel in der Färberei benutzt und zu diesem Zweck entweder durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenorydes mit effigsaurem Bleioryd oder, zweckmäßiger und billiger, durch Auflösen von altem Eisen in Holzessig, unter Mitwirkung der Luft und gelinder Erwärmung, erhalten; im letzteren Fall bildet sich effigsaures Eisenoryduloryd, Holzessigbeize, welches zur Färberei in vielen Fällen geeigneter ist.

Ferrum citricum oxydulatum, Citras ferrosus s. Oxyduli Ferri, Citronensaures Eisenorydul, welches von Oberlin statt des von Béral vorgeschlagenen citronensauren Eisenorydes als Arzneimittel empfohlen wird, erhält man durch Digestion von fein zerriebener Eisenfeile mit concentrirter Citronensäurelösung bei 70 bis 80°; es schießt beim Erkalten der Lösung in weißen Krystallen an.

Ferrum malicum oxydatum.

Malas ferricus s. Oxydi Ferri; Eisenoryd malat, äpfelsaures Eisenoryd. Nur im unreinen Zustand officinell als: *Extractum Ferri s. Martis pomatum s. cydoniatum, Extractum Pomorum s. Cydoniarum ferrarium, Extractum Martis cum Succo Pomorum s. Cydoniarum, Extractum Malatis Ferri, Malas Ferri impurus; Eisenhaltiges Aepfel- oder Quittenextrakt, äpfelsaures Eisenextrakt, Aepfeleisenextrakt, Quitteneisenextrakt.* Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Man erhält das Aepfeleisenextrakt nach der Pharm. wirt., boruss., hannov., austriac. und saxon. aus 1 Th. Eisen und 4 Th. nach der Pharm. slesv. hols. (welche nur das auf gleiche Weise zu bereitende Quittenextrakt aufgenommen hat) 6 Th. und nach der Pharm. bavar. 12 Th. frisch ausgepreßtem und colirtem Saft von reifen, aber säuerlichen Aepfeln; man nimmt das Eisen in Form von Nägeln oder spiralförmig gewundenen Drähten und digerirt diese mit dem Aepfelsaft mehrere Tage, worauf man das Ganze in einem eisernen Kessel bis zur Hälfte einkocht, die Flüssigkeit reinlich abgießt und colirt, dann aber im Wasserbad bis zur Extraktstärke verdunstet. Gegen dieses Verfahren wird eingewendet, daß man schwieriger eine gesättigte Auflösung des Eisenorydes in dem Aepfelsaft

erhalte, indem dieser wegen seiner geringen Oberfläche dem atmosphärischen Sauerstoff nicht hinreichend Zutritt gestatte, um das Eisen vollkommen zu oxydiren. Von Mich aelis und Bucholz wurde zur Beseitigung dieses Uebelstandes der Vorschlag gemacht, statt des Apfelsaftes die entschälte und zerriebene Apfelmasse mit Eisenfeile vermengt mehrere Tage oder so lange an einem warmen Orte unter öfterem Umrühren stehen zu lassen, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt und das Ganze in eine schwarzbraune, stark eisenhaft schmeckende Masse verwandelt worden ist, diese dann in einem eisernen Kessel $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter fleißigem Umrühren (und Zusatz von Wasser, wenn dieses verdunstet sein sollte) zu kochen, dann in einem leinenen Beutel zu geben, auszupressen, den Rückstand mehrmals mit Wasser zu vermischen und auszupressen und endlich die colorirten Flüssigkeiten bis zur Extractdicke zu verdunsten. Bei diesem Verfahren, welches von der Pharm. Hass. (1 Th. Eisen und 16 Th. zerriebene Äpfel) und badens. und dem Codex hamburg. (nach beiden auf 1 Th. Eisen nur 6 Th. zerriebene Äpfel) aufgenommen worden ist, wird durch die faserige, breiige Consistenz der Masse der Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes begünstigt, aber es ist weniger reinlich als das zuerst angegebene, bei Befolgung dessen übrigens derselbe Zweck erreicht wird, wenn man Eisendraht so aufwindet, daß er noch über die Oberfläche der Flüssigkeit hervorragt. — J. W. Döbereiner's Vorschlag, ein reineres und wirksameres Präparat dadurch zu bereiten, daß man den mit Eisen in Berührung gebrachten Apfelsaft oder Apfelmehl mit ein wenig gut ausgewaschener Bierhefe vermischen soll, wodurch der Zucker zersetzt und Kohlensäure entwickelt, deshalb die Bildung des äpfelsauren Eisenorydes begünstigt wird, scheint noch wenig oder gar nicht berücksichtigt worden zu sein, so sehr er verdient von pharmaceutischen Chemikern geprüft zu werden. — Reines äpfelsaures Eisenoryd kann man, wenn es verlangt werden sollte, auf die Weise bereiten, daß man eine heiße Auflösung von äpfelsaurem Kalk mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoryd zersetzt, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk gebildet wird, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne verdunstet.

Eigenschaften. Das reine äpfelsaure Eisenoryd stellt eine rothbraune, extractähnliche Masse dar, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich ungemein leicht in Wasser und Weingeist löst. Das Äpfelisenextract ist eine dunkelgrüne oder schwarzbraune Masse, welche mit der Zeit öfters körnig-krySTALLINISCH wird, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen süßen und zusammenziehenden, eisenhaften Geschmack hat und sich mit schwacher Trübung in Wasser und Weingeist löst; es enthält außer äpfelsaurem Eisenoryd auch einen Rückhalt von Drydulsalz, ferner Zucker, Gummi und sonstige extractive Theile, im Fall es aber mit Hülfe von Hefen bereitet worden ist, keinen Zucker.

Prüfung. Das Äpfelisenextract muß die angegebenen Eigenschaften haben und sich fast vollständig in Wasser lösen; bleibt dabei ein bedeutender Rückstand, so enthält es entweder ein basisches Salz, oder ein mit Schleim verbundenes Eisensalz, wodurch jedoch das Präparat nicht verwerflich wird, wenn die Menge desselben nicht zu groß ist. Kupfer, durch damit verunreinigte Eisenfeile oder Kochen in kupfernen Gefäßen hineingebracht, erkennt man daran, daß ein hineingestellter blanker Eisenstab verkupfert und die Asche beim Uebergießen mit Aezammoniak eine blaue Flüssigkeit bildet.

Anwendung. Es wird sowohl für sich als auch in der Auflösung als ein sehr milde wirkendes, leicht verdauliches und gelinde abstringirend wirkendes Mittel bei passiven Blut- und Schleimflüssen, Digestionschwäche, dadurch bedingter

anomalier Luft-, Säure-, Schleim- und Wurmbildung, in leichteren Fällen von ausbleibender oder schmerzhafter monatlicher Reinigung und Bleichsuchten benutzt. Die Tinctura Ferri s. Martis pomata s. cydoniata, Tinctura Malalis Ferri, Extractum pomorum ferrarium liquidum, Aepfel- oder Quitteneisentinctur, erhält man nach der Pharm. boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und badens. und dem Codex hamb. durch Auflösen von 1 Th. Aepfel- oder Quitteneisenertract in 6 Unzen weinigem Zimmitwasser, nach der Pharm. bavar. und austriac. aus 1 Th. Extract, 3 Th. Zimmitwasser und 3 Th. Weingeist von 0,91 spec. Gewicht, nach der Pharm. Hass. aus 1 Th. Extract, 2 Th. weinigem Zimmitwasser und 4 Th. reinem Wasser und nach der Pharm. wirt. auf die Weise, daß man 1 Th. Eisenfeile mit 3 Th. Quittens- oder Aepfelsaft einige Tage wie oben angegeben digerirt, dann zur Hälfte einkocht, die ausgepresste Flüssigkeit mit 3 Unzen geistigem Zimmitwasser vermischt und die Flüssigkeit filtrirt. Stellt eine schwarzbraune Flüssigkeit dar, die frei von Kupfer sein muß. J. W. Döbereiner schlägt auch vor, den Vinum chalybeatum s. martiatum s. ferruginosum, Stahlwein (dessen gewöhnliche Bereitung Tab. 12 Col. 24 angegeben) durch Auflösen von 1 Th. Aepfeleisenertract in 50 bis 100 Th. Rheinwein darzustellen.

Ferrum lacticum oxydulatum, Lactas ferrosus s. Oxyduli Ferri, Milchsäures Eisenorydul; dieses in der neueren Zeit als Arzneimittel empfohlene Salz erhält man nach Roden einfach auf die Weise, daß man Eisenfeile zu Milch setzt und zu derselben, sobald sie sauer geworden ist, noch Milchsücker (welcher sich durch die Einwirkung des Käsestoffes in Milchsäure verwandelt) hinzufügt, hierauf die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße so lange hinstellt, als sich noch saure Reaction wahrnehmen läßt, dann schnell abfiltrirt und rasch zur Trockne verdunstet; sind die gebildeten Krystalle nicht weiß genug, so wäscht man sie auf einem Filter mit kaltem Wasser ab. Krystallisirt in weißen, vierseitigen, wenig in Wasser löslichen Nadeln, welche luftbeständig und nach der Formel $\text{FeO} + \text{La} + 3 \text{HO}$ zusammengesetzt sind.

Die übrigen Eisenorydul- und Drydsalze haben bis jetzt kein pharmaceutisches Interesse.

III. Zinksalze.

Zincum nitricum, Nitras zincicus s. Oxydi Zinci, Zincum nitratum, Nitrum Zinci, Salpetersäures Zinkoryd, Zinknitrat, Zinksalpeter, ist zwar nicht officinell, dient aber zur Darstellung eines reinen Zinkorydes (s. S. 220 d. B.), wird am einfachsten durch Auflösen von reinem Zinkoryd in reiner Salpetersäure oder auf die Weise erhalten, daß man metallisches Zink in Salpetersäure löst, wobei zweckmäßig ein Theil Zink ungelöst bleibt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand so lange schmilzt, als sich noch ein braunes Pulver (Mangan- und Eisenoryd) abscheidet, den Rückstand in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, die Flüssigkeit zur Entfernung des Kupfers und Cadmiums mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat verdunstet. Krystallisirt in wasserhellen, gestreiften, gedrückten, mit 4 Flächen zugespitzten, vierseitigen Säulen, hat einen herben Geschmack, ist an der Luft zerfließlich, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und verpufft auf glühenden Kohlen mit rother Flamme.

Zincum sulphuricum.

Sulphas zincicus s. Oxydi Zinci, Zincum vitriolatum, Vitriolum Zinci s. album, Chalcantum album; Zinkfulphat, schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, weißer Vitriol, weißer Salzenstein, Kupferrauch. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Bildung. Bereits im 15. Jahrhundert wurde der Zinkvitriol in Kärnten aus schwefelhaltigem Zinke bereitet, ohne daß man weiß, wer der Erfinder des Verfahrens war; Theophrastus Paracellus wußte schon den aus Fabriken bezogenen Zinkvitriol im aufgelösten Zustand durch Behandlung mit gekörntem Zink zu reinigen und das gereinigte und krystallisirte Salz führte lange den Namen Gilla Paracelsi und wurde als Brechmittel benutzt, deshalb auch Sal Vitrioli vomitivus benannt. Brandt ermittelte im Jahr 1735 die Bestandtheile des Zinkvitriols und lehrte ihn aus Zink und Schwefelsäure zusammensetzen, ein Verfahren, was in pharmaceutischen Laboratorien jetzt immer in Anwendung kommt. Mit der Ermittlung der Methode, ein chemisch reines schwefelsaures Zinkoxyd zu bereiten, haben sich in der neueren Zeit verschiedene pharmaceutische Chemiker beschäftigt. Es findet sich natürlich aus zinkhaltigen Erzen ausgewittert und macht, da es sehr leicht in Wasser löslich ist, einen Bestandtheil mehrerer Grubenwässer aus, die dann durch Verdunsten darauf bearbeitet werden.

Darstellung. Im Großen wird der Zinkvitriol durch Auslaugen der gerösteten schwefelzinkhaltigen Erze mit Wasser und nachheriges Krystallisiren der abgedampften Lauge oder des zinkvitriolhaltigen Grubenwassers erhalten; die Krystallmasse wird dann in ihrem Krystallwasser geschmolzen, abgeschäumt und in Zuckerrutformen ausgegossen, worin man die geschmolzene Masse bis zum Erstarren umrührt. Der so erhaltene Zinkvitriol enthält aber noch schwefelsaures Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Cadmiumoxyd, weshalb er weder als Arzneimittel innerlich, noch zur Darstellung anderer Zinkpräparate benutzt werden darf, kann aber schon durch schwaches Glühen mit etwa $\frac{1}{32}$ seines Gewichtes salpetersaurem Zinkoxyd oder salpetersaurem Ammoniak, Auflösen der Masse in Wasser und Behandlung mit metallischem Zink oder Kochen mit ohngefähr $\frac{1}{50}$ Schwefelcalcium von den fremden Metallsalzen befreit und nachher krystallisirt werden.

Nach der Pharm. bavar., horuss., slesv. hols., austriac. und saxon. wird das zum medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch bestimmte schwefelsaure Zinkoxyd durch Auflösen eines möglichst reinen metallischen Zinkes in verdünnter Schwefelsäure dargestellt, wobei man darauf zu sehen hat, daß nach der Sättigung der Säure mit dem gebildeten Zinkoxyd noch eine Quantität metallisches Zink in der Flüssigkeit bleibt oder dazu gegeben wird, damit durch eine längere, ohngefähr 24stündige, durch gelinde Wärme unterstützte Berührung zwischen der Zinksalzlösung und dem metallischen Zink die in ersterer gleichzeitig aufgelösten fremden Metallsalze so viel als möglich abgeschieden werden, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert. Nach der Pharm. Hass. und hannov. soll man die von 12 Unzen metallischem Zink durch verdünnte Schwefelsäure erhaltene Auflösung so weit verdampfen, bis sich das Salz krystallinisch auszuscheiden beginnt; dann das Evaporat mit 2 Unzen Salpetersäure vermischen, die Mischung einige Male aufkochen, mit der vierfachen Menge destillirtem Wasser

verdünnen und mit $1\frac{1}{2}$ Unzen Zinkblumen eine halbe Stunde lang kochen, filtriren, bis zum Erscheinen des Salzhäutchens verdunsten und der Krystallisation überlassen. Nach der Pharm. badens. soll man die durch Lösen von überschüssigem Zink mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit so viel kohlenaurer Natronlösung vermischen, daß ein hinreichender Niederschlag entsteht, aber nur ein Theil des Zinks gefällt wird, in die trübe Mischung so lange Chlorgas strömen lassen, bis der größte Theil des Niederschlages wieder verschwunden ist und der ungelöste Theil eine braune oder bräunliche Farbe hat, dann die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen, filtriren, mit desillirtem Wasser verdünnen und nach dem Erkalten mit einer kalten Auflösung von kohlensaurem Natron fällen, bis der größte Theil des Zinkorydes als kohlensaures Zinkoryd geschieden worden, dieses in reiner verdünnter Schwefelsäure auflösen und die Lösung zur Krystallisation verdunsten. Nach dem Codex hamburg. soll man die schwefelsaure Zinklösung, nachdem sie noch gegen 1 Monat lang mit dem Metall und der Luft in Berührung gestanden hat, filtriren und so lange mit unterchlorigsaurem Natron in kleinen Portionen vermischen, als ein brauner Niederschlag gebildet und bis eine kleine filtrirte Probe durch unterchlorigsaures Natron blendend weiß gefällt wird, hierauf ein paar Tage mit dem Niederschlag stehen lassen. dann filtriren und zur Krystallisation befördern, wobei zu bemerken ist, daß die Mutterlauge etwas Chlorzink gelöst enthält und deshalb die gebildeten Krystalle mit wenig kaltem Wasser abgespült werden müssen.

Erklärung. Beim Rösten des Schwefelzinkes (ZnS) an der Luft werden von 1 Aequiv. desselben 4 Aequiv. Sauerstoff aufgenommen ($ZnS + 4 O = ZnO + SO_2$). Die Entstehung des schwefelsauren Zinkorydes bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink ist bereits S. 10 d. B. erklärt worden; die Digestion der Lösung mit metallischem Zink bezweckt die Abscheidung des Kupfers und des Kadmiums aus der Lösung, indem das Zink eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als die genannten Metalle hat, die Salze derselben zerfallen und die Dryde ihren Sauerstoff an das Zink abtreten, welches sich dann mit der Schwefelsäure verbindet. Schwefelsaures Eisenorydul und Manganorydul werden aber auf diesem Weg nicht zerlegt; um sie abzuscheiden, muß das Drydul derselben in Dryd verwandelt werden, was sowohl durch Erhitzen mit Salpetersäure, wobei die nachfolgende Behandlung mit Zinkoryd die gebildeten Drydsalze zerlegen, als auch durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Chlorgas oder auch durch unterchlorigsaures Natron allein geschieht, indem die unterchlorige Säure zerlegt wird, der Sauerstoff mit dem Manganorydul und Eisenorydul zusammentritt und das Natron die Säure beider Salze aufnimmt. Das Schmelzen des unreinen schwefelsauren Zinkorydes mit salpetersaurem Zinkoryd oder Ammoniak bezweckt ebenfalls durch Zerlegung der Salpetersäure die höhere Drydation des schwefelsauren Manganoryduls und Eisenoryduls, deren Säure dann entweder von dem freigewordenen Zinkoryd aufgenommen oder (wie bei Anwendung von salpetersaurem Ammoniak) durch die Hitze ausgetrieben wird.

Eigenschaften. Der käufliche Zinkvitriol stellt eine krystallinische, dicke, weiße, im Aeußeren dem Meliszucker sich sehr ähnlich zeigende Salzmasse dar; das reine schwefelsaure Zinkoryd krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, mit 4 Flächen zugespitzten, geraden, rhombischen oder in unregelmäßig 6- und 8seitigen Säulen von 1,912 spec. Gewicht, verwittert langsam an trockner Luft und zerfällt zu einem noch wasserhaltigen weißen Pulver,

schmilzt bei gelinder Hitze in dem Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer körnig krystallinischen Masse, giebt beim anhaltenden Erhitzen alles Wasser ab und hinterläßt eine weiße Salzmasse (calcinirter weißer Vitriol); es hat einen glasigen Bruch, schmeckt zusammenziehend und unangenehm metallisch, wirkt brechennerregend, in größeren Gaben giftig und löst sich ungemein leicht in Wasser; nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser von 0° 115,22, von + 10° 138,21, von 20° 161,49, von 30° 190,90, von 40° 224,05, von 50° 263,84, von 60° 313,48, von 70° 369,36, von 80° 442,62, von 90° 533,02 und von 100° 653,59 Th. krystallisirtes und 100 Th. Wasser von 0° 43,02, von + 10° 48,36, von 20° 53,13, von 30° 58,40, von 40° 63,52, von 50° 68,75, von 60° 74,20, von 70° 79,25, von 80° 84,60, von 90° 89,78 und von 100° 95,03 Th. wasserfreies schwefelsaures Zinkoryd auf. Die wässerige Auflösung giebt mit reinen und kohlensauren Alkalien einen blendend weißen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuß von reinem Alkali wieder auflöst; wird sie anhaltend mit Zinkoryd digerirt oder mit weniger Aetzkalilauge vermischt, als zu ihrer gänzlichen Zersetzung erforderlich ist, so bildet sich basisch schwefelsaures Zinkoryd, welches sich als ein weißes, voluminöses, in kaltem Wasser unauflösliches Pulver abscheidet, das in einem gewissen Grade in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in glänzenden, weich anzufühlenden und auf der Haut wie Talkpulver auszustreichenden Blättchen abscheidet. Das wasserfreie Zinkoryd ist nach der Formel $ZnO + SO_3$ zusammengesetzt (Schindler will jedoch gefunden haben, daß sich der Zinkvitriol durch anhaltendes Erhitzen nicht vollständig entwässern lasse, sondern 1 Aequiv. Wasser zurückhalte, bei dessen Austreibung in starker Glühhitze es gänzlich zerlegt werde, indem Schwefelsäure, zum Theil in schwefelige Säure und Sauerstoff zerlegt, entweiche und reines Zinkoryd zurückbleibe); der an der Luft zerfallene Zinkvitriol enthält noch 1 Aequiv. Wasser, welches als Halhydratwasser zu betrachten ist; der krystallisirte ist nach der Formel $ZnO + SO_3 + 7 HO$, der bei 42 bis 50° in der Lösung verdunstete und krystallisirte nach der Formel $ZnO + SO_3 + 5 HO$ zusammengesetzt.

Prüfung. Der reine Zinkvitriol muß die angeführten Eigenschaften besitzen und seine Lösung gegen Reagentien sich wie die Auflösung des reinen Zinkorydes in Säuren (S. 221) verhalten; eine Berunreinigung mit schwefelsaurer Magnesia, die ihm in der Krystallform ganz gleich ist und einen Bestandtheil mancher käuflichen Zinkvitriolsorten ausmacht, erkennt man daran, daß die wässerige Lösung mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, der sich nicht wieder vollständig in Ammoniak auflöst; ist der unlösliche Theil in Aetzkalilauge auflöslich, so ist Thonerde vorhanden und wird der auch von dieser nicht aufgelöste, sich gewöhnlich dann bräunlich zeigende Theil beim Schmelzen mit Salpeter in eine mit grüner Farbe in Wasser lösliche Masse verwandelt, so ist Mangan vorhanden. Ein Rückhalt von Chlorzink, wie er durch die Behandlung der schwefelsauren Zinklösung mit Chlorgas oder unterchlorigsaurem Natron herbeigeführt werden kann, giebt sich in der wässerigen Lösung des Zinkvitriols durch schwefelsaures Silberoryd zu erkennen.

Anwendung. Der reine Zinkvitriol wird innerlich als ein antiseptisch wirkendes, umstimmendes, eckelerregendes Mittel in Pulvern, Pillen und Auflösungen gegen Nervenkrankheiten, krankhafte Ausflüsse und als ein sicheres und rasches, niemals durchschlagendes und den Magen nicht schwächendes Brechmittel gegen narrotische Vergiftungen, namentlich gegen die durch Opium und Belladonna hervorgebrachten, gegen Group und bei plötzlichen

gefährdrohenden Unglücksfällen, wie Scheintod der Ertrunkenen, Schlagflüssen u. s. w. und äußerlich in Einspritzungen, Augewässern und Lösungen, Augentropfwässern, Augenpinselwässern und Augensalben, Mund- und Gurgelwässern, Umschlägen, Waschungen und Salben gegen chronische Schleimflüsse, Blutflüsse, namentlich bei Gebärmutterblutungen und Nasenbluten, gegen Nasenpolypen, gegen Krätze, Ausschläge, Geschwüre, syphilitischen Knochenfraß und verschiedene Augenkrankheiten angewendet. Technisch benützt man den Zinkvitriol zur Firnißbereitung, zum Klären des Zuckers (gänzlich zu verwerfen und strafbar), zur Feuerverfälschung, in der Rattendruckererei als Reservage auf Blau und in der Pharmacie zur Darstellung verschiedener Präparate.

Durch seine häufige Anwendung in der Technik und als Volksmittel gegen Augenkrankheiten, so wie durch die Aehnlichkeit des käuflichen Salzes mit Hutzucker und die des krystallisirten mit Bittersalz werden nicht selten Vergiftungen durch Zinkvitriol herbeigeführt. Symptome derselben sind: herber, zusammenziehender und schrumpfender Geschmack im Mund, Gefühl von Zusammenschnürung und Beengung im Hals, Blässe des Gesichts, äußerst schmerzhaft empfundene Schmerzen in der Magengegend, welche sich späterhin über den ganzen Unterleib ausdehnen, häufige Ausleerungen nach oben und unten, starker Durst, Schwerathmigkeit, frequenter und kleiner Puls und Gliedmaßenkälte. Als Gegenmittel dienen: Unterhaltung des freiwilligen Erbrechens durch laues Wasser und Milch, bei bereits erfolgtem Uebergang in den Darmkanal erweichende, einhüllende Lavements und als eigentliches Gegenmittel Gerbsäure oder gerbstoffhaltige Substanzen, wie Aufgüsse von Galläpfeln, Eichen- oder Chinarinde, im Nothfall auch grüner Thee, gegen übermäßiges Erbrechen Brausepulver mit etwas Opiumtinktur und gegen die gastro-enteritische Affektion antiphlogistische Mittel. — Bei Nachweisung der Vergiftung mit schwefelsaurem Zinkoryd oder einem anderen Zinksalze hat man weiter nichts zu thun, als eine kleine Quantität der Medicin, erbrochenen Substanz u. s. w. (entweder sogleich oder nach vorhergegangener Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali), mit Aeskallauge zu digeriren und die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, wobei sich Schwefelzink als ein weißer Niederschlag abscheidet, der weiter untersucht wird; Schwefelsäure erkennt man dann in einem anderen, mit Salzsäure übersättigten Theil der alkalischen Lauge durch Chlorbarium, Chlor, in der mit Salpetersäure übersättigten Lauge durch salpetersaures Silberoryd u. s. w.

Zincum carbonicum, Carbonas zincicus cum Hydrate Zinci; kohlensaures Zinkoryd. Pharm. badens.

Allgemeines. Man gewinnt diese Verbindung auf die S. 218 ff. angegebene Weise, noch leichter aber (wie von der Pharm. badens. vorgeschrieben wird) durch Zersetzung des reinen schwefelsauren Zinkorydes mit kohlensaurem Ammoniak, wobei man aber einen Ueberschuß des letzteren vermeiden muß. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das kohlensaure Zinkoryd ein weißes, zartes, ziemlich lockeres, geschmackloses und in Wasser unlösliches Pulver dar, dessen Zusammensetzung noch nicht bestimmt festgesetzt ist; nach Wittstein soll sie der Formel $3 \text{ZnO} + \text{CO}_2 + 3 \text{HO}$ entsprechen, was auch durch $(\text{ZnO} + \text{CO}_2 + \text{HO}) + 2 (\text{ZnO} + \text{HO})$ ausgedrückt werden kann. Wird wie das Zinkoryd geprüft.

Ein der angegebenen Formel entsprechend zusammengesetztes kohlensaures Zinkoryd findet sich im Mineralreich als sog. Zinkblüthe, die neutrale Verbindung $(\text{ZnO} + \text{CO}_2)$ aber als Zinkspath, welcher als Lapis calaminaris, Cadmia fossilis, Galmei, noch in mehreren Ländern gefezlich

in den Apotheken vorräthig gehalten werden soll. Er findet sich im Uebergangsgebirge auf Gängen oder in Nestern und liegenden Stücken in Kärnten, Schlesien, Polen, Rheinpreußen, Westphalen, England, Frankreich u. s. w. und stellt gewöhnlich kugelige, traubige, getropfte, röhrenförmige oder derbe Massen oder Rhomboëder (wie er sich wohl nie in Apotheken finden wird) dar, ist von 4,5 spec. Gewicht, weiß, im unreineren Zustand grau, gelb, grün, blau, roth und braun und von muscheligen, unebenem, erdigem Bruch und besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Zinkoryd, weshalb er sich leicht und mit starkem Brausen in Salzsäure auflöst. Statt seiner wird auch oft das natürlich vorkommende kiesel-saure Zinkoryd, von den Mineralogen Zinkbaryt oder Zinkglaserz benannt, unter den oben angegebenen Bezeichnungen in den Apotheken vorgefunden (die Pharm. Hass., holländ., hannov. und wirt. gestatten sogar, eins für das andere zu nehmen, während die Pharm. slesv. hols. nur die kiesel-saure und der Codex hamb. vorzugsweise die kohlen-saure Verbindung aufgenommen hat); es bildet dem kohlen-sauren Zink ähnliche Massen, seltner rhombische Säulen, ist nur von 3,4 spec. Gewicht und schwillt mit Salzsäure zu einer gallertartigen Masse an, ohne aufzubrausen. Jetzt kommt aber auch Galmei im Handel vor, welcher wahrscheinlich nur aus Schlacken von metallurgischen Bearbeitungen auf Zink besteht und deshalb von verschiedener Zusammensetzung ist; in England soll nach Brett ein gepulverter Galmei vorkommen, der ein Gemenge aus 83 bis 87% Schwerpath mit Eisenoryd, kohlen-saurem Kalk, schwefel-saurem Bleioryd und sehr wenig Zink ist und leicht dadurch erkannt werden kann, daß er sich nur wenig oder gar nicht in Salzsäure verändert. Man benützt den Galmei als ein austrocknendes und Augenmittel im fein präparirten Zustand (als Lapis calaminaris praeparatus) nur noch selten zu Salben, Pflastern und Schüttelmirturen äußerlich, häufiger als Volksmittel.

Zincum aceticum s. acetatum, Acetas zincicus s. Oxydi Zinci, Zinkacetat, essig-saures Zinkoryd. Codex hamburg.

Darstellung. Man erhält dieses Salz durch Sättigen von concentrirtem Essig mit reinem oder kohlen-saurem Zinkoryd oder durch Lösen des Metalles in Essig-säure oder wenn eine Auflösung von essig-saurem Bleioryd durch metallisches Zink (wobei sich das Blei in einer metallischen Vegetation ausscheidet, die unter Namen dem *Bleibaum*, *Arbor Saturni*, bekannt ist) oder durch schwefel-saures Zinkoryd zerlegt wird $(\text{PbO} + \bar{\text{A}}) + \text{Zn} = (\text{ZnO} + \bar{\text{A}}) + \text{Pb}$ und $(\text{PbO} + \bar{\text{A}}) + (\text{ZnO} + \text{SO}_3) = (\text{ZnO} + \bar{\text{A}}) + (\text{PbO} + \text{SO}_3)$.

Eigenschaften. Das essig-saure Zinkoryd krystallisirt beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung in biegsamen, weißen, glänzenden, schiefen rhombischen und sechsseitigen Blättchen oder Tafeln von talkartigem Ansehen und Perlmutterglanz, ist luftbeständig, schmeckt herb metallisch, löst sich leicht in Wasser und ist nach der Formel $\text{ZnO} + \bar{\text{A}} + 3 \text{HO}$ zusammengesetzt.

Prüfung. Das essig-saure Zinkoryd, welches mitunter wie das schwefel-saure Zinkoryd medicinisch benützt wird, auch den wirkenden Bestandtheil der lang bekannten, aus Bleizucker und schwefel-saurem Zinkoryd bereiteten Augenswassers ausmacht und vorzüglich zur Darstellung des Cyanzinks dient, muß schön weiß sein, in der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Ammoniak einen rein weißen Niederschlag geben, welcher letztere durch überschüssiges Ammoniak wieder aufgelöst wird, und beim Verbrennen reines Zinkoryd hinterlassen.

Zincum lacticum, Lactas zincicus s. Oxydi Zinci, Milch-saures Zinkoryd, welches zur Darstellung der Milch-säure dienen kann, erhält

man nach Liebig am besten auf die Weise, daß man Sauerkraut mit Wasser zum Sieden erhitzt und zu der heißen Flüssigkeit so lange kohlensaures Zinkoryd setzt, als noch ein Aufbrausen entsteht, worauf man dieselbe klar abgießt und zur Syrupconsistenz verdunstet, das beim Erkalten sich abscheidende milchsaure Zinkoryd aber wieder in Wasser löst, mit thierischer Kohle behandelt und durch wiederholte Krystallisationen reinigt. Es krystallisirt in vierseitigen schiefen Prismen und wird in der wässerigen Lösung durch Weingeist als ein weißer Niederschlag abgeschieden, welcher ein basisches Salz eingemengt enthält.

Zincum valerianicum, Baldriansaures Zinkoryd.

Dieses in der neueren Zeit als krampfstillendes und Nerven-Mittel von Devay vorgeschlagene Zinksalz kann man auf die Weise erhalten, daß man das destillirte Baldrianwasser mit kohlensaurem Kali neutralisirt, verdunstet den Rückstand mit Schwefelsäure destillirt, das saure Destillat mit frisch gefälltem Zinkoryd sättigt und die heiß filtrirte Lösung zur Krystallisation befördert. Nach Girtler sättigt man cohobirtes Baldrianwasser mit Kalkmilch, verdunstet das Filtrat auf $\frac{1}{8}$ bei gelindem Feuer, zersetzt das Kalksalz durch Oxalsäure, filtrirt und scheidet die überschüssige Oxalsäure durch Kalkwasser ab, löst in dem Filtrat frisch gefälltes kohlensaures Zinkoryd und verdampft die helle Flüssigkeit, wobei die sich bildenden schuppigen Krystalle fortwährend abgeschöpft werden, bis die ganze Flüssigkeit verdunstet ist. Es bildet schneeweiße, perlmutterglänzende, äußerst leichte, der Borsäure ähnliche Blättchen, ist luftbeständig, schmilzt leicht unter Entwicklung dicker weißer Dämpfe, brennt mit bräunlicher Flamme und hinterläßt reines Zinkoryd, riecht schwach nach Baldriansäure und hat einen herben, metallischen, zugleich an die Säure erinnernden Geschmack, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 160 Th. Wasser, 60 Th. Weingeist und 500 Th. kaltem, aber schon in 20 Th. heißem Aether und besteht aus gleichen Aequiv. Dryd und Säure ohne Wasser.

Die übrigen Zinkorydsalze sind für den pharmaceutischen Chemiker ohne Interesse.

V. Cadmiumsalze.

Cadmium nitricum, Nitrus cadmicus s. Oxydi Cadmii, Nitrum Cadmii, Cadmiumnitrat, Salpetersaures Cadmiumoryd, Cadmiumsalpeter, ist nicht officinell, dient aber zur Darstellung anderer Cadmiumorydsalze, wird leicht durch Auflösen von metallischem Cadmium in Salpetersäure erhalten und krystallisirt in büschelförmig vereinigten, leicht zerfließlichen Nadeln.

Cadmium sulphuricum, Sulphas cadmicus s. Oxydi Cadmii, Cadmiumvitriolatum, Vitriolum Cadmii, Cadmiumsulphat, schwefelsaures Cadmium, Cadmiumvitriol. Codex hamburg.

Darstellung und Eigenschaften. Wird entweder durch anhaltendes Kochen von möglichst fein zertheilten Cadmium mit verdünnter Schwefelsäure oder, leichter und schneller, durch Auflösen von kohlensaurem Cadmiumoryd in der verdünnten Säure dargestellt. Beim Verdunsten der neutralen Flüssigkeit krystallisirt das gebildete schwefelsaure Cadmiumoryd in farblosen, durchsichtigen, dem Zinkvitriol ähnlichen Säulen; es verwittert schwach an der Luft, schmilzt nicht in dem Krystallwasser, welches aber in der Hitze vollständig entweicht, wird in starker Hitze zum Theil zersetzt, schmeckt herb metallisch, löst sich leicht in Wasser und ist der Formel $\text{CdO} + \text{SO}_3 + 4 \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt.

Prüfung und Anwendung. Das in der neueren Zeit als Augenzmittel gebrauchte schwefelsaure Cadmiumoryd muß die angeführten Eigenschaften besitzen und die mit Schwefelsäure angeäuerte wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig und schön feurig gelb als Schwefelcadmium gefällt werden, so daß das Filtrat vollständig flüchtig ist.

Cadmium carbonicum, carbonas cadmicus s. Oxydi Cadmii, Cadmiumcarbonat, kohlenfaures Cadmiumoryd, wird durch Zersetzung der salpetersauren Cadmiumlösung mit kohlensaurem Natron erhalten und stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes, in Wasser unlösliches, in der Hitze zerseßbares Pulver dar; dient zur Darstellung von schwefelsaurem und anderen Cadmiumorydsalzen.

II. Antimonorydsalze.

Stibium s. Antimonium subnitricum oxydatum, Subnitras stibicus s. Oxydi Stibii, Basisches salpetersaures Spießglanz- oder Antimonoryd.

Darstellung. Man erhält diese zur Gewinnung der Antimon säure (s. S. 232) dienende Verbindung auf die Weise, daß man käufliches Antimonmetall im feingepulverten Zustande mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, diesen erhitzt und in kleinen Portionen nach und nach unter fleißigem Umrühren mit verdünnter Salpetersäure vermischt, bis alles Antimon oxydirt ist, worauf man das Ganze mit etwa 2 Theilen destillirtem Wasser vermischt, hiermit unter fleißigem Schütteln einige Zeit kalt in Berührung läßt, das Klare abgießt und den Rückstand noch mit wenig kaltem Wasser auswäscht.

Erklärung. Das Antimon oxydirt sich hierbei auf Kosten eines Theiles der Salpetersäure und verwandelt sich in Antimonoryd (auch in antimonige Säure und Antimon säure, je nach der Temperatur und Concentration der Säure), das mit der unzerseßten Säure salpetersaures Antimonoryd bildet, während das gleichzeitig zersezt werdende Wasser die Bildung von Ammoniak bedingt. Durch wenig Wasser wird das salpetersaure Antimonoryd partiell zersezt, indem der größte Theil der Säure mit sehr wenig Antimonoryd in Auflösung übergeht, zugleich auch die fremden Metalloryde, welche mit Salpetersäure verbunden sind (mit Ausnahme der arsenigen und Arsensäure, welche mit der vorhandenen antimonigen Säure eine unlösliche Verbindung bilden), entfernt werden.

Eigenschaften. Es bildet ein graulichweißes Pulver, ist fast geschmacklos und unlöslich in Wasser, wird aber durch viel Wasser vollständig in saures salpetersaures Antimon- oder Spießglanzoryd und in Antimonoryd, mit antimoniger und Antimon säure vermengt, zersezt, verwandelt sich beim Erhitzen für sich unter Entwicklung rother Dämpfe in Antimon säure und besteht nach Bucholz aus 84,66 Th. Antimonoryd und 15,34 Th. Salpetersäure.

Stibium s. Antimonium subsulphuricum oxydatum, Subsulphas stibicus s. Oxydi Stibii, Basisches schwefelsaures Spießglanz- oder Antimonoryd.

Allgemeines. Man erhält diese Verbindung, wenn man höchst fein zertheiltes metallisches Antimon mit der anderthalbfachen Menge concentrirter Schwefelsäure so lange mäßig erhitzt, bis der ungelöste Theil eine grauweiße Farbe hat; es wird hierbei unter Entwicklung schwefeliger Säure das Antimon oxydirt und dann von dem unzerseßten Theil der Schwefelsäure gebunden; die Verbindung zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in

saures schwefelsaures Spießglanz- oder Antimonoryd, welches sich mit den fremden Metallsalzen auflöst, und in das basische Salz, welches im Wasser unlöslich und fast geschmacklos ist, ein grauweißes, schweres Pulver darstellt und an wässrige Alkalien die Säure entläßt, weßhalb es zur Bereitung des Antimonorydes benutzt werden kann. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $Sb_2 O_3 + SO_3$ ausgedrückt.

Stibium s. Antimonium phosphoricum, Phosphorsaures Spießglanz- oder Antimonoryd, ist nicht officinell; früher nahm man an, daß es einen Bestandtheil des Pulvis antimonialis Jamesii (s. oben) ausmache.

Stibium s. Antimonium tartaricum, Tartaras stibicus s. Oxydi Stibii, Weinstensaures Antimon- oder Spießglanzoryd, wird nach der Pharm. wirt. durch Auflösen von reinem Spießglanzoryd in Weinstensäure und Verdunsten der gesättigten Lösung bis zur staubigen Trockne dargestellt und wie der Brechweinstein benutzt. Acidum tartaricum antimoniatum (Pharm. bremens.) wird durch halbstündiges Kochen von 2 Unzen fein zerriebenem Spießglanzglas und 2 Unzen Weinstensäure mit 9 Pfund Wasser, durch Filtriren und Verdunsten zur Trockne dargestellt.

L. Bleisalze.

Plumbum nitricum oxydatum, Nitrus plumbicus s. Oxydi Plumbi, Plumbum nitratum, Nitrum Plumbi; Bleinitrat, salpetersaures Bleioryd, Bleisalpeter.

Allgemeines. Man erhält dieses Salz, wenn man Blei oder Bleioryd in mit der 4- bis 6fachen Menge Wasser verdünnter Salpetersäure unter Mitwirkung gelinder Wärme auflöst und die warm filtrirte Auflösung zur Krystallisation befördert. Es krystallisirt in weißen, regelmäßigen Tetraëdern, Octaëdern und deren Abänderungen, löst sich in 8 Th. heißem Wasser, zerfnistert beim Erhitzen, schmilzt beim Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und salpetriger Säure, hinterläßt gelbes Bleioryd und ist nach der Formel $PbO + NO_2$ zusammengesetzt. Wird seine wässrige Lösung mit metallischem Blei gekocht, so wird die Salpetersäure durch Abgabe von Sauerstoff in salpetrige Säure verwandelt und das oxydirte Blei gelöst; es schlägt sich basisches salpetrigsaures Bleioryd = $2PbO + NO_2 + 2HO$, als ein gelbliches, schwer in Wasser lösliches, alkalisch reagirendes Pulver nieder.

Plumbum sulphuricum oxydatum, Sulphas plumbicus s. Oxydi Plumbi, Plumbum vitriolatum, Vitriolum Plumbi, Bleisulphat, schwefelsaures Bleioryd, Bleivitriol.

Allgemeines. Dieses Salz wird sehr häufig als Nebenprodukt bei der Zerlegung von Bleisalzen durch Schwefelsäure und deren Salze erhalten, und findet sich im Mineralreiche als Vitriolbleierz zum Theil in Rectangulär-Octaëdern und deren Abänderungen krystallisirt, ist weiß, grau oder braun, diamant- oder wachsglänzend, durchscheinend und von 6,8 spec. Gewicht. Das künstliche schwefelsaure Bleioryd stellt ein schweres, weißes, geschmackloses und in Wasser unlösliches Pulver dar, welches mehr oder minder, aber im Ganzen unbedeutend in Schwefelsäure, Salzsäure und mehreren Salzlösungen löslich ist. Es dient als Malerfarbe und zur Darstellung von Chromgelb.

Plumbum phosphoricum, Phosphas plumbicus s. Oxydi Plumbi, Bleiphosphat, phosphorsaures Bleioryd.

Allgemeines. Man erhält dieses Salz, welches zur Phosphorbereitung

benutzt werden kann (f. S. 33 b. B.) und in der neueren Zeit gegen Phthisis angewendet wird, am einfachsten durch Zersetzung der heißen wässrigen Lösung von Chlorblei mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, billiger aber und ebenfalls rein nach Winkler auf die Weise, daß man 5 Th. Knochenasche in 16 Th. Wasser vertheilt, 14 Th. Salpetersäure von 1,252 spec. Gewicht zusetzt, nach völliger Auflösung zu dem Filtrat eine Auflösung von 4 Th. Bleizucker in 18 Th. Wasser und $\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Essigsäure vermischt und den entstehenden Niederschlag vollkommen auswäscht. Er stellt nach dem Austrocknen ein weißes, geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver dar, ist in Salpetersäure und Kalilauge leicht löslich, bildet mit salpetersaurem Bleioryd Doppelsalze, ist ziemlich leicht schmelzbar und erstarrt, vor dem Löthrohr geschmolzen (wobei er nicht schwarz werden und keine salpetrige Säure entwickeln darf), beim Erkalten zu einer vieleckigen weißen Perle.

Plumbum silicium, Kieselsaures Bleioryd, ist nicht officinell, aber für den pharmaceutischen Chemiker deshalb von Interesse, daß es einen Bestandtheil mancher Glasarten, namentlich des Pariserglases und des Flintglases ausmacht. Diese zeichnen sich dadurch aus, und lassen sich erkennen, daß sie von größerem specifischem Gewicht und leichter schmelzbar sind, so wie eine stärkere lichtbrechende Kraft besitzen, als die gewöhnlichen Glasforten. Aus solchem Glase verfertigte Gefäße dürfen nicht zur Aufbewahrung saurer und alkalischer Flüssigkeiten benutzt werden, da diese die Glassubstanz angreifen und Bleioryd auflösen.

Plumbum carbonicum.

Carbonas s. Subcarbonas plumbicus s. Oxydi Plumbi, Plumbum subcarbonicum; Bleicarbonat, Bleisubcarbonat, kohlen-saures oder basisches kohlen-saures Bleioryd. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens.; Codex hamburg.

Geschichte und Gewinnung. Das kohlen-saure Bleioryd war schon als Bleiweiß, Cerussa, Magisterium s. Album Plumbi, den älteren Griechen bekannt und bereits Plinius führt das Rhodische Bleiweiß als sehr berühmt an; doch wurde seine Fabrikation erst im 15. Jahrhundert im Großen betrieben, vorzüglich in Venedig, woher sich noch die Benennung Venetianisches Bleiweiß, Cerussa veneta, schreibt; später wurde sie auch in Holland stark betrieben und das Fabrikat als Holländisches Bleiweiß, Cerussa hollandica, in den Handel gebracht. Die daselbst, so wie auch später in Oestreich, im Erzgebirge, am Harz u. s. w. gebräuchliche Methode der Bleiweißbereitung besteht darin, daß man Bleiplatten von 6 Fuß Länge, 6 Zoll Breite und $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke so zusammenrollt, daß die Wände ohngefähr $\frac{1}{4}$ Zoll von einander abstehen, und sie in großen irdenen Töpfen entweder aufhängt oder auf hölzerne Kreuze stellt. Die Töpfe werden dann mit Essig so weit angefüllt, daß dieser noch nicht das Metall berührt, und mit Bleiplatten verschlossen in Kästen geschichtet, welche in mit Pferdeurin befeuchtetes gehacktes Stroh, Lohe oder in frischen Dünger begraben werden. Hier wird durch die erhöhte Temperatur, welche sich bei der Zersetzung der organischen Substanzen entwickelt, der Essig langsam verflüchtigt und, wahrscheinlich durch eine Zersetzung der Essigsäure in Sauerstoff und Kohlensäure, das Blei oxydirt und das gebildete Dryd mit Kohlensäure verbunden. Nach ohngefähr 4 Wochen ist das Blei auf der Oberfläche mit einer Rinde von Bleiweiß bedeckt, die man durch Aufrollen

des Bleis losbricht und mit einer Metallbürste abkratzt, worauf das Blei wieder zusammengerollt und in den Töpfen der Einwirkung von Essigdämpfen ausgesetzt wird, bis es sich vollständig in kohlenfaures Bleioryd verwandelt hat. Dieses fällt nur dann schön weiß aus, wenn die Platten so dünn sind, daß sie völlig zersessen werden, indem sonst die Farbe durch unangegriffenes Metall, welches sich als eine graue Rinde mit der inneren Lage von Bleiweiß mischt, verunreinigt wird; auch darf an den Orten, wo die Bleiweißbildung unternommen wird, kein Schwefelwasserstoff auftreten können, indem dieser auf das Bleiweiß zersetzend wirkt. — Man kann auch die Bleiplatten, auf ähnliche Weise vorgerichtet, in erwärmten Essigstuben den Dämpfen der in der sog. sauren Gährung befindlichen Flüssigkeit, welche zur Essigbereitung dient, aussetzen und wie vorher verfahren. — Auch schichtet man sehr dünne Bleiplatten oder sog. Bleischaum (welcher erhalten wird, wenn schmelzendes Blei in einem feinen Strahl in Wasser gegossen wird, das durch eine Rolle oder dergl. in beständiger Bewegung erhalten ist) in Haufen locker auf und läßt Essig langsam darauf tröpfeln, welcher sich überall auf der Oberfläche verbreitet und das Metall in Bleiweiß verwandelt.

Die zweite Bereitungsart des kohlenfauren Bleiorydes gründet sich auf die Eigenschaft des essigsauren Bleiorydes, durch Kohlenensäure zersetzt zu werden; sie ist zuerst von Lhenard angegeben und wird in Frankreich, Schweden, am Rhein und auch an verschiedenen anderen Orten jetzt im Großen ausgeführt. Es wird eine wässerige Lösung von Bleizucker anhaltend mit $\frac{1}{2}$ Th. Glätte gekocht und durch die Auflösung des gebildeten basisch essigsauren Bleiorydes so lange Kohlenensäure geleitet, bis sich kein Niederschlag mehr in derselben bildet, worauf die hiervon getrennte Flüssigkeit, welche nun eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioryd geworden ist, wieder mit Bleiglätte gekocht und nach der Sättigung mit Kohlenensäure behandelt wird u. s. f., bis man die gewünschte Quantität Bleiweiß erhalten, welches dann mit Wasser gut ausgewaschen werden muß. Die erforderliche Kohlenensäure wird entweder in dem Gährungsproceß (bei Bierbrauereien und Branntweinbrennereien) oder durch Verbrennen von Kohlen erzeugt; in der neueren Zeit benutzt man aber auch, wie namentlich am Rhein auf den Bischofschen Fabriken, an den Gasquellen im Brohler Thal, das natürliche in den sog. Dunsthöhlen angesammelte Kohlenensäuregas zur Fällung des basisch essigsauren Bleiorydes.

Das zu medicinischen und chemischen Zwecken bestimmte kohlenfaure Bleioryd muß in den pharmaceutischen Laboratorien durch Zersetzung des essigsauren Bleiorydes mit kohlenfauren Alkalien dargestellt werden. Nach der Pharm. boruss., welche allein ein derartiges Präparat in den Apotheken vorräthig zu halten verordnet, wird eine beliebige Menge von essigsaurem Bleioryd in der hinreichenden Menge destillirtem Wasser gelöst und das Filtrat so lange mit einer Auflösung von gereinigtem kohlenfaurem Natron in destillirtem Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, der sorgfältig ausgewaschen und an einem gegen den Zutritt von Schwefelwasserstoff geschützten Orte getrocknet in einem gut verschlossenen Gefäß als reines kohlenfaures Bleioryd, Plumbum carbonicum purum, aufbewahrt wird. Das zugleich entstandene essigsaure Natron wird auf die S. 1210 angegebene Weise hierauf benutzt. Statt des kohlenfauren Natron kann auch reines kieselensäurefreies kohlenfaures Kali zur Fällung der Bleizuckerlösung benutzt werden, wo man dann essigsaures Kali als Nebenprodukt erhält.

Erklärung. In welcher Weise die Bildung des kohlenfauren Bleiorydes aus Blei und Essigdämpfen in verschlossenen Gefäßen bedingt wird, läßt sich jetzt nicht mit Bestimmtheit darthun. Wirkt gleichzeitig Luft auf das Blei, so wird das Metall durch das Bestreben der Essigsäure, sich mit einem basischen Körper zu verbinden, rasch oxydirt und in basisch essigsaures Blei verwandelt, welches durch die Einwirkung der in der Luft befindlichen Kohlenensäure in kohlenfaures Bleioryd, das sich auf dem Metall niederschlägt, und in neutrales essigsaures Bleioryd zerfällt, dieses aber auf das mit der Luft in Berührung befindliche Blei genau so wirkt, wie die Säure, nämlich wieder in basisch essigsaures Blei und dieses durch die Kohlenensäure in kohlenfaures Bleioryd verwandelt wird, was bei Luftwechsel fortwährend statt findet, bis alles Blei oxydirt und in kohlenfaures Blei übergegangen ist, dem eine geringe Menge durch Waschen mit Wasser zu entfernendes essigsaures Bleioryd beigemischt bleibt. Ueber die Zersetzung des essigsauren Bleiorydes durch kohlenfaures Natron vergl. Erklärung bei essigsaurem Natron.

Eigenschaften. Das im Mineralreiche vorkommende, unter dem Namen Weißbleierz bekannte kohlenfaure Bleioryd bildet meistens weiße, zuweilen auch schwärzliche, rhomboidische, ungleich sechsseitige Säulen, doppelt sechsseitige Pyramiden u. s. w., deren Kernform ein Rectangulär-Ditetraëder ist, und hat ein spec. Gewicht von 6,255. Das auf dem Wege der Kunst dargestellte kohlenfaure Bleioryd bildet eine weiße, matte, lose zusammenhängende oder pulverige Masse, wenn es nach der älteren Methode bereitet ist, und nach der neueren eine mehr pulverige Masse; besteht es aus über einander geschichteten Lamellen, so heißt es Schieferweiß, Cerussa in lamellis, Armentum album, Schiffera alba; das aus stumpfen, gewöhnlich in Papier eingeschlagenen, stumpfen Kegeln bestehende Bleiweiß wird nach dem Lande, woher es kommt, und das in platte, viereckige Tafeln geformt ist, Kremserweiß oder Kremnerweiß genannt. Das kohlenfaure Bleioryd färbt an den Fingern und Papier stark ab, ist leicht zerbrechlich, in den kleinsten Theilen staubartig, geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser und in Salpetersäure oder Essigsäure unter Entwicklung von Kohlenensäure vollständig löslich. Nach Klaproth löst es sich in kochender Kalilauge und die Lösung giebt während des Abdampfens kleine silberweiße, am Licht grau werdende Schuppen und beim Eindampfen eine braunrothe, schuppige, glänzende Masse, die sich in Wasser mit Zurücklassung kleiner, glänzender, zinnoberrother Schuppen auflöst. In der Hitze entläßt es die Kohlenensäure und schmilzt bei höherer Temperatur zu Bleiglas; wird damit bestrichenes Bleikügelchen nieder. Die Zusammensetzung des kohlenfauren Bleiorydes, es mag durch Zersetzung des basisch essigsauren Bleiorydes mit Kohlenensäure oder durch Zersetzung des neutralen essigsauren Bleiorydes durch kohlenfaure Alkalien dargestellt sein, wird wie die des Weißbleierzes durch die Formel $PbO + CO_2$, die des durch Drydation mit Essigsäure mit oder ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft und Kohlenensäure gebildeten durch die Formel $(PbO + CO_2) + (PbO + HO)$ ausgedrückt.

Prüfung. Das kohlenfaure Bleioryd muß die angeführten Eigenschaften besitzen, insbesondere von sehr weißer Farbe und vollständig in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure auflöslich sein. Das im Handel vorkommende Bleiweiß ist häufig und das holländische fast immer mit Schwefelspath, Gyps, Kreide oder weißem Thon, wohl auch mit

schwefelsaurem Bleioryd, Eblorblei und weißgebrannten Knochen verfälscht. Mit Ausnahme des kohlenfauren und phosphorsauren Kalkes lösen sich diese Beimischungen nicht in Salpetersäure; man dampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, welcher nur den aus dem kohlenfauren Kalk entstandenen salpetersauren Kalk auflöst; den phosphorsauren Kalk (Knochenasche) erkennt man dadurch, daß die mit Ammoniak gefällte Lösung des Bleiweißes in Salpetersäure beim Verdunsten zur Trockne und Glühen des Rückstandes verglaste Phosphorsäure hinterläßt. Der in Salpetersäure unlösliche Theil wird auf die oben genannten Beimischungen in der Weise geprüft, daß man ihn nach dem vollständigen Auswaschen mit einer Schwefelleberlösung übergießt; wird er hiervon nicht verändert, so besteht er aus Gyps, Thon oder Schwerspath, wovon sich ersterer in vielem kochendem Wasser, der Thon aber in concentrirter Schwefelsäure löst, während der Schwerspath nicht angegriffen wird; hat Schwefelleberlösung eine Schwärzung des in Salpetersäure unlöslichen Theiles des Bleiweißes verursacht, so ist schwefelsaures Bleioryd vorhanden, welches sich in kochender Salzsäure auflöst. Eine Verunreinigung mit Kupfer giebt sich beim Bleiweiß dadurch zu erkennen, daß es hiermit digerirte Ammoniakflüssigkeit blau färbt.

Anwendung. Das kohlenfaure Bleioryd wird in der Medicin nur äußerlich als ein austrocknendes Mittel in Form von Streupulvern, Salben oder Pflastern gebraucht, hierbei aber ist Vorsicht zu empfehlen, da es bei offenen Wunden aufgesaugt wird und sehr üble Folgen verursachen kann. Es dient in der Pharmacie vorzugsweise zur Vereitung des Bleiweißpflasters, zu welchem Zweck das reinste, aber nach Pfaffs Erfahrung kein solches Bleiweiß verwendet werden darf, welches nach der Thénard'schen Methode oder durch Zersetzung des Bleizuckers mit kohlenfaurem Alkali dargestellt worden ist. In der Technik wird es hauptsächlich als Malerfarbe angewendet, wobei man ebenfalls das nach der älteren Methode gewonnene vorzieht, weil es besser deckt, als das gefällte Bleiweiß. — Ueber Erkennung und Behandlung der sog. Maler- oder Bleikolik, entstehend durch den vielen Umgang mit Bleiweiß, siehe unter Blei.

Plumbum aceticum.

Acetas plumbicus s. Oxydi Plumbi, Plumbum acetatum s. acetosum, Cerussa acetata, Saccharum Saturni, Sal Plumbi s. Saturni, Dulcos s. Mel Saturni, Bleiacetat, essigsaures Bleioryd, Bleizucker, essigsaures Bleiweiß. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Dieses seit dem 15. Jahrhundert bekannte, anfangs bloß von Chemikern, später in eigenen Fabriken bereitete Salz wird im Großen auf zwei verschiedene Weisen bereitet, nämlich entweder durch Auflösen des Bleiorydes oder durch Drydation und Lösung des metallischen Bleis in schwacher Essigsäure. Bei Befolgung der ersten Methode wird ein farbloser Holzessig von 8° B. mit der zur Sättigung nothwendigen Menge feingepulverter Bleiglätte vermengt; unter starker Wärmeentwicklung erfolgt sogleich die Auflösung derselben und wird später durch künstliche Erwärmung beendigt, worauf man die Flüssigkeit entweder für sich oder mit heißem Wasser vermischt erkalten läßt und dabei entweder eine feste krystallinische Masse oder deutlich ausgebildete Krystalle erhält; die

Mutterlauge giebt beim Verdunsten gefärbte Krystalle, die durch Umkrystallisation gereinigt werden müssen; die letzten Mutterlauge werden durch kohlen-saures Natron zerlegt, wobei Bleiweiß und essig-saures Natron gewonnen und das erstere als Dryd zur Wiederauflösung, das letztere durch Zerlegung mit Schwefelsäure wieder auf Essigsäure, der von der Glätte bleibende, Kupfer, Silber und Blei enthaltende Rückstand aber wie Silbererze behandelt wird. — Verwendet man nur gewöhnlichen Essig zur Auflösung des Bleiorydes, so erhält man farbige, schwierig durch Umkrystallisation zu reinigende Krystalle, und um so mehr $\frac{1}{2}$ essig-saures Bleioryd, je schwächer der Essig ist. Es muß zur Darstellung eines farblosen Bleizuckers entweder ein aus Brantwein bereiteter farbloser Essig oder der gewöhnliche durch Destillation gereinigt werden, wobei die Dämpfe sogleich auf das Bleioryd geleitet werden können. Man kann auch die Bleiglätte mit so viel destillirtem Brantwein oder Holzessig kochen, als zur Auflösung derselben erforderlich ist, wobei basisch-essig-saures Bleioryd entsteht, dann die Auflösung mit so viel destillirtem Essig vermischen, daß sie sauer reagirt, und dann zur Krystallisation abdampfen; diese wird beim Abkühlen durch Umrühren gestört, damit sich kleine Krystalle bilden, welche nach der Trennung von Mutterlauge mit etwas destillirtem Essig abgespült und getrocknet werden. (Die Pharm. wirt. und univ. haben die Bereitung des Bleizuckers aufgenommen; nach letzterer soll man Bleiglätte mit so viel verdünnter Essigsäure kochen, daß die Lösung noch sauer reagirt, nach ersterer aber nur damit digeriren, bis sie süßlich schmeckt).

Die Auflösung des metallischen Bleis Behufs der Bleizuckerbereitung wird auf die Weise bewirkt, daß man das Blei in schmelzendem Zustande löffelweise in einen kupfernen, in eine rotirende Bewegung versetzten Kessel trägt, wobei es die Form von äußerst dünnen Blechen annimmt; diese werden in offenen Thonschüsseln mit Essig übergossen, so daß sie zur Hälfte damit bedeckt sind. Das benetzte Metall oxydirt sich wegen seiner großen Oberfläche mit großer Schnelligkeit durch den Sauerstoff der Luft und das gebildete Bleioryd löst sich in der Säure; die Flüssigkeit selbst wird mehrere Male ab- und wieder aufgegoßen und das Blei öfters umgewendet, bis zuletzt die gesättigte Flüssigkeit zur Absetzung der in ihr schwimmenden Bleitheile der Ruhe überlassen und dann zur Krystallisation verdunstet wird. — J. W. Döbereiner hat den Bleizuckerbildungsproceß mit dem des Essigs verbunden, indem er in seinem Essigbildungsapparat (S. 453) Brantwein von höchstens 16% Weingeistgehalt und gebändertes oder gedrehtes Blei giebt, so daß dieses nur zur Hälfte von dem Brantwein umgeben ist; der Essigbildungsproceß geht hier durch die Gegenwart des Platinmohrs rasch von statten, wenn die Temperatur zwischen 30 bis 36° C. erhalten wird; der gebildete Essig bedingt sogleich die Bildung von Bleioryd und dieses löst sich auf; man läßt die Flüssigkeit ab, wenn der Essigbildungsproceß beendigt ist, d. h. wenn der in dem Essigbildner eingeschlossene Raum nicht mehr ätherartig, sondern rein sauer riecht, und sättigt die Flüssigkeit noch mit Bleioryd, um beim Verdunsten zur Krystallisation keinen Verlust an Essigsäure zu erleiden.

Reinigung. Der im Handel vorkommende Bleizucker enthält fast immer überbassisches essig-saures oder kohlen-saures Bleioryd beigemischt, weshalb er sich nicht ganz in reinem Wasser löst, und ist auch nicht selten mit essig-saurem Kupferoryd verunreinigt. Nach der Pharm. Hass., hannov. und badens. soll man ihn durch Umkrystallisiren aus reinem, nach der Pharm. havar., boruss., slesv. hols. und saxon. und dem

Codex hamburg. aber durch Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser reinigen. Bei letzterer Weise wird zwar das überbassische essigsaure oder kohlenzure Bleioryd in die neutrale lösliche Verbindung übergeführt, aber das Kupfersalz nicht entfernt, wenn dieses vorhanden ist. Das einfachste Verfahren, um reines essigsaures Bleioryd darzustellen, besteht darin, daß man den käuflichen Bleizucker in einer hinreichenden Menge heißem destillirtem Essig, der zuvor mit seinem gleichen Volumen destillirtem Wasser vermischt worden ist, auflöst, die heiße Lösung einige Stunden lang mit Bleiblättchen oder Bleidrehspänen in Berührung setzt, dann filtrirt und hierauf in einer Porcellanschale krystallisiren läßt; die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird mit ihrem gleichen Volumen destillirtem Essig vermischt und in einer Porcellanschale oder in einem bleiernen Gefäße zur Krystallisation befördert, welche Operation so oft wiederholt wird, als sich noch beim Verdampfen und Abkühlen farblose Krystalle bilden. Diese werden auf Fließpapier an einem Orte getrocknet, wo sich weder Kohlenensäure noch ammoniakalische Dämpfe entwickeln oder anhäufen können, und dann als gereinigtes essigsaures Bleioryd, gereinigter Bleizucker, *Plumbum aceticum* s. *Saccharum Saturni depuratum*, in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Das essigsaure Bleioryd krystallisirt beim langsamen Abkühlen seiner Lösung in großen, geraden rhomboidischen Säulen, welche durch zwei auf den schmalen Endkanten aufgesetzte Flächen zugespitzt sind, und beim schnellen Erkalten in Nadeln; die einzelnen Krystalle sind farblos, durchsichtig und glänzend, und enthalten Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure gänzlich entlassen und dabei zu einem weißen Pulver zerfallen. Es verwittert schwach an der Luft und verliert dabei etwas Essigsäure, schmilzt schon bei gelinder Hitze in seinem Krystallwasser und entläßt dasselbe beim vorsichtigen Erwärmen fast ohne Verlust von Säure vollständig, wobei wasserleeres essigsaures Bleioryd, *Plumbum aceticum anhydrum*, zurückbleibt. In höherer Temperatur wird es zerlegt und bei der trocknen Destillation giebt es vorzugsweise Aceton (s. S. 1070 d. B.) mit Hinterlassung von sehr fein zertheiltem, pyrophorischem, kohlehaltigem Metall. Das essigsaure Bleioryd röthet schwach Lakmus, grünt aber auch den Violensaft, schmeckt widerlich süß und zusammenziehend, wirkt giftig und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser und in 8 Th. Weingeist; die wässerige Lösung wird nach Walthner durch einströmende Kohlenensäure partiell zerlegt und Ammoniak fällt sie nicht in der Kälte, sondern verwandelt das neutrale Salz in das dreifach basische, beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak aber in sich abscheidendes krystallinisches Bleioryd; metallisches Zink schlägt aus derselben das Blei als solches, schwefelsaure und kohlenzure Salze als schwefelsaures oder kohlenzure Bleioryd und Schwefelwasserstoff als Schwefelblei nieder. Das essigsaure Bleioryd wird durch Liegen an der Luft theilweise zerlegt, indem es Kohlenensäure und Ammoniak anzieht und sich nicht mehr vollständig in reinem Wasser, wohl aber in destillirtem Essig auflöst; concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Essigsäure. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $PbO + \bar{A} + 3HO$ ausgedrückt.

Prüfung. Der zum medicinischen Gebrauch bestimmte Bleizucker muß die angeführten Eigenschaften besitzen, sich leicht und vollständig in reinem Wasser auflösen und die wässerige Lösung dadurch weiß oder gelblich-weiß, aber nicht bläulich oder röthlich (von Eisen oder Kupfer herrührend)

gefällt werden. Die mit überschüssiger Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoff vollständig zeretzte Auflösung darf beim Verdunsten und stärkerem Erhitzen keinen Rückstand lassen und das trockne Salz beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure keine rothen Dämpfe entwickeln.

Anwendung. Das essigsaure Bleioryd wird als ein austrocknendes, zusammenziehendes, die Nerventhätigkeit herabstimmendes Mittel innerlich in sehr kleinen Gaben gegen Lungenschwindsucht, starke Blutflüsse, bei colliquativen Schweissen und profusen Diarrhöen, gegen chronische Ruhren, Magenerweichung, chronischen weissen und Samenfluß und Mercurialsalivation und bei der wahren Kinderexilepse, äußerlich zu Einspritzungen in die Harnröhre und als Augenwasser bei copiosen Eiterungen und Schleimflüssen der Augen angewendet. In der Pharmacie benutzt man es zur Darstellung verschiedener Präparate, wie der Essigsäure und mehrerer essigsaurer Salze, in der analytischen Chemie als Reagens für Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff und technisch in der Kattundruckerei und Färberei, zur Darstellung anderer essigsaurer Salze, zur Firnißbereitung u. s. w.

Plumbum subaceticum.

Subacetas plumbicus s. Oxydi Plumbi, Basisch essigsaures Bleioryd, Bleisubacetat.

Allgemeines. Das Bleioryd bildet mit der Essigsäure noch drei Verbindungen, die sämmtlich von basischer Beschaffenheit sind. Ein anderthalb basisch essigsaures Bleioryd = $3 \text{ PbO} + 2 \bar{\text{A}}$ wird erhalten, wenn man wasserfreien Bleizucker in einer Porcellanschale oder in einer Retorte so lange gelinde erhitzt, bis das flüssig gewordene Salz von selbst zu einer weissen, porösen Masse erstarrt, in welchem Zeitpunkt von 3 Aequiv. Bleizucker, die Elemente von 1 Aequiv. Essigsäure, welche sich in Kohlensäure und Aceton umgesetzt haben, ausgetrieben worden sind. Die rückständige Masse giebt beim Auflösen in Wasser und Verdunsten zur Syrupsdicke perlmutterglänzende, blättrige, concentrisch vereinigte, sechsseitige Blätter, welche an der Luft und im luftleeren Raume unveränderlich, von alkalischer Reaction und leichtlöslich in Wasser und Weingeist sind, durch Kohlensäure in kohlensaures und neutrales essigsaures und durch Digestion mit Bleioryd in die beiden anderen basischen Verbindungen verwendet werden. Findet sich in dem durch kalte Digestion bereiteten Bleieffig der preussischen und anderer Pharmacopöen. Das drittel-essigsaure Bleioryd = $3 \text{ PbO} + \bar{\text{A}}$ wird im festen Zustand erhalten, wenn man eine kalt gesättigte wässerige Bleizuckerlösung mit ihrem $\frac{1}{2}$ Volumen Ammoniak vermischt und ruhig stehen läßt, wobei es sich in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, welche wasserfrei und in Wasser leicht, in Weingeist gar nicht löslich sind. Macht den Hauptbestandtheil des mit größeren Mengen Bleioryd bereiteten Bleieffigs aus. Das sechstel-essigsaure Bleioryd = $6 \text{ PbO} + \bar{\text{A}}$, bildet sich beim Vermischen der neutralen oder der beiden basischen essigsauren Verbindungen mit überschüssigem Ammoniak in Form eines krystallinischen Niederschlages, der etwas in Wasser löslich ist und sich daraus in glänzenden federförmigen Krystallen absetzt, verliert im luftleeren Raum alles Wasser, schwärzt sich nicht beim trocknen Erhitzen und liefert dabei Aceton und Kohlensäure: Das gewöhnliche Bleiweiß ist stets

ein Gemenge von diesem Salze mit kohlensaurem Bleioryd und der weiße Absatz, welcher sich bei der Bereitung des Bleieffigs oder beim längeren Aufbewahren desselben bildet, besteht aus dieser Verbindung. — Die Auflösung der beiden ersten basischen Verbindungen in Wasser ist officinell, als:

Liquor Plumbi subacetici.

Subacetas plumbicus s. Oxydi Plumbi liquidus, Plumbum tertia parte aceticum liquidum, Acetum Plumbi s. plumbicum s. Saturni s. saturninum s. Lythargyri, Extractum s. Balsamum s. Oleum Saturni, Oleum Plumbi. Bleisubacetatflüssigkeit, Bleieffig, Silberglätteeffig, Bleiglätteeffig, Bleiextrakt, Bleiöl. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte. Der Bleieffig war schon im 15. Jahrhundert von Basil. Valentinus gekannt, erhielt aber erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Goulard einen besonderen Ruf als Heilmittel. Scheele fand bei der Untersuchung dieses Präparates, welches auf die Weise bereitet wurde, daß man Glätte und Weinessig in verschiedenen Verhältnissen mit einander kochen ließ (so noch nach der Pharm. wirt. 4 Theile fein zerriebene Bleiglätte mit 16 Theilen Weinessig eine Stunde lang, nach der Pharm. Hass. aber 4 Th. Glätte mit 36 Th. Weinessig bis zur Hälfte gekocht), daß sich Essigsäure und Bleioryd in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden und daß die Auflösung des Bleizuckers bei längerer Berührung mit Blei in Bleieffig verwandelt wird. Die Erfahrung Scheele's wurde im Jahr 1802 von Thénard bestätigt und von diesem Chemiker nachgewiesen, daß man beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleiglätte ein essigsaures Salz mit mehr Bleioryd von verschiedenen Eigenschaften erhält. Da der Weinessig verschiedene fremdartige Stoffe enthält, auch nicht immer von gleicher Stärke und die Concentration des Bleieffigs von dem längeren oder kürzeren Kochen des Essigs mit Bleiglätte abhängig ist, so wurde bald die Scheele'sche Erfahrung benutzt, um ein immer möglichst gleichförmiges Präparat darzustellen und jetzt wird er nur noch aus Bleizuckerlösung und Bleiglätte dargestellt.

Darstellung. Die oben genannten Pharmacopöen (mit Ausnahme der württembergischen und hurbessischen) haben nicht alle ein gleiches Verfahren zur Bereitung des Bleieffigs aufgenommen, was übrigens zu Folge der Vorschriften von wesentlichem Einfluß auf die chemische Natur dieses Präparates ist. Nach der Pharm. bavar. soll man 1 Th. feinzerriebene Bleiglätte mit 3 Th. Bleizucker und 9 Th. Wasser bis zur Lösung der ersteren kochen und das Filtrat ein spec. Gewicht von 1,36 bis 1,365 haben. Nach der Pharm. boruss., slesv. hols. und saxon. und dem Codex hamburg. wird 1 Th. höchst fein zerriebene Bleiglätte mit 2 Th. Bleizucker innigst vermischt und das Gemenge in einer kleinen verschlossenen Flasche mit 7 Th. destillirtem Wasser übergossen unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis die rothe Farbe des Bodensatzes verschwunden und dieser vollkommen weiß geworden ist, worauf man abgießt und das Filtrat von 1,23 bis 1,24 spec. Gewicht in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt; die Vorschriften der Pharm. hannov. und austriac. weichen hiervon wenig ab, indem man nach ersterer 1 Th. Bleiglätte und 2 Th. Bleizucker mit 4 Th. heißem, nach der letzteren

aber mit 8 Th. kaltem destillirtem Wasser übergießen und bis zum Verschwinden der rothen Farbe digeriren, und das Filtrat nach ersterer von 1,41, nach letzterer von 1,21 spec. Gewicht sein soll. — Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Bleieffig ist für den medicinischen Gebrauch gewiß recht gut, enthält aber wenig oder gar kein drittel-essigsaures Bleioryd aufgelöst, was er nach der ursprünglichen Vorschrift sein soll; wird er aber mit einer größeren Menge Bleioryd gekocht, so geht das in ihm enthaltene anderthalb-basische essigsaure Bleioryd in das drittel-essigsaure, welches sich auflöst, und in das unauflöbliche sechstel-essigsaure Salz über. Die Vorschrift der Pharm. badens. bezweckt die Darstellung des drittel-essigsauren Bleiorydes, indem 7 Th. frisch geglühete und präparirte Glätte mit 6 Th. Bleizucker vermengt in einem verschlossenen Gefäß bei der gelindesten Erwärmung mit 30 Th. destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der rothen Farbe digerirt werden sollen; das Filtrat ist von 1,20 spec. Gewicht. — Will man ein ganz reines und immer gleichmäßig starkes Präparat darstellen, so verdampft man den Bleieffig (am zweckmäßigsten den nach der Pharm. badens. dargestellten) bis zur Syrupconsistenz, vermischt das Evaporat mit dem 4- bis 6fachen Volumen Weingeist von 60 bis 70%, wodurch nur das drittel-essigsaure Bleioryd abgeschieden wird, wäscht den entstandenen Niederschlag mit etwas Weingeist aus und löst hierauf eine bestimmte Menge desselben in derjenigen Menge destillirtem Wasser auf, die zur Erreichung des verlangten spec. Gewichtes erforderlich ist.

Eigenschaften. Der Bleieffig der Officinen stellt eine klare, farblose Flüssigkeit von dem verlangten spec. Gewicht (nach der Pharm. Hass. von 1,25) dar, wird an der Luft durch die in derselben enthaltene Kohlensäure gerührt und niedergeschlagen, weshalb er in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß, reagirt stark alkalisch auf Rhabarber- und Curcumäpapier, hat einen sehr süßen, zusammenziehenden Geschmack und läßt sich ohne Zersetzung mit reinem Wasser vermischen, während er von Quell- und anderem Wasser durch dessen Gehalt an Kohlensäure, kohlensauren, schwefelsauren und salzsauren Salzen partiell zersetzt und in eine milchweiße Flüssigkeit verwandelt wird.

Prüfung. Der Bleieffig muß die angegebenen Eigenschaften haben und das bestimmte spec. Gewicht besitzen; einen Gehalt von Kupfer, welches er aus kupferhaltiger Bleiglätte erhalten kann, erkennt man daran, daß er mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt eine blaue Flüssigkeit giebt oder daß die durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak erhaltene und wieder sauer gemachte Flüssigkeit durch Blutlaugensalz roth gefärbt wird.

Anwendung. Der Bleieffig wird nun äußerlich als ein zusammenziehendes, austrocknendes, antiphlogistisches und zertheilendes Mittel in Form von Umschlagwasser (s. unten), Salbe, Wachsbugies und Pflaster (s. Tabellen n. S. 145 im 1. Bd.) bei örtlichen Entzündungen, Wunden, rosenartigen Ausschlägen, Abschälungen der Haut, Verbrennungen, Nagelgeschwüren, syphilitischen Hodengeschwülsten, Eiterungen und Verschwärungen, Schleimflüssen, langwierigen Hautausschlägen, Augenlider- und Augenentzündungen angewendet; er ist ein vortreffliches Prüfungsmittel für Kohlensäure in destillirtem Wasser, welches von ihm augenblicklich gerührt wird, wenn es nur Spuren von Kohlensäure, kohlensauren oder auch schwefelsauren Salzen enthält. Seine Lösung in Wasser ist officinell, als: Aqua plumbica s. saturnina, Bleiwasser, welches aus

1 Th.	Bleieffig	und	12 Th.	destill. Wasser	nach	der	Ph. sax. u. badens.,
1 "	"	"	24 "	"	"	"	bavar. und
1 "	"	"	48 "	"	"	"	bor. und hannov.

und dem Codex hamburg

bereitet wird; Aqua vegeto-mineralis Goulardi, Goulard's Blei-
wasser, erhält man aus

1 Th.	Bleieffig,	2 Th.	Weingeist	und	48 Th.	destill. Wasser:	Pharm. wirt.
1 "	"	1 "	"	"	24 "	gemein.	" Hass.
1 "	"	2 "	"	"	24 "	"	saxon.
1 "	"	4 "	"	"	48 "	"	boruss., slesv. hols. und badens., Codex hamb.

Ersteres muß eine wasserhelle, letzteres eine milchige Flüssigkeit sein,
welche durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff weiß oder schwarz
gefällt wird.

Als Nitrum saturninum soll man nach der Pharm. wirt. 3 Unzen
krystallisirten Salpeter und 2 Unzen Bleizucker in der hinreichenden Menge
Rosenwasser auflösen und die Lösung zur staubigen Trockne verdunsten.

Plumbum tannicum s. scytodepsicum, Gerbsaures Bleioryd,
Bleitannat.

Allgemeines. Das reine gerbsaure Bleioryd ist für sich nicht
officinell, macht aber den Hauptbestandtheil des von der Pharm. badens.
und dem Codex hamburg. unter obigen Namen aufgenommenen Un-
guentum ad decubitus Autenriethii, Paratrimma ad decubitus, Un-
guentum Plumbi scytodepsici aus, welches auf die Weise bereitet wird,
daß man 2 Unzen zerschnittene junge Eichenrinde mit 16 (Cod. hamb.)
oder 36 Unzen Wasser bis zur Hälfte einkocht und die filtrirte Colatur
so lange mit Bleieffig vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht,
welcher gehörig ausgewaschen und bis zur Consistenz eines dicken Lini-
mentes oder bis ohngefähr 3 Unzen Gewicht verdunstet wird, worauf man
ihn nach dem Codex hamburg. noch mit 2 Drachmen höchstrectificirtem
Weingeist vermischen soll. Muß immer auf Verordnung frisch bereitet
werden und wird äußerlich gegen das Ausliegen bei langwierigen Krank-
heiten angewendet. Sundelin läßt den von 1 Unze Eichenrinde durch
Auskochen mit Wasser und Fällung mit 1½ Unzen Bleieffig erhaltenen
Niederschlag noch feucht mit 1 Unze Schweinefett und 10 Gran Camphor
vermischen.

Plumbum elainico-margaricum.

Emplastrum plumbicum; Elain- und margarinsaures Blei-
oryd, Bleiseife, Bleipflaster.

Allgemeines. Daß fette Stoffe und Bleioryd mit einander ge-
kocht Pflaster geben, war schon den Alten bekannt, doch befolgten sie dabei
ein sehr umständliches und langwieriges Verfahren; erst in der neueren
Zeit, seit man durch Chevreul's Untersuchungen den chemischen Proceß,
welcher bei der Pflasterbildung thätig ist, seiner wahren Natur nach
erkannte, wurden auch die Verfahrungsweisen bei Bereitung der Bleipflaster
vereinfacht und unnöthige, oft die Pflasterbildung störende Zusätze beseitigt.
Das Bleioryd wirkt hierbei ganz wie ein Alkali auf die verschiedenen
Fettarten, indem es in einer angemessenen Temperatur und unter Mit-
hilfe von Wasser die Zerlegung derselben in Glycerin und Fettsäure
bedingt, welche letztere das Bleioryd zu einer in Wasser unlöslichen

Verbindung aufnimmt. Die Erfahrung, daß die Pflasterbildung nur bei Gegenwart von Wasser gehörig statt findet, gab zu verschiedenen Ansichten Anlaß, von denen wir nur als eine ziemlich allgemein angenommene die anführen, daß es einen zu hohen Erhitzung der Pflastermasse vorbeugen solle und bei der Zerlegung des Fettes ebenfalls zerlegt werde, indem sein Sauerstoff zu einem größeren Theil des Fettes trete und dieses in die Fettsäure verwandelt werde, der Wasserstoff aber mit dem kleineren Theil Fett in Verbindung komme und das Glycerin darstelle. Nach den neuesten Untersuchungen ist aber in den Fettarten die bereits fertig gebildete Fettsäure mit einem Körper verbunden, welcher bei der Einwirkung der Alkalien und des Bleiorydes nur dann in Glycerin übergeht, wenn Wasser vorhanden ist, indem es sich mit demselben zu einem Hydrat verbindet (vergl. 1130 bis 1134 d. B.).

Zur Bereitung von Bleipflastern wendet man nicht allein das reine Bleioryd, sondern auch die kohlen saure Verbindung (das Bleiweiß) und das Bleihyperoxydul (die Mennige) an und unterscheidet deshalb Bleiglätzpflaster, Bleiweißpflaster und Mennigepflaster, die auch in chemischer Beziehung abweichend unter einander zusammengesetzt sind. Das gewöhnliche Verfahren, welches man bei der Bereitung des Bleiglätzpflasters befolgt, besteht darin, daß man Bleioryd und den fetten Körper in dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältniß (vergl. Tabelle 31 unter Emplastrum Lythargyri) mit etwas Wasser so lange kocht, bis die Pflasterconsistenz erfolgt ist. Am besten wird der fette Körper erst für sich bis auf 180 bis 190° erhitzt und dann nach und nach die feinzerriebene und mit heißem Wasser zu einem etwas steifen Teig angerührte Bleiglätte zugesetzt, so daß nicht eher der Zusatz einer zweiten Portion erfolgt, ehe sich nicht der erste aufgelöst hat. Durch fortwährendes Umrühren muß die Masse in steter Bewegung erhalten werden, damit das flüssige Fett auf einem gleichen Temperaturgrad erhalten wird, wo dann mit dem Zusatz der letzten Portion Bleiglätte auch das Pflaster vollendet ist. Bei dem Eintragen der mit Wasser angerührten Bleiglätte schäumt die Masse sehr stark, ohne jedoch zu spritzen oder sonstige Gefahr zu bringen. Bei Zusatz des letzten Dritttheils wird sehr zweckmäßig die Temperatur etwas erniedrigt und auch die Glätte nur mit kaltem Wasser angerührt zugesetzt; man mäßigt das Feuer, daß die Temperatur der Pflastermasse ohngefähr auf 160 bis 150° herabfällt und erhält sie nach dem Zusage des letzten Drittels Bleioryd unter fortwährendem Umrühren und unter fortwährendem Zusatz von wenig heißem Wasser so lange bei einer nun zwischen 125 bis 130° liegenden Temperatur, bis eine kleine in Wasser getropfte Probe gleichförmig erscheint und sich kneten läßt, ohne an den Fingern zu kleben. Bei der Bereitung des Bleiweißpflasters wird auf eine ähnliche Weise verfahren: man giebt das Del oder Fett in einem sehr geräumigen Kessel, der von dem ganzen Gemenge aus Del und Bleiweiß höchstens nur $\frac{1}{8}$ angefüllt wird, setzt dann die vorgeschriebene Menge fein zerriebenes Bleiweiß und erhitzt es hiermit anfangs ohne Zusatz von Wasser eine Zeitlang bis auf 110 bis 120°, darf aber dieses nicht zu lange fortsetzen, indem sonst das Pflaster grau ausfällt; später muß man dafür Sorge tragen, daß beständig Wasser in dem Gemische ist, daher man von Zeit zu Zeit dasselbe ersetzen muß oder mittels eines Hahnes fortwährend so viel nachtröpfeln läßt, als verdunstet; doch darf die Menge des Wassers auch nicht zu groß sein, indem sonst die Pflasterbildung verlangsamt wird. Die Pflastermasse muß währenddem beständig mit einem breiten hölzernen

Spatel umgerührt und im Kochen erhalten, aber nicht zu stark erhitzt werden, indem sie leicht übersteigt oder anbrennt, weshalb entweder das Feuer schnell dämpfbar sein muß oder der Kessel davon abgehoben werden kann; sollte durch zu starke Erhitzung bei Mangel an Wasser die Pflastermasse etwas grau geworden sein, so kann man diesen Uebelstand einigermaßen dadurch verbessern, daß man etwas viel Wasser zusetzt und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht, worauf man, wenn die Pflasterbildung beendigt ist, den Rest des Wassers bei sehr gelindem Feuer verdampft. Der von Bucholz gemachte Vorschlag, dem Gemenge von Bleiweiß und Del auch eine Quantität Bleiglätte zuzusetzen, wodurch die Arbeit sehr beschleunigt und doch ein weißes Pflaster erhalten wird, ist (wie Tabelle 30 unter Emplastrum Cerussae zu vergleichen) von der Pharm. boruss., hannov., saxon. und badens. (auch von dem Codex hamb.) aufgenommen; man kocht erst die feinzerteilte Bleiglätte unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit dem Del, bis sie sich gelöst hat, und setzt dann das Bleiweiß in kleinen Portionen zu. Am besten eignet sich zu der Bereitung des Bleiweißpflasters geschlemmtes Schieferweiß, welches aber frei von Schwespath, Gyps u. s. w. sein muß; das durch Fällung mit Kohlensäure oder kohlensaurem Natron erhaltene kohlensaure Bleioxyd ist nach Pfaff zur Pflasterbereitung untauglich (vielleicht wegen seiner vollständigen Sättigung mit Kohlensäure, während das Bleiweiß noch Bleioxydhydrat enthält, welches die Zerlegung des Fettes bedingt).

Liebig empfiehlt in seinem Handbuche der Chemie S. 1019, die rohe Delsäure, wie sie bei der Fabrikation der Stearinerzen als Nebenprodukt abfällt, mit ihrem halben Gewicht Bleioxyd zu vermischen; die erhitzte Delsäure löst das zugesetzte Bleioxyd mit derselben Schnelligkeit auf, wie Salz in Wasser, und es ist zweckmäßig, gegen das Ende Wasser zur Mischung zu bringen, damit diese sich nicht über 100° erhitzen kann.

Bereits im Jahr 1786 wurde von Berthollet die Beobachtung gemacht, daß die Bleipflaster durch doppelte Wahlverwandtschaft aus gewöhnlicher Delseife und essigsaurem Bleioxyd dargestellt werden können; Brandes brachte dieselbe im Jahr 1828 wieder in Erinnerung, und Staberoh, Meylink, Dyk und andere Pharmaceuten befolgen jetzt diesen Weg, welcher auch in der Pharm. slesv. hols. zur Bereitung des Bleiweißpflasters neben der älteren Methode aufgenommen worden ist. Nach Dyk löst man 1 Th. beste weiße Seife (Marceller Delseife) mit Hülfe der Wärme in 5 Th. destillirtem Wasser auf und setzt zu dem Seifenwasser so lange eine heiße Bleizuckerlösung, bis die zuerst weiß erscheinende Flüssigkeit das Ansehen süßer Molken erhalten hat; im Anfang scheidet sich wenig Pflaster ab, später aber, so wie die Flüssigkeit nach und nach die weiße Farbe angenommen hat, wird die Abscheidung stärker; wenn bei weiterem Zusatz von Bleizuckerlösung kein Niederschlag mehr erfolgt, wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag zu wiederholten Malen mit reinem Wasser abgewaschen, worauf er auf gewöhnliche Weise ausgerollt wird. 10 Pfund trockne Seife und 5 Pfund Bleizucker geben 12 Pfund Pflaster und eine entsprechende Menge essigsaures Natron, welches nach dem Eindampfen auf Essigsäure benutzt oder weiter gereinigt werden kann. Die Pharm. slesv. hols. schreibt vor, die Lösung von 6 Th. alifantischer Seife in 30 Th. heißem destillirtem Wasser mit der Auflösung von 3½ Th. Bleizucker in 9 Th. heißem destillirtem Wasser zu vermischen u. s. w.; es ist demnach ganz mit Unrecht

als Substitut für das Bleiweißpflaster eingeführt, da die auf diese Weise erhaltene Verbindung dem Silberglätzpflaster in der chemischen Zusammensetzung nahe steht. — Bei der Bereitung des Bleipflasters durch doppelte Wahlverwandtschaft muß man die reinste Seife von vollkommener Weiße anwenden (weil sonst die farbigen Theile zugleich mit dem Pflaster niedergeschlagen werden, was übrigens bei der Verwendung desselben zu zusammengesetzten farbigen Pflastern ohne Nachtheil ist) und die Lösung darf nicht zu dick sein, da sie sich in diesem Fall mit einer Haut bedeckt, die beim Vermischen mit der Bleizuckerlösung mit dem sich bildenden Niederschlag niedergerissen wird und das Pflaster flockig macht; es ist deshalb zweckmäßig, die Seifenlösung vor der Fällung durchzuseihen. Endlich muß das auf diese Weise erhaltene Pflaster gut geknetet, bestens ausgewaschen und so viel wie möglich von anhängendem Wasser befreit werden. — Auf dieselbe Weise kann ein in Bezug auf den Bleiorxydgehalt dem Bleiweißpflaster ähnliches durch Zerlegung von weißer Seifenlösung mit basisch essigsaurem Bleiorxyd dargestellt werden.

Das auf die ältere Weise dargestellte Bleiglätzpflaster bildet eine weißgraue, in der Wärme zähe Masse, welche in höherer Temperatur öartig flüssig wird, aber undurchsichtig bleibt, und vom Spatel in nicht zertheilten Tropfen abfließt; es darf nicht zu dunkel gefärbt sein, sich nicht fettig anfühlen und kein ungelöstes Bleiorxyd zeigen. Das durch Präcipitation dargestellte Bleipflaster ist frisch niedergeschlagen schneeweiß, verliert aber durchs Kneten etwas an dieser schönen Farbe, die jedoch durch längeres Aufbewahren immer mehr wieder hervortritt, während das durch Kochen bereitete Pflaster gelblich grau wird; zugleich wird es aber auch hart, spröde und brüchig; es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Bleipflaster durch einen geringeren Gehalt an Bleiorxyd und besonders dadurch, daß es in der Wärme zu einer durchsichtigen Masse schmilzt. — Das Bleiweißpflaster stellt eine glänzend weiße, feste, in der Kälte brüchige, in der Wärme der Hand zähe und knetbare, in der Kochhize des Wassers klebrige, undurchsichtige Masse dar, welche durch langes Liegen härter und auch gelblich wird; das durch Fällung dargestellte Pflaster wird bald gelb, weshalb von J. W. Döbereiner vorgeschlagen wird, dasselbe aus dem gefällten, dem Bleiglätzpflaster entsprechenden Pflaster und Bleiweiß in dem Verhältniß von 37 zu 26 zusammenzusetzen. Die Bleipflaster haben einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch und sind ohne Geschmack; lösen sich nicht in Wasser, aber in erwärmten ätherischen Oelen und Fetten und entlassen an siedendem Weingeist elainsaures Bleiorxyd, während margarinsaures (und stearinsaures) Bleiorxyd ungelöst bleibt. Die Bleipflaster bestehen theils aus basischem, theils aus überbasischem elain- und margarinsaurem Bleiorxyd; das nach der älteren Methode bereitete Bleiglätzpflaster enthält nach Liebig etwas Elain und das Bleiweißpflaster kohlen-saures und Spuren von essigsaurem Bleiorxyd. Beim anhaltenden Erhitzen über 162° werden die Bleipflaster unter Wasserverlust grau, in stärkerer Hize zerstört und hinterlassen, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, ein Bleikorn. Das sog. Emplastrum fuscum s. uoricum (s. Tabelle 31) ist ein theilweise durch Hize verändertes Bleipflaster, welches zugleich Bleihyperoxyd enthält und diesem hauptsächlich die braune Farbe verdankt.

Wie das Bleiorxyd können sich auch alle übrigen basischen Körper, mit Ausnahme der reinen Alkalien, mit den fetten Säuren verbinden und Zusammensetzungen bilden, die der durch Fällen einer Seifenlösung mit Bleizucker erhaltenen Pflastermasse ähnlich sind. Man erhält diese

Verbindungen auf ganz gleiche Weise, indem man irgend ein in Wasser lösliches Salz der Basis mit der Seifenlösung heiß vermischt und den entstehenden Niederschlag gehörig mit Wasser auswäscht. Sie werden theils technisch benutzt, wie z. B. die Alaunseife oder das Alaunpflaster (aus Alaunlösung), die Zinkoxydseife oder das Zinkoxydpflaster (aus Zinkvitriol), die Kupferseife oder das Kupferpflaster (aus Kupfervitriol) u. s. w., theils auch medicinisch angewendet, wie z. B. die Eisenoxydulseife oder das Eisenoxydupflaster, Sapo Ferri, aus 5 Th. Eisenvitriol und 6 Th. Seife mit der hinreichenden Menge Wasser bereitet, ist ein grünlich weißer Niederschlag, welcher durchs Auswaschen und Zusammenschmelzen dunkelgrün und an der Luft braun wird; Eisenoxydseife oder Eisenoxydpflaster ist braunroth und geschmeidiger; die in Talgseife durch Eisensalze hervorgebrachten Niederschläge sind härter; Quecksilberseife oder Quecksilberpflaster, Sapo Hydrargyri, wird nach der russischen Pharmakopöe durch Zerlegung der venetianischen Seife mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt und nach dem Auswaschen durch Pressen vom Wasser befreit, ist frisch weiß, wird durch Auswaschen mit lauwarmem Wasser leicht blaugrau, ist weich und salbenartig und dient mit Salmiakgeist als Liniment. Setzt man nach Piepenbring zu dem Niederschlag so lange Aegkalisilauge zu, bis er in Wasser löslich ist, so erhält man eine schwarzgraue, etwas weiche, salbenartige Masse, welche sich in Wasser und Weingeist mit Rücklassung von Quecksilberoxydul auflöst und nur ein Gemenge von diesem mit Kaliseife ist. Die Silberoxydseife oder das Silberoxydpflaster, erhalten durch Zerlegung der Delfeife mit salpetersaurem Silberoxyd, eignet sich nach Fr. Döbereiner vorzüglich als Haarschwärzungsmittel, da es nicht auf die Haut wirkt. Alle diese Verbindungen lösen sich nicht im Wasser, sind in der Hitze schmelzbar und werden von fetten Oelen und Delfirnissen gelöst.

M. Bismuthsalze.

Bismuthum subnitricum.

Bismuthum nitricum praecipitatum, Subnitras bismuthicus s. Oxydi Bismuthi, Bismuthum oxydatum album, Magisterium Bismuthi s. Marcasitae, Marcasita alba s. hispanica, Cosmeticum Clavii, Blanc d'Espagne; Basisch salpetersaures Bismuthoxyd, Bismuthweiß, Spanisches Weiß. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Dieses von Lemery im 17. Jahrhundert entdeckte und lange Zeit als Geheimmittel verkaufte Präparat wird auf die Weise dargestellt, daß man in einem geräumigen gläsernen Kolben 4 Th. reine Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht giebt und in kleinen Antheilen 1 Th. gröblich gepulvertes Bismuth zusetzt; dieses löst sich unter Entwicklung einer reichlichen Menge rother Dämpfe von salperriger Säure (weßhalb die Operation entweder im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein unternommen werden muß) und bei gelinder Erwärmung sehr rasch auf, und es wird nicht eher eine frische Portion Metall zugefügt, bevor sich nicht die zuerst zugegebene aufgelöst hat; augenblicklich hört man aber mit dem Zusatz des Metalles auf, sobald sich ein graues Pulver abscheidet. Man verdünnt nun die Metalllösung mit ihrem halben

Gewicht destillirtem Wasser und filtrirt, worauf man entweder nach der Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols. und hannov. das Filtrat sogleich in die vorgeschriebene Menge destillirtes Wasser tröpfeln läßt (auf 1 Th. Metall nach der Pharm. wirt. 16 Th., nach der Pharm. bavar. und boruss. 30 Th. nach der Pharm. hannov. 36 Th. und nach der Pharm. Hass. und slesv. hols. 72 Th. Wasser), den nach gehörigem Umrühren sich abscheidenden Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit trennt und einige Male mit reinem destillirtem Wasser auspült, oder nach dem von Duflos bekannt gemachten und in der Pharm. austriac., saxon. und badens. und dem Codex hamburg. aufgenommenen Verfahren das Filtrat in einer Porcellanschale über der Flamme einer Weingeistlampe bis auf $\frac{1}{4}$ eindampft und die nach ohngefähr 24 Stunden abgechiedenen, von der Mutterlauge getrennten und zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle des einfach salpetersauren Wismuthoxydes zu einem Pulver zerreibt, dieses mit 20 (nach der Pharm. saxon. mit 30) Th. heißem destillirtem Wasser übergießt und den hierbei sich bildenden Niederschlag von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mit reinem Wasser auswäscht. Duflos giebt in seiner Theorie und Praxis der pharm. Experimentalkemie, Bresl. 1841, eine von der angegebenen Methode abweichende Vorschrift; man soll nämlich in ein passendes, weitmündiges Glas 4 Th. reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht geben, in die Oeffnung einen durchlöcherten Filtrirtrichter so einsetzen, daß seine Spitze etwa 2 Zoll in die Säure taucht, hierauf 1 Th. gröblich zerstückeltes Wismuth auf den Trichter geben und das Ganze an einem luftigen Orte sich überlassen, bis das Metall gelöst ist, worauf man die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, als sie ohne Zersetzung vertragen kann, filtrirt und das Filtrat durch langsames Verdunsten und Abkühlen in Krystalle verwandelt; diese läßt man auf einem Trichter abtröpfeln, löst sie in 4 Th. destillirtem Wasser und gießt die filtrirte Auflösung unter Umrühren in 24 Th. heißes destillirtes Wasser, hebt nach der Ruhe die helle Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Niederschlag ab, übergießt diesen noch 3 bis 4mal mit destillirtem Wasser und bringt ihn zuletzt auf ein Filter, wo er noch einige Male mit destillirtem Wasser übergossen und endlich zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier auf einem Ziegelstein getrocknet wird. — Nach Winkler soll man das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in stets gleicher Menge und von stets gleichem Aggregatzustand erhalten, wenn man die filtrirte Wismuthlösung im Wasserbad unter stetem Umrühren zur Trockne verdunstet, bis alle freie Säure entwichen ist, dann den Rückstand zerreibt, mit vielem kochendem Wasser in Berührung setzt, nach dem Erkalten auf ein Filter bringt und den Filterinhalt gut auswäscht.

Bei der Bereitung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes nach der einen oder der anderen Methode muß man die über den durch Wasser gebildeten Niederschlag stehende Flüssigkeit möglichst bald davon abgießen und das Auswaschen desselben nicht mit zu großen Mengen Wasser unternehmen, indem sich entweder der Niederschlag vermindert, auch gänzlich verschwindet, oder nach einiger Zeit körnig krystallinisch wird, Erfolge, die durch die Gegenwart freier Salpetersäure bedingt und auf die Zusammenfügung des Präparates, so wie auf dessen medicinische Wirkungen, von bedeutendem Einfluß sind.

Erklärung. Das Wismuth wirkt auf die Salpetersäure desoxydierend (und zwar mit solcher Heftigkeit, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von rauchender Salpetersäure und gepulvertem Wismuth dieses bis

zum Glühen erhitzt wird) und verwandelt diese theilweise in Stickstoffoxydgas, welches an der Luft wieder höher oxydirt und in rothdampfende, salpetrige Säure verwandelt wird. Das gebildete Wismuthoxyd verbindet sich mit unzersehter Salpetersäure zu einfach salpetersaurem Wismuthoxyd, welches aber eine große Neigung hat, entweder noch eine größere Quantität Oxyd aufzunehmen oder eine Quantität Salpetersäure abzugeben, d. h. sich in ein basisches Salz zu verwandeln. Ersteres findet statt, wenn mehr Wismuthmetall zu der Salpetersäure gegeben wird, als diese oxydiren und das gebildete Oxyd zu den einfach salpetersaurem Salz binden kann; es bildet sich ein grauer Niederschlag, welcher aus der basischen und der neutralen Verbindung (mit Schwefelwismuth, wenn dieses im Metall enthalten war) besteht, und man muß, um Verlust zu vermeiden, in diesem Zeitpunkt der Lösung unterbrechen; dieses darf aber auch nicht zu früh geschehen, indem dann zuviel freie Säure in der Lösung bleibt, welche auf die Ausbeute des basischen Salzes nachtheilig wirkt. — Kommt Wasser mit neutralem salpetersaurem Wismuth zusammen, so entläßt dieses einen Theil seiner Salpetersäure an das Wasser, während sich eine basische Verbindung abscheidet und ein Theil des Salzes von dem salpetersäurehaltigen Wasser gelöst wird. (Früher nahm man an, daß das salpetersaure Wismuthoxyd in basisches und in saures salpetersaures Wismuthoxyd zerlegt werde; Freundt zeigte aber im Jahr 1843, daß letztere Verbindung nicht in der über dem basischen Salz stehenden Flüssigkeit enthalten sei.) Giebt man aber zuviel Wasser oder wäscht den Niederschlag zu lange damit aus, so verschwindet er wieder und bei zu langer Berührung mit Wasser geht er leicht in ein krystallinisch körniges Salz (neutrales salpetersaures Wismuthoxyd?) über, welches den Niederschlag unansehnlich und unbrauchbar macht. — Durch die Lösung des krystallisirten salpetersauren Wismuthoxydes in Wasser und Filtriren wird das arsenigsaure Wismuthoxyd, welches sich beim Lösen des arsenhaltigen Wismuthes in Salpetersäure bildet, entfernt.

Eigenschaften. Das einfach salpetersaure Wismuthoxyd, Wismuthsalpeter, Bismuthum nitricum, Nitras bismuthicus, Nitrum Bismuthi, wie es durch Lösen des Wismuthes in Salpetersäure und Verdunsten erhalten wird, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen, sechs- und achseitigen Säulen oder in vierseitigen Prismen, schmeckt sehr zusammenziehend, röthet Lackmus und zerfällt beim Verdünnen mit Wasser in das basische Salz, welches ein zartes, blendend weißes, unter dem Vergrößerungsglas als ein Haufwerk von höchst feinen, seidenglänzenden Blättchen oder Schuppen erscheinendes Pulver darstellt, auf feuchtem Lackmuspapier sauer reagirt, am Sonnenlicht (nach Klaproth durch einen Silbergehalt) schwarz wird, geschmacklos ist und sich gar nicht oder nur höchst schwierig in Wasser, aber leicht und ohne Aufbrausen in Salpetersäure löst. Es giebt beim Erhitzen citronengelbes Oxyd, wird von Ammoniak und Kalkwasser nicht vollständig zerseht, giebt mit concentrirter Schwefelsäure Salpetersäure aus und wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff augenblicklich dunkelbraun gefärbt, weshalb es an gegen den Zutritt desselben geschützten Orten getrocknet und aufbewahrt werden muß. Die Zusammensetzung des einfach salpetersauren Wismuthoxydes wird durch die Formel $\text{BiO} + \text{NO}_3 + 3 \text{HO}$ (nach Heing durch die Formel $\text{Bi}_2 \text{O}_3 + 3 \text{NO}_3 + 9 \text{HO}$) ausgedrückt; über die Zusammensetzung des basischen Salzes ist man noch nicht ganz im Reinen, indem Phillips für das nach der älteren Methode bereitete Salz die Formel $3 \text{BiO} + \text{NO}_3$,

Duflos aber für das nach seiner Methode bereitete Präparat die Formel $4 \text{ BiO} + \text{NO}_3 + \text{HO}$, Herberger aber für beide Salze die erstere Formel fand und Heinz nach mehreren Analysen die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NO}_3 + \text{HO}$ als diejenige betrachtet, welche die wahre Zusammensetzung des basisch salpetersauren Bismuthoxydes (das aber nicht mit Wasser gewaschen war) ausdrückt, durch Waschen mit Wasser aber der Gehalt an Salpetersäure vermindert werde.

Prüfung. Das basisch salpetersaure Bismuthoxyd wird mitunter aus dem Handel bezogen, wo es häufig verfälscht vorkommt, kann aber auch in Folge fehlerhafter Bereitung mit fremdartigen Stoffen verunreinigt sein, weshalb es einer strengen Prüfung unterworfen werden muß, selbst wenn es in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt worden ist. Es muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich vollständig ohne Aufbrausen in mäßig verdünnter Salpetersäure lösen; bleibt hierbei ein Rückstand, so kann dieser aus Gyps (schwefelsaurem Kalk) bestehen, den man dadurch erkennt, daß er nach dem Auswaschen mit Salpetersäure beim Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit giebt, die durch salpetersauren Baryt und durch oxalsaures Ammoniak weiß gefällt wird; die salpetersaure Auflösung darf nicht durch Schwefelsäure getrübt oder gefällt werden, indem dann das Präparat Blei enthält, welches in dasselbe mit übergeht, wenn das Bismuth Blei enthält und der aus der salpetersauren Lösung erhaltene Niederschlag nicht gehörig ausgewaschen oder die Lösung mit einem kohlen-sauren Alkali niedergeschlagen wird, wo sich dann auch das Präparat unter Aufbrausen in Salpetersäure löst. Ist dem Präparat Bismuthoxydhydrat beigemischt oder besteht es nur aus diesem, so löst es sich zwar auch in Salpetersäure ohne Aufbrausen, aber Schwefelsäure entwickelt aus dem trocknen Salz wenig oder gar keine Salpetersäure; auch finden sich in einem derartigen Präparate Eisen und Kupfer, welche immer mit dem Bismuth vorkommen und aus der salpetersauren Auflösung derselben durch ägende Alkalien zugleich mit niedergeschlagen werden; es darf deßhalb die salzsaure oder salpetersaure Lösung des Präparates durch Blutlaugensalz nicht blau oder rothbraun und durch Gallustinktur nicht schwarz, sondern muß durch ersteres weiß und durch letzteres gelb gefällt werden. Eine Verunreinigung mit Arsen wird am besten durch Anwendung des Marsh'schen Apparates erkannt. Eine Verfälschung mit Stärkmehl erkennt man daran, daß sich ein solches Präparat beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen schwärzt und nach dem Befeuchten mit Wasser durch Jodtinktur blau gefärbt wird.

Anwendung. Das basisch salpetersaure Bismuthoxyd wird als ein ableitendes Mittel innerlich in Pulverform bei Magenschmerz und verschiedenen Nervenkrankheiten angewendet und dient äußerlich als ein Schminke-mittel, wozu es aber gänzlich zu verwerfen ist, da es durch Sonnenlicht, noch mehr aber durch Schwefelwasserstoffgas (in den Ausdünstungen, Schweiß u. s. w.) gebräunt wird, auch Gesichtszucken und selbst wahren Gesichtschmerz zuweilen verursachen soll.

Bismuthum carbonicum, Carbonas bismuthicus, kohlen-saures Bismuthoxyd, ist nicht officinell, kommt aber mitunter als voriges Präparat vor, wenn die salpetersaure Bismuthlösung in eine verdünnte Lösung von kohlen-saurem Alkali gegossen wird, und stellt ein weißes Pulver dar, welches sich unter Aufbrausen vollständig in Salpetersäure löst. Die bei der Bereitung des basisch salpetersauren Bismuthes übrig

bleibende Flüssigkeit kann (wegen des Gehaltes an fremden Metallen) nicht zur Darstellung des kohlenfauren Bismuthoxydes benutzt werden.

N. Kupfersalze.

Cuprum nitricum, Nitras cupricus s. Oxydi Cupri, Nitrum Cupri s. Veneris, Salpetersaures Kupferoxyd, Kupferoxydnitrat, Kupfersalpeter.

Das salpetersaure Kupferoxyd bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Kupfer, welches sich unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas oxydirt und das Oxyd in der unzersetzten Salpetersäure löst, und wird auch als Nebenprodukt bei der Reinigung des Silbers durch Kupfer gewonnen. Es krystallisirt aus seiner concentrirten Auflösung in lasurblauen vierseitigen Säulen, ist an der Luft zerflüchtig, löst sich leicht in Wasser, verpufft leicht mit verbrennlichen Körpern in der Hitze oder durch Schlag, erhitzt sich in Stanniol eingewickelt oft bis zum Glühen und explodirt häufig, wenn es mit salpetersaurem Ammoniak eingedampft wird. Man kann es durch Zerlegung mit Schwefelsäure in Salpetersäure und Kupfervitriol verwandeln und benutzt es vorzüglich zur Bereitung des Kupferoxydes. Für den pharmaceutischen Chemiker ist es besonders darum von Interesse, weil es einen Bestandtheil des Lapis divinus Sancti Yvii, Lapis ophthalmicus Sancti Yvesii, Collyrium de Salibus igne fusum, Cuprum aluminatum, Vitriolum camphoratum, Augenstein, Kupferalaun, alaunhaltiges schwefelsaures Kupferoxyd, seit langer Zeit in den Arzneischatz als Augennittel aufgenommen ist und nach der Pharm. wirt., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens. und dem Codex hamb. auf die Weise bereitet wird, daß man zerriebenen Kupfervitriol (nach der Pharm. boruss. und austriac. aber Grünspan), gereinigten Salpeter und Alaun (nach dem Codex hamb. gebrannten, nach allen übrigen Pharmakopöen krystallisirten Alaun), von jedem 2 Unzen, in einem irdenen glasurten Geschirre bei gelinder Hitze in dem Krystallwasser zum Schmelzen bringt, dann vom Feuer entfernt, vor dem Festwerden 1 Drachme mittels Weingeist feingeriebenen Camphor zusetzt und die Masse auf ein kaltes Blech oder eine Steinplatte ausgießt; nach dem Erstarren bringt man die grünliche, in Wasser lösliche und durch Umsatz der Bestandtheile des Salpeters und des Kupfervitrioles oder Grünspanes salpetersaures Kupferoxyd enthaltende, ziemlich feste, aber leicht zerbrechliche Masse in gut verschlossene Gläser. (Ueber den Lapis divinus der Pharm. bavar. vergl. m. Folg.)

Cuprum sulphuricum.

Sulphas cupricus s. Oxydi Cupri, Cuprum vitriolatum, Vitriolum Cupri s. de Cypro s. cypricum s. coeruleum s. Veneris, Crystalli Veneris; Kupferoxydsulphat, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, Cyprischer Vitriol, blauer Vitriol, blauer Galigenstein, Blaustein, blaues Kupferwasser. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Vorkommen und Geschichte. Der Kupfervitriol findet sich in Höhlungen von Kupferbergwerken — durch Oxydation von Kupfersteinen

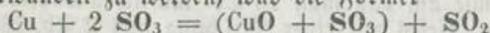
gebildet — ausgewittert und ist auch häufig in dem Grubenwasser aufgelöst, welches dann C ä m e n t w a s s e r heißt, aber nicht auf Kupfervitriol benutzt werden kann, da es noch andere Salze gelöst enthält; es wird durch Berührung mit altem Eisen auf Kupfer und die Lauge auf Eisenvitriol benutzt. — Er scheint schon den Griechen und Römern bekannt gewesen zu sein und wurde zuerst auf der Insel Cypren bereitet, weshalb er auch den Namen Cypriſcher Vitriol führt; schon Galenus kannte die Hauptbestandtheile desselben.

Darstellung. Im Großen bereitet man den Kupfervitriol auf die Weise, daß man natürliches oder künstliches Schwefelkupfer röstet, dann verwittern läßt, auslaugt und krystallisirt. Der auf diese Weise erhaltene Kupfervitriol ist aber niemals rein und muß für den pharmaceutischen Gebrauch gereinigt werden, wozu die Pharm. wirt. ein sehr unzweckmäßiges Verfahren, nämlich die Digestion der Kupfervitriollösung mit Kupferoxyd, angiebt. Ein reineres Präparat wird nach der Pharm. badens. und dem Codex hamburg. erhalten, indem man eine kalt gesättigte wässerige Kupfervitriollösung in einem weiten Gefäße acht Tage lang der Einwirkung der Luft aussetzt, dann filtrirt und zur Krystallisation befördert, welche Operation wiederholt wird, wenn die Krystalle noch nicht völlig frei von Eisen- und Zinkvitriol sind. Duflos führt in seiner pharmaceutischen Experimentalchemie an, daß man 16 Th. käuflichen Kupfervitriol zu einem Pulver zerreiben, dieses mit einer Mischung aus 2 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure anrühren, und das Gemenge in einem irdenen Tiegel allmählig bis zum Glühen erhitzen soll, wobei das Eisen in den unlöslichen Zustand übergeführt wird und beim Auflösen der Salzmasse und Filtriren als Eisenoxyd zurückbleibt, das Filtrat aber beim Verdunsten reines schwefelsaures Kupferoxyd in Krystallen giebt, während das Zinksalz, welches nur in geringer Menge vorhanden ist, in der Mutterlauge bleibt.

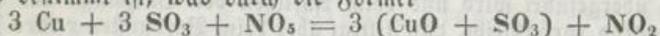
Nach den übrigen oben angegebenen Pharmacopöen soll der für medicinische Zwecke bestimmte Kupfervitriol in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt werden; man übergießt 1 Th. Späne oder Blech von reinem Kupfer in einer Retorte mit einer Mischung aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. destillirtem Wasser, setzt die mit einer knieförmigen Gasleitungsröhre verbundene Retorte in ein Sandbad und erhitzt dieses durch untergelegte brennende Kohlen nach und nach bis zu der Temperatur, bei welcher Säure und Metall auf einander wirken, was sich durch die siedende Bewegung der Flüssigkeit und durch die Entwicklung schwefeliger Säure kund giebt, welche letztere man in ein an die Gasleitungsröhre lose angelegtes, zum Theil mit Wasser gefülltes Gefäß strömen läßt, wo sie sich verdichtet und den Laboranten nicht weiter belästigt. Man unterhält das Feuer so lange, als sich noch schwefelige Säure entwickelt und bis der Inhalt der Retorte trocken geworden ist; nach dem Erkalten giebt man in die Retorte 4 bis 6 Th. heißes destillirtes Wasser, erwärmt das Ganze wieder bis zum Sieden, filtrirt dann die gebildete Auflösung des Kupfervitriols durch weißes Druckpapier und überläßt das Filtrat in einer Porcellanschale der Krystallisation, welche nach 24 Stunden beendigt ist; man trennt dann die Mutterlauge von den blauen Krystallen, bringt diese auf einen Trichter, wo sie mit wenig kaltem Wasser abgespült werden, und trocknet sie zwischen Fliesspapier; die Mutterlauge wird noch so oft verdunstet, als sie beim Abkühlen reine Krystalle liefert. — Nach Anthon soll man in einem Glaskolben 32 Th. reines metallisches Kupfer in Blechabschnitten geben, hier mit einem Gemische von 49 Th

Schwefelsäurehydrat und 450 bis 480 Th. Wasser übergießen, dann 55,7 Th. Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht zusetzen, das Ganze an einem warmen Ort bis zur völligen Lösung des Kupfers hinstellen, dann kurze Zeit bis zum Sieden erhitzen und das Filtrat künftgemäß zur Krystallisation befördern.

Erklärung. Das Schwefelkupfer ist eine Verbindung von gleichen Aequiv. Schwefel und Kupfer, die sich beim Rösten und längerem Liegen an der Luft vollkommen oxydiren und in schwefelsaures Kupferoxyd übergehen. Schwefelsäure, selbst sehr concentrirte, wirkt auf reines Kupfer fast gar nicht; nur bei sehr lang andauernder Einwirkung zwischen concentrirter Schwefelsäure und Kupferfeilspäne in einer verschlossenen, aber vollkommen damit angefüllten Flasche fand Barreul, daß schwefelsaures Kupferoxyd gebildet wird, indem sich die Schwefelsäure theilweise zerlegt, schwefelige Säure frei und Kupferoxyd gebildet wird, welches sich mit der unzersehten Schwefelsäure verbindet, während die gebildete schwefelige Säure oxydierend auf das übrige Kupfer wirkt und dieses zum Theil oxydirt, zum Theil in Schwefelkupfer verwandelt ($3 \text{ Cu} + \text{SO}_2 = 2 \text{ CuO} + \text{CuS}$). Ziemlich rasch findet aber die Drydation des Kupfers beim Erhitzen mit Schwefelsäure statt und 1 Aequiv. des ersteren erfordert 2 Aequiv. Schwefelsäure, um unter Entwicklung schwefeliger Säure in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt zu werden, was die Formel



versinnlicht; bei dem Anthon'schen Verfahren vertritt die Salpetersäure die Stelle derjenigen Schwefelsäure, deren Sauerstoff zur Drydation des Kupfers bestimmt ist, was durch die Formel



versinnlicht wird, hier also statt der schwefeligen Säure Stickstoffoxydgas auftritt, welches bei Berührung mit der atmosphärischen Luft dieser Sauerstoff entzieht und sich in salpetrige Säure (NO_3) verwandelt, welche die bekannten rothen Dämpfe darstellt.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Kupferoxyd krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in schön lasurblauen, durchsichtigen, schiefen rhomboidischen und ungleich sechseitigen Säulen von 2,2 spec. Gewicht, welche an warmer Luft mit einem weißen Pulver beschlagen, bei 100° das Krystallwasser und bei 200° das Halhydratwasser entlassen. Es röthet Lackmus, hat einen herben, widerlichen Metallgeschmack und löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist; nach Brandes und Bruner,

nach Poggiale lösen auf

		wasserfr.		kryst. Kupfervitriol.	
bei +		0°	C. 18,20 Th. u.	31,61 Th.	
bei +	10° R.	37 Th. kryst.	10°	" 20,92	" " 36,35 "
	25°	" 54 " "	20°	" 23,55	" " 42,31 "
	30°	" 59 " "	30°	" 26,63	" " 48,81 "
	40°	" 78 " "	40°	" 30,29	" " 56,90 "
	50°	" 87 " "	50°	" 34,14	" " 65,83 "
	60°	" 92 " "	60°	" 38,83	" " 77,39 "
	70°	" 129 " "	70°	" 45,06	" " 94,60 "
	80°	" 181 " "	80°	" 53,15	" " 118,03 "
	83°	" 209 " "	90°	" 64,23	" " 156,44 "
			100°	" 75,35	" " 203,32 "

Versezt man die wässerige Lösung mit wenig Aetzkali, so bildet sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd als ein hellgrünes voluminöses Pulver, bei Ueberschuß von Aetzkali aber Kupferoxydhydrat als ein schön bergblauer Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit der Flüssigkeit schwarz wird. In heftiger Glühhitze wird das schwefelsaure Kupferoxyd zersezt, indem Sauerstoff und schwefelige Säure entweichen und Kupferoxyd zurückbleibt. Es ist im wasserfreien Zustand nach der Formel $\text{CuO} + \text{SO}_3$ zusammengesetzt und nimmt beim Krystallisiren 5 Aequiv. Wasser auf, wovon 4 Aequiv. Krystallwasser sind, das fünfte aber Halhydratwasser ist, indem es durch andere Salze ersetzt werden kann.

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxyd muß die angegebenen Eigenschaften besitzen und das für den medicinischen Gebrauch bestimmte frei von schwefelsaurem Eisen oder Zink sein. Die Gegenwart des ersteren wird leicht dadurch erkannt, daß man eine Quantität zerriebenen Kupfervitriol mit Ammoniak übergießt, worin er sich bei Ueberschuß vollkommen mit tief lasurblauer Farbe auflösen muß, während Eisenoxyd in braunen Flocken ungelöst bleibt; das schwefelsaure Zink erkennt man daran, daß eine wässerige Lösung des reinen Kupfervitriols nach der vollständigen Zersezung mit Schwefelwasserstoffgas ein Filtrat geben muß, welche sich vollständig verflüchtigt und beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron keine Veränderung erleidet, während bei Gegenwart von Zink im ersten Fall ein salziger Rückstand bleibt und im letzteren ein weißer pulveriger Niederschlag gebildet wird, der nach dem Auswaschen beim Glühen gelb wird; oder man fällt die Kupfervitriollösung mit überschüssiger Aetzkalilauge, erhitzt bis zum Sieden und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, welches keine Veränderung hervorbringen darf.

Anwendung. Der Kupfervitriol wird innerlich als ein alterirendes, nervenumstimmendes und in größeren Gaben Brechen erregendes Mittel, als ein ausgezeichnetes Mittel gegen die häutige Bräune, aber auch gegen Lungenschwindsucht, Lungenschleimflüsse, chronische Diarrhöen und Nubren, übermäßige, besonders scorbutische Blutungen, hartnäckige Wechselfieber, Fallsucht und Epilepsie und äußerlich als ein äzendes Mittel in allen den Fällen angewendet, wo man den Zinkvitriol benutzt, aber tiefer in die Organisation eindringen und stärker zusammenziehen will. — Das schwefelsaure Kupfer macht auch einen Bestandtheil des Lapis divinus Pharm. bavar. (Sulphas Cupri aluminosus) aus, welcher auf die Weise bereitet wird, daß man gleiche Theile schwefelsaures Kupferoxyd und krystallisirten Alaun in einem eisernen Gefäß bis zum Schmelzen bringt, der beinahe erstarrten Masse auf $1\frac{1}{2}$ Th. $\frac{1}{30}$ Campher zusetzt und nach dem Erkalten zerrieben in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt. — Der Kupfervitriol dient noch zur Darstellung verschiedener Kupferpräparate und mancherlei Farben, zur Verkupferung und zum Bruniren des Eisens, zum Färben des Goldes, insbesondere aber noch in der Färberei zum Schwarzfärben von Tuch, Wollengarn, Filz, zur Reservage u. s. w. In neuerer Zeit ist er auch dem Mehl zugesetzt worden, um die Gährung zu befördern und das Brod feucht zu erhalten; man erkennt diese höchst strafbare Vermischung in weißem Brod unmittelbar durch Blutlaugensalz, indem eine Auflösung desselben beim Auftröpfeln einen mehr oder weniger rothgefärbten Kreis veranlaßt; bei schwarzem Brod wird die Farbe undeutlicher und man muß, um das Kupfer nachzuweisen, eine Portion einäschern oder auch nur verkohlen und die Asche entweder mit Ammoniak übergießen, welches bei Gegenwart von Kupfer bald schön blau gefärbt

wird, oder die Kohle mit Salpetersäure digeriren und den salpetersauren Auszug mit den geeigneten Reagentien behandeln, nämlich einen Theil derselben mit Blutlaugensalz (rothbraune Färbung oder Fällung), einen anderen mit blankem Eisen (Verkupferung desselben), einen dritten mit Ammoniak (blauer im Uebermaß mit lasurblauer Farbe löslichen Niederschlag) und einen vierten mit Schwefelwasserstoff (Schwarze Fällung) vermischen.

Cuprum sulphurico-ammoniatum.

Sulphas biammonico-cupricus s. superammonico-cupricus, Subsulphas ammonico-cupricus s. Cupri ammoniati, Deutosulphas Cupri et Ammoniac, Cuprum ammoniacale, ammoniatum, ammoniacum s. armenicum, Cuprum ammoniacale vitriolicum, Sal Armoniacum Cupri, Specificum s. Sal antiepilepticum Weismanni; Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, schwefelsaures Kupferammoniak, Kupfervitriolsalmiak, Kupfersalmiak, Ammoniak-Kupfer. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Darstellung. Dieses Salz, dessen Vereitung zuerst von Weismann unvollständig, später von Acoluth gelehrt wurde, wird auf die Weise gewonnen, daß man eine beliebige Quantität zerriebenen Kupfervitriol in einem Glas allmählig und unter beständigem Umrühren mit so viel Aegammoniak übergießt, bis das ganze Salz zu einer klaren dunkelblauen Flüssigkeit gelöst ist, wozu von letzterem ohngefähr das 3- bis 4fache vom Gewicht des in Arbeit genommenen Kupfervitriols erforderlich sein wird, worauf man entweder (wie nach der Pharm. wirt., hannov., austriac., saxon. und bavar. und dem Codex hamb.) die filtrirte Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen höchst rectificirtem Weingeist vermischt und nach einigen Stunden Ruhe die Krystalle absondert u. s. w., oder (wie nach der Pharm. Hass., horuss., slesv. hols. und badens.) die Flüssigkeit in ein mehr hohes als weites Cylinderglas giebt und an einem ruhigen Orte mit ihrem gleichen Volumen höchst rectificirtem Weingeist in der Weise übergießt, daß dieser über der blauen Flüssigkeit schwimmen bleibt. Der Weingeist entzieht nun der Flüssigkeit den größten Theil ihres Wassers und bestimmt das in ihr enthaltene Doppelsalz, wegen seiner Unlöslichkeit in Weingeist, sich allmählig abzuschneiden und nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden findet man eine bedeutende Menge großer Krystalle von himmelblauer Farbe angeschossen und die Flüssigkeit fast ganz entfärbt. Man gießt diese ab und trocknet die Krystalle zwischen Fließpapier eingeschlagen möglichst schnell an einem luftigen oder nur mäßig warmen Orte, worauf man sie in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kupferoxydammoniak krystallisirt bei langsamer Einwirkung des Weingeistes aus der wässerigen Lösung in azurblauen, geschobenen, vierseitigen Säulen mit abgestumpften stumpferen Seitenanten und zwei Flächen zugespitzt, beim schnellen Vermischen seiner Lösung mit Weingeist in heller gefärbten, kleinen Nadeln; an der Luft zerfällt es leicht unter Verlust von Ammoniak zu einem grünen Pulver (die großen Krystalle sind luftbeständiger und es ist deshalb die Methode der Krystallisation durch langsame Wasserentziehung mit Weingeist vorzuziehen); es reagirt alkalisch, schmeckt widerlich metallisch und löst sich leicht in Wasser, wird aber bei großer Verdünnung mit Wasser

zerlegt, wobei sich basisch-schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in Auflösung bleibt. Es ist nach Berzelius der Formel $\text{CuO} + 2\text{H}_3\text{N} + \text{SO}_3 + \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt und läßt sich demnach als eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd ($\text{H}_2\text{NO} + \text{SO}_3$) mit Kupferoxyd-Ammoniak ($\text{CuO} + \text{H}_3\text{N}$) betrachten. Brandes fand in ihm die Elemente von CuO , $3\text{H}_3\text{N}$, 2SO_3 und 3HO .

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxydammoniak muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich leicht in Wasser zu einer schön lasurblauen Flüssigkeit auflösen, welche beim Vermischen mit Kalilauge unter starker Entwicklung von Ammoniak einen reichlichen grünlich-blauen Niederschlag giebt; es darf nicht durch schlechte Aufbewahrung verwittert sein; ein bloßes Gemenge von kohlensaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd, welche sich übrigens schon im trocknen Zustand größtentheils unter reichlicher Entwicklung von Kohlenensäure zersetzen, hat keine krystallinische Beschaffenheit und braust mit Säuren auf.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak wird innerlich als ein ableitendes, abstringirendes und Brechen erregendes Mittel in Pulvern, Pillen, Bissen und Auflösungen insbesondere gegen äußerst hartnäckige, tief eingewurzelte, mit Schwäche und Verderbniß der Nervenaction verbundene Nervenkrankheiten des Unterleibs- und Rückenmarksystems, gegen Epilepsie, Beistanz und Harnruhr angewendet. Ist ein Reagens auf arsenige Säure, womit er einen zeisiggrünen Niederschlag giebt. Ein dem schwefelsauren Kupferoxydammoniak sich anschließendes Mittel ist die Aqua coerulea, Aqua ophthalmica coerulea, Aqua coelestis s. sapphinea, Blaues Augenwasser, welches nach der Pharm. wirt. auf die Weise bereitet werden soll, daß man 1 Drachme Salmiak in 12 Unzen Kaltwasser auflöst und die Lösung 24 Stunden lang in ein kupfernes Gefäß stellt; nach der Pharm. Hass. und saxon. soll man 2 Drachmen zerriebenen Salmiak und 5 Gran Grünspan mit 12 Unzen Kaltwasser bis zur Lösung stehen lassen und dann filtriren; nach der Pharm. boruss. läßt man 2 Drachmen gereinigten Salmiak und 1 Drachme Kupferfeile mit $\frac{1}{2}$ Pfund Kaltwasser und 4 Pfund destillirtem Wasser 12 Stunden lang stehen, worauf filtrirt wird; nach der Pharm. hannov. werden 4 Gran Grünspan und 12 Gran kohlensaures Ammoniak mit 8 Unzen destillirtem Wasser abgerieben und filtrirt. Henry und Guibourt schreiben vor, 4 Gran Kupfervitriol in 4 Unzen destillirtem Wasser aufzulösen und 32 Tropfen Salmiakgeist zuzusetzen. Wird als ein kühlendes, trocknendes und reinigendes Augenwasser benützt.

Cuprum phosphoricum, Phosphas cupricus s. Oxydi Cupri, Phosphorsaures Kupferoxyd, erhalten durch Zerlegung des schwefelsauren Kupferoxydes mit phosphorsaurem Natron und Auswaschen des Niederschlages, stellt ein grünes Pulver dar, welches nach der Formel $3\text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5$ zusammengesetzt ist, und Wasser enthält, das in der Hitze entweicht; der Rückstand ist braun. Es löst sich in Phosphorsäure auf und trocknet dann zu einer grünen gummiähnlichen Masse ein. Im Mineralreich findet sich Pseudomalachit als $6\text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$, und Olivenmalachit als $4\text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$. Das künstliche phosphorsaure Kupferoxyd ist als ein milde wirkendes Kupfersalz empfohlen worden.

Cuprum carbonicum, Carbonas cupricus s. Oxydi Cupri, Cuprum calcinatum, Calx Cupri viridis, Kupfercarbonat, kohlensaures Kupferoxyd, grüner Kupferalkf. Pharm. saxon.

Das kohlenfaure Kupferoxyd findet sich natürlich als Malachit $= 2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$, welcher in Nadeln und Blättern krystallisirt, auch faserig und dicht vorkommt und von smaragdgrüner Farbe ist. Diese Verbindung bildet sich auch bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxydes mit kohlensaurem Kali und stellt nach dem Auswaschen mit heißem Wasser ein grünes Pulver dar, dient zur Bereitung des Liqueur antimiasmat. Koechlin. (s. S. 326), wird auch im Großen bereitet und kommt unter den Bezeichnungen Mineralgrün oder Berggrün in den Handel. — Eine andere Verbindung des Kupferoxydes mit Kohlenensäure findet sich im Mineralreich als Kupferlasur vor und ist in schiefen rhombischen Säulen von gesättigt dunkel himmelblauer Farbe krystallisirt; seine Zusammensetzung wird durch die Formel $2(\text{CuO} + \text{CO}_2) + (\text{CuO} + \text{HO})$ ausgedrückt; es kommt zerrieben als Bergblau oder Mineralblau in den Handel und wird nur von den Londoner Goldscheidern von ausgezeichneter Farbe künstlich bereitet. — Das kohlenfaure Kupferoxyd wirkt reizend und brechennerregend und ist gegen Fieber und Skropheln empfohlen worden.

Cuprum arsenicosum, Arsenigsaures Kupferoxyd, stellt der gelbgrüne Niederschlag dar, der sich bei der Vermischung der arsenigsauren Salze mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak bildet, und wird im Großen als Malerfarbe unter dem Namen Scheel'sches Grün nach Scheele auf die Weise bereitet, daß man 2 Pfund reinen, eisenfreien Kupfervitriol in 12 Maß erwärmtem Wasser auflöst und mit einer warmen colirten Lösung von 2 Pfund reiner calcinirter Pottasche und 22 Loth arseniger Säure in 4 Quart Wasser in kleinen Portionen unter stetem Umrühren vermischt, den gebildeten Niederschlag mit einigen Quart warmem Wasser auswäscht und in gelinder Wärme austrocknet. Ein schön hellgrünes Pulver, welches in Ammoniak löslich und nach der Formel $2 \text{CuO} + \text{As}_2 \text{O}_3$ zusammengesetzt ist.

Cuprum aceticum.

Acetas Cupricus s. Oxydi Cupri, Viride Aeris crystallisatum, Flores Viridis Aeris, Aerugo destillata; Kupferoxydacetat, essigsaures Kupferoxyd, krystallisirter oder destillirter Grünspan, Grünspanblumen. Pharm. bavar., boruss. und badens.

Darstellung. Dieses schon lange bekannte, aber erst durch Proust von dem Grünspan unterschiedene Salz wird gewöhnlich aus Fabriken bezogen, soll aber nach der Pharm. badens. in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt werden, indem man Grünspan (auch Kupferoxyd oder Kupferhammerschlag) in erwärmter verdünnter Essigsäure löst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation befördert. Auch kann man das essigsaure Kupferoxyd durch doppelte Wählverwandtschaft aus essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd darstellen.

Eigenschaften. Das essigsaure Kupferoxyd krystallisirt in dunkelgrünen, schiefen rhomboidischen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen, welche an der Luft nach und nach undurchsichtig und dunkler grün werden, zuletzt mit einem hellgrünen Pulver beschlagen; beim Erhitzen verbrennt es mit lebhaft grüner Farbe und bei der trocknen Destillation entweicht zuerst Wasser, dann Essigsäure und Essiggeist (Grünspanspiritus) mit Gasarten und es hinterbleibt fein zertheiltes, sehr leicht entzündliches Kupfer. Das essigsaure Kupferoxyd löst sich in 14 Th. siedendem Weingeist

und in 13,4 Th. kaltem und in 5 Th. kochendem Wasser; die Lösung mit Zucker, Honig u. s. w. vermischt und erhitzt wird unter Fällung von rothen, oktaëdrischen, sehr kleinen Krystallen von Kupferoxydul zerlegt und in der rückbleibenden grünen Flüssigkeit wird bei hinreichendem Zuckergehalt durch Alkalien keine Fällung verursacht. Das essigsäure Kupferoxyd ist nach der Formel $\text{CuO} + \bar{\text{A}} + \text{HO}$ zusammengesetzt; wird aber die Lösung des Grünspans in essigsaurem Wasser unter 8° der Krystallisation überlassen, so scheiden sich geschobene vierseitige Prismen von der Farbe des Kupfervitriols und mit 5 Aequiv. Krystallwasser ab, wovon sie beim Erwärmen bis auf 30° 4 Aequivalente abgeben und sich dabei in einen Brei von regelmäßigen grünen Krystallen des gewöhnlichen Salzes verwandeln.

Anwendung. Das essigsäure Kupferoxyd wirkt adstringirend, in größeren Gaben brechenregend, auch giftig und wurde sonst innerlich gegen hartnäckige, eingewurzelte, mit destruirenden Geschwüren verbundene syphilitische Uebel und andere phagedänische, besonders aber carcinomatöse Geschwüre und inveterirte Hautkrankheiten, äußerlich aber wie der Grünspan benutzt; man verwendet es noch zur Darstellung des Radikalessigs, zum Malen und in der Färberei.

Cuprum subaceticum.

Subacetas cupricus s. Oxydi Cupri, Aerugo, Viride Aeris. Baisisch essigsaures Kupferoxyd, Grünspan, Spangrün. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamb.

Allgemeines. Der Grünspan wird im Großen an vielen Orten Deutschlands, Hollands und Englands, vorzüglich aber in Frankreich und da insbesondere zu Montpellier dargestellt, indem man erbigte Kupferbleche mit Weintrebern, welche in der sauren Gährung befindlich sind, schichtet und 3 bis 6 Wochen damit in Berührung läßt, worauf der ganz in der Weise des Bleiweißes durch die gemeinschaftliche Einwirkung der atmosphärischen Luft und der Essigsäure gebildete Grünspan, nachdem derselbe durch Nassen mit Essig oder Wasser aufgeweicht worden ist, mit einem kupfernen Messer abgezragt, mit Essig zu einem Brei angerührt, in Formen gedrückt oder in weisledernen Säcken ausgepreßt und getrocknet wird. In Schweden schichtet man Kupferplatten mit in Essig getränkten dicken wollenen Tüchern und verfährt sonst wie zuvor.

Eigenschaften. Der Grünspan kommt im Handel als eine feste zusammengebackene, leicht zerreibliche Masse von blauer, blaugrüner oder grüner Farbe vor; der blaue Grünspan besteht aus feinen krystallinischen Schuppen und giebt beim Zerreiben ein schönes hellblaues Pulver, während der grüne ein mehr erdiges Ansehen hat und nicht so krystallinisch erscheint. Er hat einen schwach metallischen Geschmack nach Kupferoxyd und vertheilt sich in kaltem Wasser leicht zu einem feinen, etwas schlüpfrigen Brei. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $2\text{CuO} + \bar{\text{A}} + 6\text{HO}$ ausgedrückt, Berzelius ist aber geneigt, ihn als eine Verbindung des fünffach gewässerten neutralen Salzes ($\text{CuO} + \bar{\text{A}} + 5\text{HO}$) mit Kupferoxydhydrat ($\text{CuO} + \text{HO}$) zu betrachten. — Wird der gewöhnliche Grünspan mit warmem Wasser ausgelaugt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen oder mit Weingeist vermischt, so

erhält man Aderthalb basisches essigsaures Kupferoxyd ($= 3 \text{ CuO} + 2 \bar{\text{A}} + 6 \text{ HO}$), welches eine blaue, nicht krystallinische Masse oder krystallinische Schuppen darstellt, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, gar nicht in Weingeist löslich ist und dessen gesättigte wässerige Lösung beim Sieden in neutrales und in überbasisches essigsaures Kupferoxyd zerlegt wird, welches leberbraune, wenig in Wasser lösliche Flocken darstellt, die beim Trocknen schwarz werden und beim Erhitzen verpuffen. Beim vollständigen Auslaugen des Grünspans mit Wasser hinterbleibt dreifach basisches essigsaures Kupferoxyd ($3 \text{ CuO} + \bar{\text{A}} + 3 \text{ HO}$), welches sich auch bei der Digestion des neutralen essigsauren Kupferoxydes mit Kupferoxydhydrat bildet und ein hellgrünes Pulver darstellt, das bei 100° kein Wasser verliert, beim stärkeren Erhitzen unter schwacher Verpuffung verbrennt, nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch kochendes Wasser in die neutrale und überbasische Verbindung zerlegt wird und keinen Geschmack besitzt.

Prüfung. Der Grünspan muß trocken sein, eine schöne blaugrüne Farbe besitzen, und in verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure ohne Rückstand löslich sein und darf beim Glühen in verschlossenen Gefäßen nur etwas Kohle enthaltendes Kupfer hinterlassen.

Anwendung. Der Grünspan wurde früher innerlich in der Epilepsie, gegen den tollen Hundsbiß u. s. w. angewendet, wird jedoch jetzt nur noch äußerlich als Aegmittel und als Zusatz zum grünen Wachs und Grünspansauerhonig (s. Tabellen) benutzt; in der Technik dient er vorzüglich als Malerfarbe. Der Grünspan ist nicht mit dem grünen Pulver zu verwechseln, welches sich auf kupfernen Gefäßen durch Einwirkung der feuchten Luft oder kochsalzhaltiger Flüssigkeiten bildet und im ersten Falle basisches kohlenensaures Kupferoxyd, im anderen basisches Chlorkupfer ist, im gemeinen Leben aber Grünspan genannt wird und wie dieser selbst häufig Veranlassung zu Vergiftungen von Speisen giebt, über deren Symptome, Behandlung und Erkennung S. 54 d. Bandes nachzusehen ist. Der Grünspan dient ferner zur Bereitung des Liquor Ammonii coeruleus s. Spiritus coeruleus, welcher nach dem Codex hamburg. auf die Weise dargestellt wird, daß $\frac{1}{2}$ Drachme Grünspan mit 3 Unzen Aegammoniaflüssigkeit, $4\frac{1}{2}$ Unze Lavendelgeist und eben so viel Rosmaringeist einige Tage unter öfterem Schütteln digerirt und dann die intensiv blaue, aromatisch und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit abfiltrirt wird.

Cuprum acetico-arsenicum, Arsenigessigsaures Kupferoxyd, findet sich als Schweinfurtergrün, Mittisgrün oder Wienergrün im Handel und wird im Großen auf die Weise dargestellt, daß man eine Auflösung von 100 Th. essigsaurem Kupferoxyd mit 50 Th. weißem gepulvertem Arsenik kocht, bis sich alles zu einem glänzend grünen, krystallinischen Pulver niedergeschlagen hat und die Flüssigkeit farblos erscheint; oder man vermischt 10 Th. Grünspan bei 50 bis 60° mit Wasser zu einem dünnen Brei, der durch ein feines Haarsieb geschlagen wird, um Kupfer und fremde beigemischte Stoffe zu entfernen, trägt den Brei noch warm in eine kochend heiße Auflösung von 8 Th. arseniger Säure in 100 Th. Wasser und läßt den schmutzig grünen Niederschlag mit der Flüssigkeit erkalten, wo die Verbindung nach einigen Stunden entsteht. Am schönsten erhält man aber das Schweinfurter Grün, wenn man die kochenden Auflösungen von gleichen Theilen essigsaurem Kupferoxyd und arseniger Säure mit einander vermischt, der Mischung ein

gleiches Volumen kaltes Wasser zusetzt und mehrere Tage ruhig stehen läßt. Es bildet ein seladongrünes, lebhaft glänzendes Pulver, wirkt ungemein giftig, obgleich es in Wasser unlöslich ist, wird von Säuren unter Rücklassung arseniger Säure zerlegt, löst sich vollständig und mit blauer Farbe in Ammoniakflüssigkeit, zerfällt bei der Berührung mit alkalischen Laugen in essigsaure und arsenigsaure Alkalien und in Kupferoxyd, beim Kochen damit in Kupferoxydul und ist nach der Formel $(\text{CuO} + \bar{\text{A}}) + 3 (\text{CuO} + \text{As}_2\text{O}_3)$ zusammengesetzt.

o. Quecksilbersalze.

Hydrargyrum nitricum oxydulatum.

Nitras hydrargyrosus s. Oxyduli Hydrargyri, Mercurius nitrosus crystallisatus, Nitrum Hydrargyri s. Mercurii; Quecksilberoxydulnitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilbersalpeternitrat. Im aufgelösten Zustand officinell als Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati s. Nitratis hydrargyrosi, Nitras Oxyduli Hydrargyri liquidus, Mercurius nitrosus, Liquor Mercurii nitrosi frigore paratus, Liquor Bellosti, Salpetersaure Quecksilberoxydullösung, kaltbereitete salpetersaure Quecksilberflüssigkeit, Bellost's Flüssigkeit. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Bildung. Eine Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure wurde schon im 13. Jahrhundert von Lull dargestellt und zur Bereitung des weißen Quecksilberpräcipitates verwendet; Lavoisier, Fourcroy, Hildebrand und andere Chemiker dieser Zeit thaten dar, daß sich das Quecksilber in zwei verschiedenen Drydationsstufen in der salpetersauren Lösung befinden könne, nämlich als Drydul und als Dryd, so daß es ein salpetersaures Quecksilberoxydul und ein salpetersaures Quecksilberoxyd giebt, die beide sehr wichtige Präparate in dem Arzneischatz sind und gehörig durch die Beisezung des Drydationszustandes unterschieden werden müssen. Das Drydulsalz bildet sich, wenn Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure in Berührung gesetzt wird und es entsteht nach Mitscherlich dem Züng. die neutrale Verbindung nur dann, wenn die Säure im Ueberschuß ist, während bei überschüssigem Quecksilber basisches salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet wird, welches sich gegen Wasser ähnlich dem neutralen Salz verhält, nämlich in wenig Wasser ohne Zerlegung löslich ist, mit mehr Wasser aber in eine saure lösliche und eine basische unlösliche Verbindung zerfällt; es geht beim Lösen in Salpetersäure in das neutrale Salz über, welches krystallisirbar ist und in verdünnter Salpetersäure aufgelöst das officinelle Präparat darstellt. — Das salpetersaure Quecksilberoxyd hingegen entsteht, wenn Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure kochend behandelt wird, bis ein Tropfen der Lösung in Kochsalzwasser nicht mehr verändert wird. Behandelt man hingegen überschüssiges Quecksilber mit kochender Salpetersäure, so bildet sich nur anfangs salpetersaures Quecksilberoxyd, welches dann in salpetersaures Quecksilberoxydul und zuletzt in salpetrigsaures Quecksilberoxydul übergeht.

Darstellung. Bei der Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxyduls muß die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Methode immer

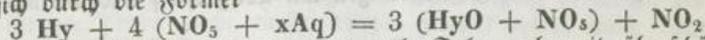
streng befolgt werden, da durch eine kleine Abweichung in der Manipulation, durch Wärme u. s. w. ein anderes Präparat erhalten wird; die Vorschriften sind folgende:

- Pharm. wirt.** 1 $\frac{1}{2}$ Unzen reines Quecksilber mit 1 Unze starker Salpetersäure in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß ohngefähr 4 Tage lange unter öfterem Umschütteln in Berührung zu lassen, die gebildeten Krystalle in wenig Wasser aufzulösen und die Lösung sammt der salpetersauren Mutterlauge durch langsame Verdunstung zur Krystallisation zu bringen. Die zwischen Papier an einem kühlen Ort zu trocknenden und in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahrenden Krystalle geben durch Lösen in der vierfachen Menge destillirtem Wasser das zum inneren Gebrauch dienende Präparat.
- Pharm. bavar.** bloß als Reagens durch Lösen von 1 Th. krystallisirtem Quecksilberoxydul (dessen Bereitung unter salpetersaurem Quecksilberoxydulammoniak angegeben wird) in 19 Theilen destillirtem Wasser darzustellen.
- Pharm. Hass. und slesv. hols.** Gleiche Theile Quecksilber, Salpetersäure und Wasser 8 bis 14 Tage an einem kühlen Orte stehen zu lassen, bis die Einwirkung beendigt ist, und die erhaltene Lösung über etwas Quecksilber in gegen Luft und Licht geschützten Gläsern aufzubewahren, eine etwaige Bildung eines festen, gelblichen Salzes durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu beseitigen.
- Pharm. horuss. und hannov.** 4 Unzen reines Quecksilber mit 2 Unzen Salpetersäure, die mit 3 Drachmen Wasser verdünnt worden, in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß so lange stehen zu lassen, als noch Krystalle entstehen, welche von dem Quecksilber und der Flüssigkeit getrennt und zwischen Fließpapier ausgepreßt werden. 1 Unze dieser Krystalle mit 1 Drachme Salpetersäure durch Reiben vermischt und dann in 7 Unzen oder so viel destillirtem Wasser aufgelöst, daß das spec. Gewicht der Lösung = 1,10 ist, giebt das officinelle Präparat.
- Pharm. saxon.** Wie nach der Pharm. horuss. das feste Salz behufs der Bereitung des salpetersauren Quecksilberoxydulammoniaks darzustellen.
- Pharm. badens.** 4 Th. reines Quecksilber mit 1 Th. concentrirter Salpetersäure, die mit 2 Th. Wasser verdünnt worden, bei gelinder Wärme so lange zu digeriren, bis keine salpetrige Säure (rothe Dämpfe) mehr entweichen, die Flüssigkeit der Krystallisation zu überlassen und das feste Salz nach der Entfernung der Mutterlauge und des überschüssigen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Das trockne Salz in so viel salpetersäurehaltigem Wasser aufgelöst, daß die Lösung ein spec. Gewicht von 1,10 bis 1,11 hat oder 20° am Beck'schen Aräometer zeigt, stellt das officinelle Präparat dar.
- Codex hamburg.** 10 Drachmen Quecksilber mit 9 Drachmen reiner concentrirter Salpetersäure in einem langhalsigen Kolben so lange zu erwärmen, als noch salpetrige Säure entweicht, dann $\frac{1}{2}$ Stunde oder so lange unter Ersatz des verdunstenden Wassers zu erhitzen, bis eine Probe der Flüssigkeit nach der Fällung durch Kochsalzlösung in dem Filtrat weder durch Alkali noch durch Schwefelwasserstoff verändert wird, dann die gebildete Lösung mit dem noch vorhandenen Quecksilber in einem verschlossenen Glas so lange zu schütteln, bis

sie erkaltet ist, das krystallinische Pulver durch Filtriren von der Flüssigkeit zu trennen, dann durch Reiben mit dem ungelösten Quecksilber innigst zu vermischen und (obngefähr 10 Drachmen wiegend) kalt in einer Mischung aus $1\frac{1}{2}$ Drachmen concentrirter Salpetersäure und 7 Unzen oder soviel destillirtem Wasser aufzulösen, daß die zu filtrirende Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,10 hat.

Man bedient sich zur Lösung des Quecksilbers in kalter Salpetersäure am besten eines weiten Gefäßes mit flachem Boden z. B. einer gläsernen Zucker- oder Butterdose und läßt das mit der Säure übergossene Quecksilber an einem kühlen Ort z. B. im Keller so lange bedeckt stehen, bis sich entweder das Quecksilber vollständig gelöst hat oder keine Vermehrung der Krystallisation mehr wahrzunehmen ist. Nach Vorfert erhält man stets ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Quecksilber-, Drydul- und Drydsalz, wenn concentrirte Salpetersäure selbst auf überschüssiges Quecksilber wirkt und nur sehr lange fortgesetztes Kochen der verdünnten Flüssigkeit mit überschüssigem Quecksilber führt das Drydsalz in Drydulsalz zurück, wogegen eine Salpetersäure von 1,425 spec. Gewicht, die noch mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt ist, in der Kälte bei überschüssigem Quecksilber stets reines Drydulsalz giebt.

Erklärung. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilber in niedriger Temperatur wird dieses auf Kosten jener in dem niedrigsten Zustand oxydirt; es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, welches an der Luft sogleich wieder in salpetrige Säure verwandelt wird, und das oxydirte Quecksilber verbindet sich mit der unzersehten Salpetersäure zu neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul; der hierbei thätige Proceß läßt sich durch die Formel



versinnlichen. Bleibt aber das neutrale Salz noch mit überschüssigem Quecksilber in Berührung, so oxydirt sich dieses auf Kosten der gebundenen Säure und tritt dann mit dem Salz zu basischem salpetersaurem Quecksilberoxydul zusammen; wird dieses mit Quecksilber erhitzt, so wirkt dieses auf die gebundene Säure so weit desoxydirend, daß sie sich in salpetrige Säure verwandelt und ein überbasisches salpetrigsaures Quecksilberoxydulsalz gebildet wird.

Eigenschaften. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul krystallisirt nach Mitscherlich in farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Säulen, das basische bei sehr langsamer Bildung in weißen Oktaedern und deren Abänderungen; beide haben einen herben metallischen Geschmack und lösen sich in wenig Wasser vollständig, zerfallen aber bei Verdünnung ihrer Lösung in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz; in salpetersäurehaltigem Wasser lösen sie sich vollständig zu einem sauren Salz auf und färben dann die Haut purpurn und schwarz. Beide Salze verpuffen beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern. Die Lösung wird durch Kali- und Ammoniaklösung augenblicklich schwarz gefällt, durch Kochen mit Zucker oder Zinnchlorür unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zerseht und durch Salzsäure oder ein Chloralkalimetall so vollständig niedergeschlagen, daß keine Spur von Quecksilberoxydul aufgelöst bleibt. Im trocknen Zustand mit Kochsalz zusammengerieben giebt das neutrale Salz ein weißes Pulver von reinem Quecksilberchlorür, das basische Salz aber ein grünliches Pulver, welches eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul ($2 \text{HyCl} + \text{HyO}$) ist. Die Zusammensetzung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls wird

durch die Formel $\text{HyO} + \text{NO}_3 + 2\text{HO}$, die des basischen Salzes durch die Formel $3\text{HyO} + 2\text{NO}_3 + 3\text{HO}$ ausgedrückt.

Prüfung. Das krystallisirte Salz muß farblos sein und beim Reiben mit seinem gleichen Gewicht Kochsalz ein weißes Pulver geben, welches bei der Behandlung mit Wasser Quecksilberchlorür hinterläßt und eine Flüssigkeit giebt, die weder durch Kalilauge noch durch Ammoniak verändert werden darf; giebt sie mit ersterer einen gelben und mit letzterem einen weißen Niederschlag, so enthält das Salz Quecksilberoxyd und muß dann durch Behandlung mit Quecksilber und etwas Salpetersäure in das Drydsalz zurückgeführt werden. Die officinelle Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls muß vollkommen farblos und mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sein; die feuerbeständigen Alkalien müssen daraus alles Quecksilber als Drydul, Salzsäure oder Kochsalz aber als Chlorür niederschlagen und die von dem Chlorür getrennte Flüssigkeit darf nicht durch Kalilauge und Ammoniak (vergl. oben) verändert werden.

Anwendung. Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls, welches vorzugsweise auf die Thätigkeit der Haut, der harnabsondernden Organe, der lymphatischen und drüsigen Gewebe zu wirken scheint, wird innerlich bei tief eingewurzelten, besonders auf das Haut- und Knöchensystem sich reflectirenden, syphilitischen Uebeln angewendet, bewirkt aber in größeren Gaben leicht Magen- und Darmaffektionen. Der pharmaceutische Chemiker benutzt das salpetersaure Quecksilberoxydul zur Bereitung des Quecksilberoxyduls auf nassem Wege und des Hahnemann'schen auflösllichen Quecksilbers; auch dient es als Reagens auf Chlor, Brom und Jod in deren Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen.

Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum basicum.

Nitras ammonicus cum Oxydo hydrargyroso, Oxydum hydrargyrosorum cum Nitrate ammonico-hydrargyroso, Oxydulum Hydrargyri ammoniacale (fälschlich Hydrargyrum oxydulatum nigrum), Mercurius solubilis Hahnemanni, Mercurius praecipitatus niger Hahnemanni, Turpethum nigrum; Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak, Hahnemann's auflöslliches Quecksilber, Hahnemann's schwarzer Quecksilberniederschlag. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichtliches. Mit der Ermittlung der besten Bereitungsart dieses im Jahr 1786 von Hahnemann dargestellten und in dem Arzneischatz eingeführten Quecksilberpräparates haben sich viele Pharmaceuten und Chemiker beschäftigt, von denen Schulze, Bucholz, Pagenstecher, Beissenhitz, Stolze, Soubeiran, Buchner, Mitscherlich der Jüng. und Stein zu nennen sind; Stolze mittelste das beste Verfahren zur Darstellung, und Mitscherlich erkannte die chemische Natur desselben.

Darstellung. Man erhält das salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak durch Fällung des in Wasser aufgelösten salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Ammoniak, zu welchem Zweck das Quecksilbersalz frisch bereitet und völlig frei von Dryd sein muß, indem sonst weißes Quecksilberoxyd-Ammoniak (s. S. 346) niedergeschlagen wird, und nur bei

seiner Lösung in Wasser so viel Salpetersäure zugesetzt werden darf, als zur Lösung des Salzes unbedingt erforderlich ist, indem sich sonst zu viel salpetersaures Ammoniak bildet, welches auf den Niederschlag zerlegend wirkt. Um dieser Zerlegung möglichst vorzubeugen oder sie doch wenigstens zu verzögern wird sowohl die Lösung des Quecksilbersalzes, als auch das Ammoniak möglichst mit Wasser verdünnt und von letzterem, da es noch weit zerlegender als das salpetersaure Ammoniak auf den Niederschlag wirkt, nur so viel zugesetzt, als zur Fällung von $\frac{3}{4}$ des aufgelösten Quecksilbersalzes erforderlich ist; der Zusatz von Ammoniak muß ferner unter beständigem Umrühren statt finden. — Unsere Pharmakopöen geben zu diesem Präparat Vorschriften, denen gemäß dasselbe nicht gleichmäßig ausfallen kann, indem theils mehr oder minder große Verdünnung, länger fortgesetzte Fällung mit Ammoniak u. s. w. eine theilweise Zerlegung eintreten.

Pharm. wirt. Zu 5 Unzen doppeltem Scheidewasser, welches sich in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß befindet, wird zuerst $\frac{1}{2}$ Unze, nach Lösung dessen 1 Unze, und endlich $3\frac{1}{2}$ Unze reines Quecksilber unter öfterem Umrühren gesetzt und so lange stehen gelassen, bis keine Einwirkung mehr wahrnehmbar ist, dann die gebildeten Krystalle mit wenig Wasser in schüttelnde Bewegung und auf ein Filter gebracht, zwischen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und mit 5 Pfund Wasser in Berührung gesetzt, bis aus dem am Boden sitzenden Pulver nichts mehr gelöst wird, die Lösung 12 Stunden der Ruhe überlassen, dann hell abgegossen und unter Umrühren so lange mit Salmiakgeist vermischt, bis eine filtrirte Probe nicht mehr davon getrübt wird, nach tüchtigem Umschütteln 6 Stunden lang der Ruhe überlassen, die überstehende Flüssigkeit hell abgegossen, der Bodensatz mit 2 Pfund Wasser gewaschen, nach dem Absetzen auf ein Filter gebracht und nach dem Abtröpfeln zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier ausgepreßt und getrocknet.

Pharm. havar. 3 Th. reines Quecksilber werden in einem kurz- und weitbalsigen Kolben mit einer Mischung aus 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. destillirtem Wasser so lange erhitzt, als noch salpetrige Säure entweicht und bis ein gelber Niederschlag sich zu zeigen beginnt, dann das Ganze unter fortwährendem Umrühren der Abkühlung überlassen und hierauf noch in einem gläsernen Mörser $\frac{1}{2}$ Stunde lang gerieben. In ein anderes Gefäß wird von dem angewandten Quecksilber $\frac{1}{30}$ an Salpetersäure mit 8 Th. Wasser vermischt und diese saure Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren zu dem krystallinischen Pulver gesetzt; sollte von diesem etwas ungelöst bleiben, so wird noch so viel Salpetersäure zugesetzt als zur Lösung erforderlich ist, worauf man die Lösung von dem Quecksilber abgießt, mit der 12fachen Menge Wasser vermischt und endlich unter fortwährendem Umrühren so lange Salmiakgeist, welcher zuvor mit der 6fachen Menge Wasser vermischt worden ist, zusetzt, als noch ein schwarzer Niederschlag entsteht; dieser wird nach dem Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit destillirtem Wasser zu wiederholten Malen ausgewaschen, zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier ausgepreßt und an einem dunklen Ort bei miltlerer Temperatur getrocknet.

Pharm. horuss. Nach der von Stolze angegebenen Vorschrift soll
 Döbereiner, Pharmacie. III.

man 8 Th. regelmäßig krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul (wie es nach der Pharm. boruss. bereitet wird) im fein zerriebenen Zustand mit 1 Th. reiner Salpetersäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht und 80 (zweckmäßiger 120) Th. heißem destillirtem Wasser übergießen, die nach einigem Umschütteln sich vollkommen klar zeigende Auflösung der Abfällung überlassen und dann zu derselben unter beständigem Umrühren 4 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht, welche zuvor mit 32 Th. destillirtem Wasser verdünnt worden ist, nach und nach zumischen. Der entstandene Niederschlag wird dann durch Filtriren oder Abgießen von der überstehenden Flüssigkeit möglichst schnell getrennt, mehrere Male mit destillirtem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, durch Einschlagen zwischen vielfach zusammengelegtes Fließpapier und Pressen von dem anhängenden Wasser möglichst befreit und in sehr gelinder Wärme an einen schattigen Orte getrocknet. Das Präparat, dessen Gewicht von 8 Gew. Th. 4,8 Gew. Th. beträgt, ist von sammschwarzer Farbe; wird die von ihm getrennte Flüssigkeit nochmals mit Ammoniak vermischt, so erhält man noch 0,15 Th. eines dunkel schiefergrauen Niederschlages, der aber nicht zu ersterem gemischt werden darf.

Pharm. Hass. Nach Vorschrift der Pharm. wirt. zu bereiten aber die Fällung mit Ammoniak nur bis dahin fortzusetzen, als der Niederschlag rein schwarz erscheint, und ihn möglichst schnell von der Flüssigkeit zu befreien, auszuwaschen und zu trocknen.

Pharm. slesv. hols. Das aus $1\frac{1}{2}$ Unzen Quecksilber und eben so viel Salpetersäure durch gelinde Digestion, Eintrocknen, Zusammenreiben und Vermischen mit 1 Drachme Quecksilber (wenn das erste vollkommen verschwunden sein sollte) erhaltene salpetersaure Quecksilberoxydul wird höchst fein zerrieben mit 6 Unzen destillirtem Wasser in einem Kolben beinahe bis zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise mit so viel Salpetersäure vermischt, als zur Lösung erforderlich ist, die Flüssigkeit hell von dem abgetriebenen Quecksilber abgossen, dann mit 5 Pfund bis zu 20° erwärmtem destillirtem oder Regenwasser vermischt und endlich unter Umrühren in kleinen Portionen mit 6 Drachmen Ammoniakflüssigkeit, welche zuvor mit der 8fachen Menge destillirtem Wasser vermischt worden ist, zerlegt, der Niederschlag aber weiter wie nach der Pharm. boruss. behandelt.

Pharm. hannov. 8 Unzen der frischen, nach der Pharmakopöe bereiteten Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit 12 Unzen destillirtem Wasser und dann nach und nach mit $\frac{1}{2}$ Unze Salmiakgeist, der zuvor mit 4 Unzen Wasser verdünnt worden war, zu vermischen u. s. w.

Pharm. austriac. Von dem aus 2 Unzen reinem Quecksilber und 4 Unzen verdünnter Salpetersäure durch längeres Stehen sich bildenden krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul werden 2 Unzen in 50 Unzen destillirtem Wasser und 100 Gran Salpetersäure gelöst, die Lösung filtrirt und mit 6 Drachmen Ammoniakflüssigkeit von 0,97 spec. Gewicht, welche durch einen langröhrigen Trichter bis auf den Grund der Flüssigkeit geleitet wird, vermischt; der gebildete Niederschlag wird mit Wasser von 30° ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Pharm. saxon. wie die Pharm. horuss., nur daß die Ammoniakflüssigkeit nicht mit der Sfachen, sondern mit der doppelten Menge Wasser verdünnt zur Fällung benutzt werden soll.

Pharm. badens. Eine beliebige Menge krystallisirtes salpetersaures Quecksilberorydul in der 24fachen Menge reinem destillirtem Wasser aufzulösen und die filtrirte Lösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit, welches zuvor mit der Sfachen Menge Wasser verdünnt worden ist, zu fällen, als noch ein rein schwarzer Niederschlag gebildet wird, den man möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit befreit u. s. w.

Codex hamburg. $\frac{1}{2}$ Unze weinige Ammoniakflüssigkeit soll mit 6 Unzen höchstrectificirtem Weingeist und dann mit 6 Unzen frisch bereiteter salpetersaurer Quecksilberorydullösung vermischt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden.

Erklärung. Bei der Vermischung der salpetersauren Quecksilberorydulösung mit Ammoniak zerlegt dieses das Quecksilbersalz in salpetersaures Ammoniak und in Quecksilberorydul, welches sich mit einem Theil des gebildeten Ammoniaksalzes zu unlöslichem, schwarzem basisch salpetersaurem Quecksilberorydul-Ammoniak verbindet (Dulks Erklärung der Bildung dieses Präparates s. unter Eigenschaften). Enthält die Quecksilberlösung zugleich Dryd oder zu viel freie Säure, so bildet sich weißes salpetersaures Quecksilberorydul-Ammoniak, welches zuletzt gefällt wird, oder zu viel von einer weißen dreifachen Verbindung des Dryduls und ertheilt dem Präparat eine weiße Farbe. Wird zu viel Ammoniak zu der Quecksilberlösung gesetzt, und läßt man den Niederschlag längere Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung, so wird ein Theil Quecksilberorydul in Dryd verwandelt, das sich ebenfalls mit Ammoniak und Salpetersäure zu einem Doppelsalz verbindet, während ein anderer Theil Drydul reducirt und das regulinische Quecksilber in Form kleiner Kügelchen dem Präparat beigemischt wird. Recht deutlich zeigt sich diese zersetzende Wirkung des salpetersauren Ammoniaks, wenn man eine Auflösung von diesem mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberorydul vermischt und dann Ammoniak zusetzt, wo sich metallisches Quecksilber abscheidet und eine Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher Aetzfallauge salpetersaures Quecksilberorydul-Ammoniak abscheidet. Enthält die Quecksilberlösung salpetersaures Salz aufgelöst, so scheidet sich um so mehr Quecksilber metallisch ab. Uebrigens ist nach Lefort, welcher der Ansicht ist, daß das Präparat immer metallisches Quecksilber beigemischt enthält, es mag noch so vorsichtig bereitet sein, noch zu berücksichtigen, daß ein Schwanken der Temperatur zwischen 0 und 25° oder ein öfteres Auswaschen einen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Präparates ausübt, indem er durch achtmaliges Auswaschen bei 0° ein Präparat mit 83,4%, durch 16maliges Auswaschen mit 89,4% bei 25° durch 8maliges Auswaschen mit 84,9%, durch 16maliges Auswaschen mit 91,1% Quecksilber erhielt. Es geht hieraus hervor, daß der praktische Pharmaceut nicht allein streng nach der Vorschrift der Landespharmakopöe bei der Bereitung dieses Präparates verfahren, sondern auch bei jedesmaliger Wiederholung die Arbeit bei derselben Temperatur und das Auswaschen mit derselben Menge Wasser ausführen muß.

Eigenschaften. Ein gut bereitetes salpetersaures Quecksilberorydul-Ammoniak ist ein zartes sammtschwarzes Pulver ohne alle Beimischung von Grau, ohne Geschmack und unauflöslich in Wasser; es bilde im feuchten Zustand auf der Hand gerieben Quecksilberkügelchen, wird am Lichte zersetzt, verflüchtigt sich beim Erhitzen vollkommen und zerfällt dabei in Sauerstoff,

Ammoniak, Stickstoff und metallisches Quecksilber, löst sich fast vollständig in Essigsäure, giebt bei der Digestion mit verdünnter Salpetersäure ein weißes Pulver von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak, wird durch Salzsäure in Quecksilberchlorür verwandelt und entwickelt in Berührung mit ätzenden Alkalien Ammoniak, mit Schwefelsäure beim Erwärmen Salpetersäure. Mitscherlich der Jüngere stellte zu Folge seiner analytischen Untersuchungen für die Zusammensetzung des basisch salpetersauren Quecksilberoxydul-Ammoniak die Formel $3 \text{Hy} + \text{H}_3\text{N} + \text{NO}_3$ auf, wonach die Benennung Nitras ammoniacus cum Oxydo hydrargyroso gebildet wurde; Dulk hingegen, nach Analogie der Zusammensetzung des weißen Quecksilberpräcipitates schließend und den gerechten Einwurf machend, daß ein $\text{H}_3\text{N} + \text{NO}_3$ uns noch unbekannt sei, betrachtet das Hahnemann'sche auflöslliche Quecksilber als eine Verbindung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilberamidür, bezeichnet durch die Formel $(2 \text{HyO} + \text{NO}_3) + \text{HyH}_2\text{N}$ und erklärt die Bildung desselben in der Weise, daß bei der Einwirkung von 2 Aequiv. Ammoniak auf 4 Aequiv. salpetersaures Quecksilberoxydul 1 Aequiv. des ersteren von dem anderen 1 Aequiv. Wasserstoff und von 1 Aequiv. Quecksilberoxydul den Sauerstoff aufnimmt und sich in Ammoniumoxyd (H_2NO) verwandelt, welches sich mit der Salpetersäure des zersetzten Quecksilberoxyduls zu salpetersaurem Ammoniak verbindet, wogegen das frei gewordene Quecksilber mit dem theilweise entwasserstofften Ammoniak (H_2N) das Quecksilberamidür bildet; so wie aber die freie Säure der salpetersauren Quecksilberoxydullösung durch Ammoniak abgestumpft wird, zerfallen die übrigen 3 Aequiv. salpetersaures Quecksilberoxydul in ein auflöslliches saures Salz ($\text{HyO} + 2 \text{NO}_3$) und ein unauflöslliches basisches Salz ($2 \text{HyO} + \text{NO}_3$), welches letztere mit dem Quecksilberamidür den schwarzen Niederschlag bildet, während salpetersaures Ammoniumoxyd und saures salpetersaures Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit enthalten sind.

Prüfung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak muß die angeführten Eigenschaften haben und sich bis auf wenig metallisches Quecksilber vollständig in concentrirter Essigsäure lösen; bleibt hierbei mehr Quecksilber oder eine weiße Verbindung zurück, so ist das Präparat fehlerhaft bereitet und deshalb zu verwerfen; wird von Essigsäure gar nichts gelöst, so kann man die Vermuthung hegen, daß das Präparat, wenn es überhaupt ein Quecksilberpräparat ist, bloß aus schwarzem Schwefelquecksilber besteht, welches sich dadurch erkennen läßt, daß es beim Erhitzen in einer Röhre erst Schwefel, dann rothen Zinnober giebt.

Anwendung. Das in seinen Wirkungen dem Quecksilberchlorür sich nähernde salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak wird innerlich in Pulvern und Pillen gegen leichtere syphilitische Affektionen, besonders bei frisch entstandenen Chankern, gegen Ausschläge kleiner Kinder, bei der Syphilis Neugeborner und bei Group, äußerlich als Schüttelmixtur oder Salbe gegen Augenkrankheiten angewendet.

Hydrargyrum nitricum oxydatum.

Nitras hydrargyricus s. Oxydi Hydrargyri, Mercurius nitrosus calide paratus, Nitrum Hydrargyri s. Mercurii corrosivum; Quecksilberoxyd-nitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd, ätzender Quecksilbersalpeter. Im aufgelösten Zustand officinell als: Liquor Hydrargyri s. Mercurii nitrici oxydati, Nitras Oxydi Hydrargyri liquidus; Salpetersaure

Quecksilberoxydauflösung. Pharm. boruss., slesv. hols., hannov. und saxon.

Darstellung. Man erhält das officinelle Präparat nach den angegebenen Pharmacopöen auf die Weise, daß man 1 Unze rothes Quecksilberoxyd in der hinreichenden Menge reiner Salpetersäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht auflöst und der Lösung so viel destillirtes Wasser zusetzt, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 8 Unzen beträgt und sie ein spec. Gewicht von 1,175 bis 1,185 zeigt. Um das feste Salz darzustellen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, daß man 1 Th. metallisches Quecksilber mit 1 Th. rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und 2 bis 3 Th. Wasser in Berührung setzt und damit so lange erhitzt, bis alles Quecksilber aufgelöst ist und beim fortgesetzten Kochen der Flüssigkeit kein Salpetergas mehr entwickelt wird; man prüft nun eine kleine Probe durch Kochsalzlösung oder Salzsäure und setzt noch etwas Salpetersäure zu und kocht weiter, wenn jene noch einen weißen Niederschlag bewirken. Das Kochen des Quecksilbers mit überschüssiger Salpetersäure bedingt die Umwandlung des zuerst gebildeten salpetersauren Quecksilberoxyduls (unter Zersetzung eines anderen Theiles Salpetersäure) in salpetersaures Quecksilberoxyd.

Eigenschaften. Das officinelle Präparat stellt eine klare und farblose Flüssigkeit von 1,175 bis 1,185 spec. Gewicht dar, färbt die Haut rothbraun und läßt sich durch Eindampfen bis zu einem spec. Gewicht von 3,47 bringen; bei weiterer Concentration krystallisirt das Salz in farblosen, durchsichtigen Säulen und Nadeln, welche äußerst scharf metallisch schmecken, sehr giftig wirken, an der Luft zerfließen und in Wasser und Salpetersäure sehr leicht löslich sind; die wässrige Lösung zerfällt bei der Verdünnung in ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz (Salpeterurpith), welches letztere bei der Behandlung mit kochendem Wasser nochmals in lösliches saures Salz und in scharlachrothes Quecksilberoxyd (s. S. 229) verwandelt wird. Das krystallisirte Salz zerfällt beim Zusammenreiben mit Kochsalz in rothes Quecksilberoxyd und in Quecksilberchlorid, muß demnach selbst als ein basisches Salz betrachtet werden, da das im Kochsalz enthaltene Chlor nicht hinreichend ist, alles Quecksilber zu Quecksilberchlorid zu binden. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxydes wird von Kali gelb und von Ammoniak weiß niedergeschlagen; der weiße Niederschlag wird als basisch salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak betrachtet, dessen Zusammensetzung aber Dulk der Formel $(2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2) + \text{H}_2 \text{N}$ entsprechend annimmt; es ist unlöslich in Wasser, verhält sich dem weißen Quecksilberpräcipitat analog und macht nicht selten einen zufälligen Bestandtheil des auflöslichen Hahnemann'schen Quecksilber aus; es löst sich in Aezammoniak und giebt beim Verdunsten dieser Lösung gelbliche Krystalle, welche nach Mitscherlich dem Säug. der Formel $\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2 \text{N} + \text{NO}_2)$ entsprechend zusammengesetzt sind. Das krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxydul ist der Formel $\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + 2 \text{HO}$, das aufgelöste Salz aber der Formel $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Prüfung. Das officinelle Präparat muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich vollständig verflüchtigen lassen; die mit Wasser verdünnte Lösung darf weder durch Kochsalz (Quecksilberoxydul), noch von salpetersaurem Silberoxyd (Quecksilberchlorid) getrübt oder gefällt werden.

Anwendung. Die salpetersaure Quecksilberoxydauflösung wird jetzt nur noch äußerlich als Aezmittel und in Injektionen zur Zerstorung abnormer Höhlen, namentlich der geöffneten Lymph- und Hydatidalgeschwülste, bei Knochenfraß, zur Beförderung der Abschieferung, zum Wegbeizen großer

Asterproduktionen u. s. w. benutzt. Das salpetersaure Quecksilberoryd dient ferner zur Darstellung von Unguentum Hydrargyri citrinum s. nitricum, Balsamum mercuriale, Unguentum citrinum s. ad Scabiem, Adeps Nitate Hydrargyri medicatus, Gelbe Quecksilbersalbe, Krählsalbe (vergl. auch Tabellen); man bereitet diese Salbe auf die Weise, daß man 1 Unze Quecksilber mit 2 Unzen oder der erforderlichen Menge Salpetersäure so lange erhitzt, bis Kalilauge in einer Probe einen rothgelben Niederschlag hervorbringt, worauf man die Lösung nach und nach mit 12 Unzen geschmolzenem und halberstarrem Schweinefett vermischt und in Papierfäschen ausgießt. Nach dem Erkalten wird die blaßgelbliche, ziemlich feste Salbe gegen das Licht geschützt an einem kühlen Ort aufbewahrt; sie wird auf der Oberfläche entweder bald grau, was von einer theilweisen Desorydation des Quecksilberorydes herrührt, oder weiß, was Einige der Bildung von essigsaurem Quecksilberorydul zuschreiben; nach Planché soll sie ein in Aether lösliches Quecksilbersalz enthalten. — Ein anderes hierher gehörendes, aber wegen seiner unbestimmten Vorschrift unsicheres und deshalb nicht mehr in Anwendung kommendes Präparat sind die sog. Guttulae albae Wardii, weiße Wards-Tropfen, die man auf die Weise erhält, daß man 8 Th. Quecksilber in einer Mischung aus 12 Th. Scheidewasser und 7 Th. flüssigem kohlenstoffsaurem Ammoniak auflöst, zur Krystallisation verdunstet und 1 Th. der Krystalle in 3 Th. Rosenwasser auflöst.

Als Mercurius praecipitatus viridis ist in der Pharm. wirt. ein gegen syphilitische Krankheiten dienendes Heilmittel aufgenommen, welches auf die Weise dargestellt wird, daß man 4 Unzen reines Quecksilber und $\frac{1}{2}$ Unze Kupfer in der hinreichenden Menge Salpetersäure, jedes für sich, auflöst, die Lösung mit einander vermischt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit 1 Pfund destillirtem Essig übergießt, nach der Lösung abdestillirt und die grüne Salzmasse zu Pulver zerreibt.

Hydrargyrum sulphuricum oxydulatum, Sulphas hydrargyrosus s. Oxydulhydrargyri, Vitriolum Hydrargyri s. Mercurii mite; Quecksilberorydulsulphat, schwefelsaures Quecksilberorydul, milder Quecksilbervitriol.

Dieses noch nicht officinelle Quecksilbersalz erhält man, wenn 1 Th. Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure nur bis zur anfangenden Gasentwicklung erhitzt und die Digestion in dem Augenblick unterbrochen wird, wo sich das Quecksilber in ein weißes Pulver verwandelt, welches mit kaltem Wasser so lange gewaschen wird, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. Das schwefelsaure Quecksilberorydul ($\text{HyO} + \text{SO}_3$) löst sich in 300 Th. kochendem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen; wegen seiner Schwerlöslichkeit läßt es sich, wenn es verlangt werden sollte, rasch durch Zersetzung der salpetersauren Quecksilberorydullösung mit schwefelsaurem Natron darstellen (vergl. auch Folgendes).

Hydrargyrum subsulphuricum oxydatum.

Sulphas hydrargyricus basicus s. flavus, Subsulphas Hydrargyri, Mercurius vitriolatus s. praecipitatus flavus, Mercurius corrosivus s. emeticus flavus, Turpethum minerale; Basisch schwefelsaures Quecksilberoryd, mineralischer Turpith, Mineralturpith. Pharm. wirt. und Hass.

Allgemeines. Die Schwefelsäure, welche in der Kälte nicht auf Quecksilber wirkt, verwandelt dasselbe in der Hitze, je nach den Mengen-

verhältnissen zwischen Säure und Metall und der Dauer der Einwirkung, in schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Dryd; es giebt saure, neutrale und basische Verbindungen zwischen den beiden Drydationsstufen des Quecksilbers und der Schwefelsäure, von denen die beiden ersteren Arten weiß und krystallisirbar, die basischen Verbindungen aber gelb und pulverig sind. Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd (über Bereitung des Drydsalzes s. Vorhergehendes) wird gewonnen, wenn man 4 Th. Quecksilber mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale im Sandbad oder über freiem Kohlenfeuer unter einem gut ziehenden Schornstein so lange mit einander erhitzt, bis Alles in eine weiße Salzmasse verwandelt und trocken geworden ist, was unter Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet, indem die Schwefelsäure partiell oxydirt wird und das Quecksilber in Dryd verwandelt, welches sich mit der unzerlegten Schwefelsäure verbindet. (Will man die hierbei freiwerdende schwefelige Säure benutzen, so nimmt man die Erhitzung in einer Retorte mit Gasleitungsröhr vor.) Die Drydation des Quecksilbers kann auch ohne Verlust von Schwefelsäure dadurch bewerkstelligt werden, daß man der Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Salpetersäure zusetzt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Salzmasse stellt das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd, ährender Quecksilbervitriol, Hydrargyrum sulphuricum oxydatum, Sulphas hydrargyricus, Vitriolum Hydrargyri s. Mercurii corrosivum, dar und zeichnet sich dadurch aus, daß sie beim Uebergießen mit sehr vielem heißem Wasser in auflösliches saures und unauflösliches überbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd zerfällt, welches letztere das officinelle Präparat, den Mineralturpith, darstellt, und auf die Weise rein erhalten wird, daß man ihn von der überstehenden wässerigen Flüssigkeit befreit, nochmals mit heißem Wasser kocht, dann auf ein Filter bringt und zwischen Fliesspapier ausgepreßt an einem schattigen Ort trocknet.

Eigenschaften. Das neutrale Salz stellt eine weiße, scharfsägend und metallisch schmeckende, luftbeständige Masse dar, welche sich nicht ohne Zerlegung in Wasser löst und nach der Formel $HgO_2 + 2 SO_3$ zusammengesetzt ist. Die basische Verbindung stellt ein schön citronengelbes Pulver dar, welches am Licht grau wird (weßhalb in dunklen Gefäßen aufbewahrt werden muß), anfangs geschmacklos ist, aber hinterher einen widerlich metallischen Geschmack entwickelt, in 2000 Th. kaltem und in 600 Th. kochendem Wasser löslich und nach der Formel $3 HyO_2 + 2 SO_3$ zusammengesetzt ist. Das im Wasser aufgelöste saure Salz giebt beim Verdunsten nadelförmige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zu einer öartigen Flüssigkeit zerfließen, welche früher als Quecksilberöl, Oleum Mercurii, bekannt war.

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd muß vollkommen weiß sein und durch Alkalien und kochendes Wasser gelb gefärbt und darf durch erstere nicht grau werden; das basische Salz muß schön gelb sein und sich mit Schwefelsäure erst in ein weißes Salz verwandeln, dann aber vollkommen darin auflösen. Beide müssen sich in der Hitze vollständig verflüchtigen.

Anwendung. Das neutrale Salz dient vorzüglich zur Bereitung des Quecksilberchlorides und des Cyanquecksilbers, das basische wird aber nur noch zuweilen als Heilmittel angewendet; es wurde auch gegen Wasserscheu und den Biß toller Hunde früher empfohlen, ist aber beinahe gänzlich außer Gebrauch.

Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum.

Phosphas hydrargyrosus s. Oxyduli Hydrargyri, Mercurius phosphoratus; Quecksilberoxydulphosphat, phosphorsaures Quecksilberoxydul. Pharm. badens.

Geschichtliches. Ein phosphorsaures Quecksilbersalz war bereits 1761 Marggraf, 1775 Bergman und 1777 Wenzel bekannt, und 1790 beschrieb Schäfer ein neues Verfahren, ein in Wasser auflösliches Salz darzustellen; jedoch zeigte schon Götting 1794, daß sich hiernach kein neutrales phosphorsaures Quecksilber bereiten lasse und daß die Mischung wenig phosphorsaures Quecksilber, dagegen viel freie Phosphorsäure enthalte, weshalb er, wie bereits 1793 von Bucholz angegeben worden war, vorschrieb, dieses Salz durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilber mit phosphorsaurem Natron darzustellen, ein Verfahren, welches auch in demselben Jahr von Trommsdorff als das zweckmäßigste empfohlen wurde und in die Dispensatorien überging. Da man aber eine Quecksilberlösung anwandte, welche in wechselnden Verhältnissen Drydul und Dryd enthielt, so konnte auf diese Weise auch kein gleichmäßiges Präparat erhalten werden, indem das phosphorsaure Quecksilber neben Drydulsalz eine wechselnde Menge von Drydsalz enthalten mußte, weshalb es allmählig aus dem Arzneischatz verbannt wurde. Später, als man die Bedingungen erkannte, ein rein salpetersaures Quecksilberoxydul und daraus durch Zersetzung mit phosphorsaurem Natron reines phosphorsaures Quecksilberoxydul darzustellen, wandten die Aerzte wieder ihre Aufmerksamkeit auf dieses Quecksilberpräparat und benutzten es in der neueren Zeit häufiger in gewissen Fällen gegen syphilitische und veraltete Gichtübel.

Darstellung. Man bereitet das phosphorsaure Quecksilberoxydul auf die Weise, daß man frisch bereitetes reines salpetersaures Quecksilberoxydul in der hinreichenden Quantität salpetersäurehaltigem Wasser auflöst und so lange mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron vermischt, als noch ein weißer Niederschlag gebildet wird, welchen man von der überstehenden Flüssigkeit trennt, auf einem Filter mit destillirtem Wasser auswäscht, zwischen Fließpapier eingeschlagen an einem mäßig warmen Orte trocknet und in einem mit schwarzem Papier überzogenen oder in einem Hyalit-Glas aufbewahrt. Die abgegoßene, salpetersaure Natron enthaltende Lauge darf nicht pharmaceutisch benutzt werden.

Erklärung. Die Eigenschaft der Phosphorsäure, mit Quecksilberoxydul ein in Wasser unlösliches Salz zu bilden, bedingt den gegenseitigen Austausch der Bestandtheile des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des phosphorsauren Natrons.

Eigenschaften. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul stellt ein schweres, weißes, klein krystallinisches Pulver dar, welches keinen Geschmack besitzt und in Wasser und überschüssiger Phosphorsäure unlöslich ist (weßhalb bei seiner Bereitung auch die Lösung des phosphorsauren Natrons zweckmäßig etwas angesäuert sein kann, um einen etwaigen Gehalt von Drydsalz aufgelöst zu erhalten); in der Hitze wird es zersetzt und es hinterbleibt Phosphorsäure mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt; man drückt seine Zusammensetzung durch die Formel $2\text{HyO} + \text{P}_2\text{O}_5$ aus.

Prüfung. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul muß die angeführten Eigenschaften besitzen und beim Reiben mit Kalilauge eine schwarzgraue Farbe annehmen und darf durch kochendes Wasser nicht gelb werden; enthält es Drydsalz beigemengt, so löst sich dieses bei Digeriren mit über-

schüsfiger Phosphorsäure zu einem sauren Salz auf, welches durch Aetzkali gelb niedergeschlagen wird.

Hydrargyrum phosphoricum oxydatum, Phosphas hydrargyricus s. Oxydi Hydrargyri, Mercurius phosphoratus; Quecksilberoxydphosphat, phosphorsaures Quecksilberoxyd, wird wie das Drydsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxyd dargestellt, ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich bei der Digestion mit wässriger Phosphorsäure zu dem früherhin officinellen sauren phosphorsauren Quecksilberoxyd auflöst und durch Alkalien gelb gefärbt oder gefällt wird.

Hydrargyrum carbonicum, kohlensaures Quecksilberoxydul oder Dryd; keine dieser Verbindungen ist officinell. Der durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit kohlensaurem Ammoniak entstehende Niederschlag, bekannt unter dem Namen Black's graues Quecksilberoxydul, **Mercurius cinereus Blackii**, enthält außer den Bestandtheilen des Hahnemann'schen Quecksilberpräparates auch noch Kohlensäure.

Hydrargyrum aceticum oxydulatum.

Acetas hydrargyrosus s. Oxyduli Hydrargyri, Mercurius acetatus, Quecksilberoxydulacetat, essigsaures Quecksilberoxydul. Pharm. horuss.

Geschichtliches. Eine Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure kannte schon Lesebure im 17ten Jahrhundert und auch Stahl that einer solchen im Jahr 1738 Erwähnung, aber erst Marggraf machte im Jahr 1761 die bestimmte Erfahrung, daß das rothe Quecksilberoxyd in Essig auflöslich sei und in der Pharm. horuss. von 1799 wurde ein durch Lösen von Quecksilberoxyd in concentrirtem Essig erhaltenes Salz in den Arzneischatz aufgenommen. Proust zeigte um das Jahr 1804 den Unterschied zwischen essigsaurem Quecksilberoxyd und Drydul, welches letztere Salz mitunter auch als essigsaures Quecksilber angewendet wurde und zuweilen einen Bestandtheil des Drydsalzes ausmacht, indem nach Lichtenberg's Beobachtung bei der Bereitung des essigsauren Quecksilberoxydes ein Theil des Drydes auf Kosten der Essigsäure desoxydirt und in essigsaures Quecksilberoxydul verwandelt wird; der Unterschied zwischen beiden Salzen wurde aber am bestimtesten von Stromeyer im Jahr 1809 gezeigt; jetzt ist das Drydsalz fast gänzlich verdrängt und dagegen das Drydsalz in den Arzneischatz aufgenommen worden.

Darstellung. Man bereitet das essigsaure Quecksilberoxydul nach der preussischen Pharmacopöe durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem eine beliebige Menge der officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt und dann so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Kali vermischt wird, als noch ein weißer krystallinischer Niederschlag entsteht; dieser wird gegen den Zutritt des Lichtes geschützt, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, an einem schattigen Ort getrocknet und in schwarzen Gläsern aufbewahrt. Duflos führt in seiner pharmac. Experimentalchemie an, daß man 30 Th. krystallisirtes essigsaures Natron, welches frei von Salzsäure ist, in 180 Th. Wasser lösen, die filtrirte Lösung bis zum Sieden erhitzen und unter Umrühren mit einem Glasstabe 240 Th. der officinellen salpetersauren Quecksilberoxydullösung (von 1,10 spec. Gew.) zusetzen, dann aber erkalten

lassen, das abgeschiedene krystallinische Salz auf ein Filter bringen soll u. s. w.; im Fall das essigsaure Natron nicht frei von Chloriden ist, kann man zuvor zu der Auflösung erst in kleinen Portionen so lange Quecksilberoxydulauflösung zusetzen, als noch Quecksilberchlorür niedergeschlagen wird, welches man durch Filtriren entfernt.

Nach Stromeyer enthält das auf die erste Art bereitete essigsaure Quecksilberoxydul etwas von beiden ursprünglichen Salzen; um diesen Uebelstand zu beseitigen, wenn er sich auch in dem nach der zweiten Methode dargestellten Präparat finden sollte, muß man dasselbe unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen, was auf die Weise geschieht, daß man reines Quecksilberoxydul in einem Glaskolben mit verdünnter Essigsäure kocht und die Lösung kochend heiß filtrirt, wo sich beim Erkalten das Salz krystallinisch ausscheidet; der Rückstand wird noch so oft mit verdünnter Essigsäure gekocht, als sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit noch ein krystallinisches Salz niederschlägt, welches nun zwischen Filtrirpapier eingeschlagen von der anhängenden Essigsäure befreit und getrocknet wird. Statt des reinen Quecksilberoxyduls kann man auch kohlen-saures Quecksilberoxydul, wie es durch Zerlegung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit kohlen-saurem Kali oder Natron und Auswaschen des Niederschlages erhalten wird, anwenden, indem man es mit der 8fachen Menge Wasser bis zum Kochen erhitzt und dann nach und nach so viel concentrirten Essig zusetzt, bis alles aufgelöst ist u. s. w.

Erklärung. Die Zerlegung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch essigsaures Kali geschieht durch doppelte Verwandtschaft und der Proceß wird durch die Formel



versinnlicht. Reines Quecksilberoxyd löst sich ohne weitere Erscheinung, kohlen-saures aber unter Aufbrausen auf, weshalb das Kochen und Zusetzen von Essigsäure in einem geräumigen Glaskolben geschehen muß.

Eigenschaften. Das essigsaure Quecksilberoxydul krystallisirt in feinen, leichten, biegsamen, weißen, silberglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, welche, wenn das Salz auf kaltem Weg dargestellt worden, glimmerartig zusammengebacken sind, ist luftbeständig, wird durch's Licht leicht geschwärzt und hat einen widrigen Metallgeschmack; es löst sich in 333 Th. kaltem, mehr in heißem Wasser, wird durch kochendes Wasser partiell in saures und basisches Salz und Metall zerlegt, löst sich nicht in kaltem Weingeist und scheidet mit erhitztem Weingeist Drydul ab, wird in hoher Temperatur zersezt, ist dabei vollkommen flüchtig und giebt bei der trocknen Destillation eine höchst concentrirte, nach Kagenurin riechende Essigsäure aus, wobei eine leichte quecksilberhaltige Kohle hinterbleibt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $HyO + \bar{A}$ ausgedrückt.

Prüfung. Das essigsaure Quecksilberoxydul muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich vollständig in heißem destillirtem Essig lösen, diese Lösung nach der vollständigen Zersezung mit Salzsäure ein Filtrat geben, welches nicht durch Schwefelwasserstoff verändert wird und sich vollständig verdunsten läßt.

Anwendung. Das essigsaure Quecksilberoxydul wird als ein Mittel, welches neben den allgemeinen Wirkungen der Quecksilberpräparate wegen des Essigsäuregehaltes auch schweiß- und harn-treibende besitzt, bei syphilitischen, mit Leiden der Harnorgane verbundenen Affektionen und chronischen Hautübeln innerlich in Pulver- und pulveraufnehmenden Formen und äußerlich als Zusatz bei Salben benützt.

Hydrargyrum aceticum oxydatum, Acetas hydrargyricus s. Oxydi Hydrargyri, Quecksilberoxydacetat, essigsaures Quecksilberoxyd, wird nach Stromeyer durch Lösen des höchst feinerriebenen rothen Quecksilberoxydes in concentrirter Essigsäure bei gelinder Digestionswärme und freiwilliger Verdunstung der Lösung in vierseitigen, theils durchsichtigen, theils durchscheinenden, perlmutterglänzenden, der Vorsäure ähnlichen, nicht biegsamen, leicht zerreiblichen Blättchen oder Tafeln erhalten, welche an der Luft trocken bleiben, aber nach und nach einen Theil ihrer Säure verlieren und an der Oberfläche gelb werden; durch Eindampfen der Lösung erhält man eine weiße Salzmasse; es hat einen widerlich metallischen Geschmack und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 4 Th. Wasser; durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung von Dryd partiell zerlegt, was auch beim Stehen der Lösung an der Luft geschieht; 100 Th. Weingeist lösen 5,66 Th. des Salzes, doch wird diese Lösung auch leicht zerlegt. Es ist nach der Formel $\text{HyO}_2 + 2 \text{A}$ zusammengesetzt; häufig enthält es etwas Drydulsalz, welches sich beim Kochen des Drydes mit Essigsäure erzeugt und ist in solchem Zustand ein Bestandteil der Keyser'schen Pillen und Trochisken, die aber, wie das reine Salz, jetzt wenig oder gar nicht mehr gebraucht werden.

P. Silbersalze.

Argentum nitricum.

Nitras argenticus s. Oxydi Argenti, Nitrum Argenti, Crystalli Argenti s. Lunae, Vitriolum Lunae Boerhavi, Hydragogum Boylei; Silberoxydnitrat, salpetersaures Silberoxyd, Silber salpeter. Im geschmolzenen Zustand: **Argentum nitricum fusum, Nitras argenticus fusus, Lapis infernalis, Causticum lunare; Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Höllestein.** Pharm. wirt., bavar., Nass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichtliches. Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd ist schon im 8ten Jahrhundert dem Araber Geber bekannt gewesen, während des geschmolzenen unter dem Namen Höllestein zuerst von Angelus Sala zu Ende des 16ten Jahrhunderts Erwähnung gethan wird; in der neueren Zeit beschäftigten sich mit der Untersuchung des salpetersauren Silberoxydes insbesondere Wenzel, Brandenburg, Proust, Casafeca und Weglar.

Darstellung. Man erhält das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd am einfachsten auf die von der Pharm. wirt., boruss., hannov., saxon. und badens. und dem Codex hamb. aufgenommene Weise, indem man chemisch reines Silber in reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht auflöst und die Lösung zur Krystallisation befördert. Man bringt das zu Blättchen ausgeschlagene und zerschnittene Silber in einen geräumigen Kolben und übergießt es hierin mit der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure; an einem gut ziehenden Ort wird nun der Inhalt des Kolbens anfangs gelinde, nach und nach stärker, zuletzt aber bis zum Sieden so lange erwärmt, bis kein Salpetergas mehr entweicht und alles Silber aufgelöst ist; hört die Entwicklung des Salpetergases auf und ist noch Silber vorhanden, so giebt man unter fortgesetztem Erwärmen in sehr kleinen Portionen (die jedoch immer nicht eber zugelegt werden, bis die Gasentwicklung verschwunden ist) so lange noch

Salpetersäure hinzu, bis alles Silber verschwunden ist, worauf man die wasserklare Lösung zur Krystallisation verdunstet. Die Verdunstung muß an einem reinlichen Orte geschehen, damit man nicht nöthig hat, während dem die Abrauchschale mit Papier zu bedecken, da dieses von den aufsteigenden Dämpfen zerfressen wird, kleine Theile in die Flüssigkeit hineinfallen und die Veranlassung dazu geben, daß selbst aus völlig farblosem krystallisirtem Salz beim Schmelzen durch Zersetzung der organischen Substanz und dadurch bedingte Abscheidung von Silber ein mehr oder weniger grau gefärbter Höllestein erhalten wird. Beim Erkalten der concentrirten syrupdicken Lösung krystallisirt das salpetersaure Silberoxyd heraus; nach 24 Stunden trennt man die gebildeten Krystalle von der überstehenden Mutterlauge durch Abgießen und Abtröpfeln, spült sie mit wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie zwischen reinem Fließpapier an einem schattigen Ort. Die Mutterlauge wird nebst dem Abpülwasser so oft eingedampft, als sie noch beim Erkalten Krystalle giebt. (Die Pharm. wirt. hat nur das geschmolzene Silberfals aus reinem Silber aufgenommen.) Bei Anwendung kupferhaltigen Silbers zur Bereitung des salpetersauren Silberoxydes wählt man feinere Silbermünzen, z. B. sog. Harzgulden aus und verfährt dabei nach der von Pharm. bavar., Hass., slesv. hols. und austriac. aufgenommenen Vorschrift auf die Weise, daß man dieselben im lamellirten und zerschnittenen Zustand ganz wie bei reinem Silber mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Auflösung bei gelindem Feuer an einem reinlichen Orte zur Trockne verdunstet und die bläulichgrüne Salzmasse in einem porcellanen Gefäß oder auch in einem blanken eisernen Löffel bei mäßigem Feuer so lange schmilzt, bis sie nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt und schwarz erscheint oder bis sich auf der Oberfläche der fließenden Masse ein Silberhäutchen zeigt und eine mit einem irdenen Pfeifenstiele herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser und Filtriren durch Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird und mit Blutlaugensalz einen weißen, aber nicht braunrothen Niederschlag giebt. Man entfernt nun die Masse vom Feuer, löst sie nach dem Erkalten in heißem Wasser auf, filtrirt die Lösung durch mit Wasser genäßtes Fließpapier und dampft die wasserhelle Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Nach Gay-Lussac kann man auch eine kupferhaltige Silberlösung auf die Weise vom Kupfer befreien, daß man einen Theil derselben — ungefähr $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$, je nach dem Kupfergehalt des in Arbeit genommenen Silbers — mit Aegkali- oder Aegnatronlauge niederschlägt und den wohlausgewaschenen noch feuchten Niederschlag, welcher aus Silber- und Kupferoxydhydrat besteht, mit der übrigen kupferhaltigen Silberlösung in Berührung setzt und damit unter öfterem Umschütteln so lange digerirt, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit von überschüssigem Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird, worauf man die Flüssigkeit von dem Bodensatz abfiltrirt und zur Krystallisation befördert.

Der Höllestein wird durch Schmelzen des salpetersauren Silberoxydes gewonnen, wozu die angegebenen Pharmacopöen — mit Ausnahme der Pharm. bavar. und austriac. — ein aus reinem Silber dargestelltes oder durch Schmelzen, Auflösen und Krystallisation gereinigtes Silberfals vorschreiben. Man schmelzt die Krystalle oder die eingetrocknete (nach der Pharm. bavar. und austriac. kupferhaltige) Salzmasse in einem porcellanen, silbernen, oder blanken eisernen Gefäße bei gelinder Hitze so lange, bis kein Schäumen mehr, sondern ein ruhiges Fließen stattfindet, wobei man darauf zu sehen hat, daß keine brennbaren Stoffe, wie Kohlen-

stücke, Papier u. s. w. in das Schmelzgefäß fallen, indem sie unter Detonation das schmelzende Silbersalz zerlegen, und daß die schäumende Masse fleißig mit einem irdenen Pfeifenstiel oder einem Glasstäbchen umgerührt wird, damit das zurückgehaltene Wasser und die freie Salpetersäure, durch deren Entweichen das Aufschäumen verursacht wird, schnell verdunsten können und kein Uebersteigen der Salzmasse veranlassen. Die rubig wie Wachs und ohne Blasen schmelzende Salzmasse wird dann vom Feuer genommen (recht zweckmäßig mit einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, um das gebildete salpetrigsaure Silberoxyd zu zerlegen) und dann in die erwärmte und mit wenig Fett ausgestrichene Höllensteinform gegossen. Will man sehr dünne Stangen von Höllenstein darstellen, so zieht man zuerst durch eine höchstens eine Linie im Lichten haltende Glasröhre Del, taucht dieselbe nach Entfernung des Deles, wovon so viel in der Röhre hängen bleibt, daß es einen dünnen Ueberzug auf der inneren Wand bildet, in das schmelzende Silbersalz und saugt nun sehr vorsichtig an der oberen Oeffnung so viel davon in die Höhe, daß man die gewünschte Länge erhält; nach dem Erkalten läßt sich das Strängelchen leicht durch einen Draht herausstoßen. Das geschmolzene, wie das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd, muß in gegen das Licht und Staub geschützten Gläsern und recht zweckmäßig der Höllenstein zwischen Mohnsamen aufbewahrt werden.

Anmerkung. Damit bei den verschiedenen Operationen kein Verlust an Silber stattfindet, so muß man jedes dabei gebrauchte Filter, Abdampf- und Schmelzgefäß gehörig mit Wasser auswaschen und das in dem Waschwasser enthaltene Silbersalz entweder durch Kupfer metallisch, oder durch Salzsäure als Chlor Silber ausscheiden, welche dann auf die S. 79 angegebene Weise auf reines Silber bearbeitet werden. Auch muß man das durch Schmelzen des Silbersalzes ausgeschiedene Kupferoxyd sammeln, indem es immer noch etwas Silber enthält, gelegentlich in Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen und durch Kupfer- oder Salzsäure fällen; ferner muß man auch die verschiedenen Reactionen, die im Verlauf pharmaceutischer Arbeiten und Untersuchungen mit salpetersaurem Silberoxyd vorkommen, in einem Gefäß sammeln und hier mit überschüssiger Salzsäure in Berührung lassen, bis der sich bildende Niederschlag von Chlor Silber gelegentlich auf reines Silber bearbeitet werden kann.

Erklärung. Die Wirkung der Salpetersäure auf reines oder kupferhaltiges Silber und die der Hitze auf ein Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und Kupferoxyd ist oben S. 80 bereits auseinandergesetzt worden. Eisen wirkt nicht auf das trocken schmelzende Salz zerlegend, weshalb man es ohne Gefahr einer Verunreinigung in blanken eisernen Gefäßen erhitzen kann, während eine wässerige Silberauflösung — wenn die Temperatur nicht zu niedrig ist — durch Eisen zerlegt wird. Bei der Reinigung einer kupferhaltigen Silberlösung durch Silberoxyd, wie dieses aus einem Theil derselben Lösung durch Präcipitation mit einem Alkali wegen dessen stärkerer Verwandtschaft zur Säure abgeschieden wird, findet das Gegentheil von dem Statt, was bei der Einwirkung von metallischem Kupfer auf eine Silberlösung thätig ist, indem hier das Kupfer eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff äußert, als das Silber, und dieses metallisch abgeschieden wird, bei der Einwirkung von Silberoxyd auf eine Kupferlösung aber die stärkere Verwandtschaft derselben zu der Säure thätig ist und Kupferoxyd abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in

wasserhellen, geraden, rhombischen und sechsseitigen Tafeln, welche wasserfrei sind, beim Trocknen weiß und undurchsichtig werden und luftbeständig sind; es schmilzt leicht in der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen, strahlig-krySTALLINISCHEN Masse erstarrt, welche nach dem Ausgießen in Stängelform den sog. HÖLLENSTEIN darstellt und sich von dem krySTALLISIRTEN Salz durch weiter gar nichts als durch die Form unterscheidet, daher alle übrigen hier angegebenen Eigenschaften und Prüfungen sich auch auf den HÖLLENSTEIN beziehen. Das salpetersaure Silberoxyd wird in stärkerer Hitze zerlegt und hinterläßt reines Silber; beim Erhitzen mit brennbaren Körpern verpufft es wie alle übrigen salpetersauren Salze. An Luft, so wie auch durch die meisten organischen Substanzen (unter gleichzeitigem Einfluß des Lichtes) wird es unter partieller Zerlegung schwarz und färbt letztere gleichfalls dauerhaft schwarz. Es schmeckt äußerst widerlich, bitter und metallisch, wirkt ätzend, giftig und löst sich in seinem gleichen Gewicht kaltem, viel leichter in heißem Wasser auf und ist auch in Weingeist löslich; die wässerige Lösung wirkt nicht auf Lackmuspapier und ertheilt allen organischen Körpern eine violette (besonders den in Auflösung befindlichen) oder schwarze Farbe, hindert die Fäulniß (Fleisch und andere thierische Körper, die damit übergossen werden, halten sich unverändert und Wasser mit $\frac{1}{2000}$ davon bleibt brauchbar) und wird von Wasserstoff, Phosphor, Kupfer und anderen einfachen Stoffen metallisch, von Salzsäure und allen auflöselichen Chlormetallen weiß als Chlorsilber gefällt. Das salpetersaure Silberoxyd, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{AgO} + \text{NO}_3$ ausgedrückt wird, geht mit mehreren Cyanmetallen- und mit Ammoniak Verbindungen ein.

Prüfung. Das salpetersaure Silberoxyd muß die angeführten Eigenschaften besitzen, farblos und trocken sein, indem es sonst salpetersaures Kupferoxyd enthält, und sich leicht und vollständig in Wasser lösen; setzt die heiße concentrirte Auflösung durchsichtige, schwerlösliche, lange Nadeln ab, so bestehen diese aus salpetrigsaurem Silberoxyd, welches sich durch zu starkes Erhitzen gebildet hat; die Lösung muß nach der Zerlegung mit überschüssiger reiner Salzsäure eine filtrirte Flüssigkeit geben, die sich vollständig verdampfen läßt. Der HÖLLENSTEIN soll eigentlich weiß sein und muß auf dem Bruch ein vom Mittelpunkt aus sternförmig-strahliges Gefüge zeigen; lichtgrauer HÖLLENSTEIN ist nicht zu verwerfen, während schwarzer zum Theil abgeschiedenes Silberoxyd enthält, öfter aber auch einen Gehalt an Kupferoxyd anzeigt; beide lösen sich nicht im Wasser und letzteres wird dadurch erkannt, daß es sich mit blauer Farbe in Aetzammoniak löst. Wird der HÖLLENSTEIN feucht, so enthält er freie Säure oder salpetersaures Kupferoxyd, durch dessen Gegenwart er mit der Zeit grün wird. Diese letztere Verunreinigung ist für seine Anwendung als Aegmittel sehr nachtheilig, indem das salpetersaure Kupferoxyd nicht bloß an der Berührungsstelle wirkt, wie das Silbersalz, sondern auch in der Flüssigkeit des berührten Theiles gelöst und dadurch in der Wunde verbreitet wird, dadurch aber dem Patienten Schmerzen verursacht und reizt, ohne zu äzen. Der HÖLLENSTEIN soll auch mitunter mit Salpeter verunreinigt vorkommen, was nur absichtlich aus Gewinnsucht geschehen kann; man erkennt den Salpeter dadurch, daß man die Lösung des HÖLLENSTEINS mit überschüssiger Salzsäure zerlegt, das Filtrat verdampft und zuletzt die concentrirte Flüssigkeit der Abkühlung überläßt, an der eigenthümlichen Form der sich bildenden Krystalle und dem Verhalten der wässerigen Lösung gegen Weinstein säure und Platinchlorid.

Anwendung. Das salpetersaure Silberoryd wird innerlich als ein ableitendes, wasser- und wärmerabtreibendes, adstringirendes Mittel in sehr kleinen Gaben besonders gegen Epilepsie und andere Nervenkrankheiten, z. B. Weistanz u. s. w., krampfhaftige Engbrüstigkeit, krampfartige Cholera, ferner bei Wassersucht, Gebärmutterblutungen und tief eingewurzelter degenerirter Syphilis und äußerlich theils in Substanz als Aegmittel, theils aufgelöst als kräftiges Reizmittel, so wie auch in der Augenheilkunde häufig angewendet. Es dient im aufgelösten Zustand als das empfindlichste Reagens auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, auf alle im Wasser lösliche Chloride, Bromide und Jodide, auf Blausäure, Phosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure; ferner wird es als ein Haarschwärzungsmittel und zum Zeichnen von Leinwand benutzt. Als Haarschwärzungsmittel wendet man es entweder im aufgelösten, sehr verdünnten Zustand (jetzt auch als salpetersaures Silberoryd-Ammoniak) oder als Salbe an; letztere, die sog. haarschwärzende Pommeade kann man entweder aus Silberseife (s. S. 1280) und Fett mit wohlriechenden Oelen zusammensetzen oder auf die Weise bereiten, daß man 1 Drachme salpetersaures Silberoryd und 20 Gran Kalihydrat mit etwas Rosenwasser zusammenreibt und dieses Gemenge mit 2 bis 4 Unzen einer wohlriechenden Pommeade innigst vermischt. Die Zeichentinte oder unauslöschliche Tinte wird nach Murray's Vorschrift auf folgende Weise bereitet; man mischt 1 Loth salpetersaure Silberauflösung, 1 Loth salpetersaure Eisenauflösung, $\frac{1}{2}$ Loth blausaure Ammoniakauflösung und 1 Loth Galläpfeltinctur zusammen, löst in der Mischung etwas arabisches Gummi auf und färbt sie mit Tusche schwarz; soll allen Reagentien widerstehen. Sehr zweckmäßig fanden wir Vogel's Vorschrift, der zu Folge die zerstörende Kraft der bei der Zersetzung des Silberosalzes frei werdenden Salpetersäure beseitigt wird; mit einer Mischung (sog. Präparirflüssigkeit) aus $\frac{1}{2}$ Loth zerfallenem kohlensaurem Natron, $\frac{3}{4}$ Loth gepulvertem arabischem Gummi und 3 Loth destillirtem Wasser wird die Stelle, auf welcher geschrieben werden soll, befeuchtet und getrocknet; nach dem Glätten dieser Stelle mit dem heißen Platteisen wird mit der wirklichen Tinte geschrieben, die aus $\frac{1}{4}$ Loth salpetersaurem Silberoryd, eben so viel arabischem Gummi und 2 Loth Wasser besteht und mit 10 Gran durch Weingeist abgeriebenen Rienruß oder mit Tusche gefärbt wird; das kohlen-saure Natron zersetzt das Silberosalz und bindet die Salpetersäure. Beide Flüssigkeiten dürfen aber nicht auf zu lange Zeit vorrätzig gehalten werden, da in der Präparirflüssigkeit das Gummi eine Veränderung erleidet, in der wirklichen Tinte aber das Silber durch das Gummi reducirt wird.

Das salpetersaure Silberoryd kann durch Fahrlässigkeiten oder Verwechslungen, selten aber wohl absichtlich zu Vergiftungen Anlaß geben. Diese geben sich kund durch äußerst heftige, brennende Schmerzen im Magen und Darmkanal und die Symptome einer rasch in den Brand übergehenden und tödtlich verlaufenden Magendarmentzündung; nach Orfila sollen auch, besonders wenn das Salz in flüssiger Form genommen wurde, die Rippenränder und das Kinn purpurartig gefärbt sein. Als vorzügliches und sicherstes Mittel ist eine Kochsalzlösung vorgeschlagen worden, welche auch bei den durch äußere Anwendung des Höllensteins hervorgerufenen, sehr schmerzhaften Zufällen gute Dienste leistet; gegen die Magendarm-entzündung werden antiphlogistische Mittel und gegen die damit verbundenen Nervenfälle Opium angewendet. — Die Ermittlung des salpetersauren Silberorydes, wenn es noch in Substanz oder in einer einfachen Auflösung vorhanden ist, hat keine Schwierigkeiten, da man nur die vorhandene oder

bereitete Lösung mit Salzsäure zu fällen, den Niederschlag in Ammoniak aufzulösen, die Lösung wieder mit Salzsäure zu fällen und diesen letzteren Niederschlag auf der Kohle vor dem Löthrohr mit Soda zu behandeln hat, wodurch das Silber metallisch abgeschieden wird. Ist das Silber Salz aber bereits in organischen Stoffen (Arzneimitteln, Speisen, im Ausgebrochenen) enthalten, so vermischt man dieselben mit der doppelten Menge starkem Weingeist, colirt das Gemenge durch reine weiße Leinwand, preßt es aus, vermischt die Flüssigkeit mit Kochsalzlösung und prüft den etwa entstehenden Niederschlag wie angegeben; ist hingegen durch Kochsalz kein Niederschlag hervorgerufen oder in demselben bei weiterer Prüfung kein Silber aufgefunden worden, so muß man das beim Pressen Zurückgebliebene einer weiteren Untersuchung unterwerfen; es wird zu diesem Zweck mit seinem gleichen Gewicht krystallisirtem kohlen-saurem Natron vermischt, unter fortwährendem Umrühren eingetrocknet, der Rückstand in einem Porcellantiegel bis zum Glühen erhitzt, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr von Silberlösung verändert wird, das hierin Unlösliche mit Salpetersäure digerirt, die Lösung mit Aepnammoniak im Ueberschuß vermischt und die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, der sich etwa bildende Niederschlag aber vor dem Löthrohr auf die oben angegebene Weise untersucht.

Argentum ammoniato-nitricum, Nitras argenticus ammoniacalis, Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, wird erhalten, wenn man die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes so lange mit Ammoniakflüssigkeit vermischt, bis der anfangs entstehende Niederschlag vollständig wieder verschwunden ist; beim Erkalten oder Abdampfen erhält man in Wasser sehr lösliche Krystalle, welche nach Mitscherlich dem Jüng. aus 1 Aequiv. Silberoxyd, 1 Aequiv. Salpetersäure und 2 Aequiv. Ammoniak ($2\text{H}_3\text{N}$) bestehen. Die Lösung dient in der pharmaceutischen Praxis als Reagens auf arsenige Säure und als Bestimmungsmittel für die Menge von Blausäure im Bittermandel-, Kirschchlorbeer- und Kirschwasser, in wässriger Blausäure und für die Menge von Schwefelwasserstoff in den Schwefelwässern.

Argentum sulphuricum.

Argentum vitriolatum, Sulphas argenticus s. Oxydi Argenti, Vitriolum Argenti, Luna vitriolata: Silberoxydsulphat, schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol. Pharm. Hass. und boruss.

Dieses nur als Reagens von den genannten Pharmakopöen aufgenommene Salz wird entweder — wie nach der Pharm. Hass. — durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt, indem man salpetersaures Silberoxyd, in 4 Th. Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Natron in 3 Th. Wasser so lange vermischt, als noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht $(\text{AgO} + \text{NO}_3) + (\text{NaO} + \text{SO}_3) = (\text{AgO} + \text{SO}_3) + (\text{NaO} + \text{NO}_3)$, der einige Male mit einer geringen Menge kaltem Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet wird, oder durch einfache Verwandtschaft, indem — wie nach der Pharm. boruss. — die Lösung des salpetersauren Silberoxydes durch Schwefelsäure gefällt wird $(\text{AgO} + \text{NO}_3) + (\text{SO}_3 + x\text{HO}) = (\text{AgO} + \text{SO}_3) + (\text{NO}_3 + x\text{HO})$, oder durch Lösen von metallischem Silber in kochender concentrirter Schwefelsäure, oder durch Auflösen des Drydes in verdünnter Schwefelsäure. — Das schwefelsaure Silberoxyd krystallisirt in weißen, glänzenden Nadeln oder stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar, hat einen sehr scharfen und

zusammenziehenden Metallgeschmack, wird am Lichte schwarz, schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten durchsichtig bleibt, löst sich in 100 Th. kaltem und in 88 Th. kochendem Wasser und ist nach der Formel $\text{AgO} + \text{SO}_3$ zusammengesetzt. Es wird als Reagens auf Salzsäure und Chloride nur dann angewendet, wenn in der Flüssigkeit auch Schwefelsäure oder deren Salze vorhanden sind, und dient in der Glasmalerei zur Darstellung solcher Gegenstände, welche durchsichtig gelb und auf der Oberfläche irisirend erscheinen sollen.

Argentum phosphoricum, Phosphorsaures Silberoxyd = $3\text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5$, ein gelbes, in Wasser und Essigsäure unlösliches Pulver von 7,321 spec. Gewicht, löst sich in Phosphorsäure und krystallisirt daraus beim Verdampfen theils als basisches gelbes, theils als saures Salz in weißen, kleinen Krystallen, wird am Lichte schwarz und beim Erhitzen vorübergehend braun. Pyrophosphorsaures Silberoxyd = $2\text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5$, ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver von 5,306 spec. Gewicht, ist leichter schmelzbar, wird am Licht röthlich, beim Erhitzen aber ebenfalls vorübergehend braun. Metaphosphorsaures Silberoxyd = $\text{AgO} + \text{P}_2\text{O}_5$, ein weißer, käsigter Niederschlag. Diese drei Verbindungen entstehen durch Zersetzung eines löslichen Silberosalzes mit den löslichen Salzen der drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure.

Argentum carbonicum, Carbonas argenticus s. Oxydi Argenti, Silberoxydcarbonat, Kohlensaures Silberoxyd, durch Zersetzung eines löslichen Silberosalzes mit einfach oder (besser) doppelt kohlensaurem Alkali als gelber Niederschlag darzustellen, kann zur Bereitung anderer Silberoxydsalze verwendet werden.

Argentum arsenicosum und arsenicum, Arsenigsaures und arsensaures Silberoxyd, sind zwar nicht officinell, aber in der analytischen Chemie von Interesse, da sie Erkennungsmittel für arsenige Säure und Arsensäure sind; ersteres ist ein gelber, letzteres ein braunrother Niederschlag, welche beide in Ammoniak und Essigsäure löslich sind.

Argentum aceticum, Acetas argenticus s. Oxydi Argenti, Silberoxydacetat, essigsaures Silberoxyd.

Man erhält das essigsaure Silberoxyd entweder durch Lösen des reinen oder kohlensauren Silberoxydes in kochender verdünnter Essigsäure, oder durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem eine concentrirte Auflösung des salpetersauren Silberoxydes mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali oder Natron vermischt, der hierbei entstehende Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisation aus heißem Wasser gereinigt wird. Das essigsaure Silberoxyd krystallisirt in leichten, perlmutterglänzenden, biegsamen Nadeln, hat einen scharfen metallischen Geschmack, löst sich in 100 Th. kaltem, leichter in heißem Wasser, giebt beim Erhitzen fast reine concentrirte Essigsäure aus und hinterläßt das Silber in Form der Krystalle, wird nur von verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Essigsäure nach und nach zersetzt, während concentrirte Salpetersäure sich wirkungslos zeigt, und ist nach der Formel $\text{AgO} + \bar{\text{A}}$ zusammengesetzt. Es wird nur als Reagens auf Salzsäure oder Chloride besonders bei der Prüfung der Essigsäure und deren Salze benutzt.