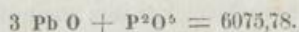


## PLUMBUM OXYDATO-PHOSPHORICUM.



*Synonyme.* Plumbum phosphoricum, Phosphas plumbicus. *Phosphate de Plomb, Plomb phosphaté.* Phosphorsaures Bleioxyd.

§ 527. *Bereitung und Eigenschaften.* Man löst weiss gebrannte Knochen in mässig verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung auf, d. h. soviel als diese davon aufzunehmen vermag, filtrirt die Auflösung und giesst dieselbe in eine verdünnte Lösung von Bleizucker, oder man löst  $4\frac{1}{2}$  krystallisirtes phosphorsaures Natron in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers auf und giesst dazu eine Auflösung von  $3\frac{1}{2}$  Th. Bleizucker oder 3 Th. salpetersauren Bleis.

Der weisse Niederschlag, welcher in 100 Theilen 82,42 Bleioxyd und 17,58 Phosphorsäure enthält, wird gesammelt, ausgesüsst und getrocknet. Es ist in verdünnter Salpetersäure ziemlich leicht löslich, wenig löslich aber in Essigsäure, vollkommen löslich in Aetzkallilauge. Das phosphorsaure Bleioxyd ist als solches an seinem eigenthümlichen Verhalten vor dem Löthrohre erkenntlich. Es wird nämlich beim Erhitzen auf der Kohle auch in der inneren Flamme nicht oder doch nur mit grösster Schwierigkeit reducirt und ist zweitens dadurch ausgezeichnet, dass die in der Oxydationsflamme farblose, durchsichtige Perle beim Erkalten durch Krystallisation unklar wird und zu einem polyëdrischen Korn erstarrt.

## SALICINUM.

*Synonyme.* Salicina, Salicinium. *Salicine.* Salicin, Weidenbitter.

§ 528. *Vorkommen und Bereitung.* Das Salicin ist ein in der Rinde mehrerer Weiden- und Pappelarten, besonders von *Salix Helix* und *Populus tremula*, enthaltener krystallisirbarer, organischer Stoff, welcher an und für sich weder alkalisch noch sauer reagirt, keinen Stickstoff enthält, und sich daher wesentlich von den organischen Alkalien unterscheidet. Behufs der Gewinnung wird die zerschnittene Rinde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden concentrirt und heiss mit zerriebener Bleiglätte behandelt, bis sie fast ungefärbt erscheinen, sodann filtrirt. Das Filtrat wird, Behufs der Entfernung des zurückgebliebenen Bleioxyds, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, sodann mit Schwefelbaryum ausgefällt, vom Schwefelblei getrennt, und endlich zur Krystallisation verdunstet.

Eine andere Bereitungsweise ist folgende: Die Weidenrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung soweit verdunstet, bis das Gewicht derselben dem Gewicht der in Arbeit genommenen Rinde entspricht, und darauf dünne Kalkmilch zugesetzt, so lange, als dadurch noch eine Entfärbung bewirkt wird. Das Filtrat wird bis zur Syrupsdicke concentrirt, der Syrup mit der 3—4fachen Menge höchst rectificirtem Weingeist versetzt, um die Schleimtheile niederzuschlagen, abermals filtrirt, der Weingeist hierauf abdestillirt und der Rückstand an einem kalten Orte zur Krystallisation hingestellt.

§ 529. *Eigenschaften.* Das Salicin bildet kleine, weisse, spissige, perlmutterglänzende Krystalle, ist geruchlos, von sehr bitterm, weidenrindeähnlichem Geschmack, löst sich in 14 kaltem Wasser, in noch weniger Weingeist, nicht in Aether auf, besteht in 100 Theilen aus 55,49 Kohlenstoff, 6,38 Wasserstoff und 38,13 Sauerstoff. Verdünnte Mineralsäuren verwandeln es, beim Erwärmen damit, in ein unlösliches weisses Pulver (Salicetin); concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung mit schön carmoisinrother Farbe. Diese letztere Reaction ist so ausgezeichnet, dass sie noch mit einer wässerigen Salicinlösung stattfindet, welche  $\frac{1}{500}$  Salicin enthält, daher auch als ein Mittel benutzt werden kann, um ohne weitläufige Versuche zu bestimmen, ob eine Weiden- oder Pappelrinde Salicin enthält oder nicht. Man kocht zu diesem Behufe  $\frac{1}{2}$  Loth der frischen Rinde mit Wasser aus, fällt das Decoct mit Bleiessig, dann mit Schwefelwasserstoff oder kohlen-saurem Ammoniak, filtrirt jedesmal, und prüft das letzte Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure \*).

\*) Eine in Bezug auf die daraus hervorgehenden Producte noch weit merkwürdigere Entmischung erleidet das Salicin, wenn es gleichzeitig mit verdünnter Schwefelsäure und einem sauerstoffreichen Körper (am besten 1 Salicin, 1 zweifach-chromsaures Kali, 2 $\frac{1}{2}$  concentrirte Schwefelsäure und 20 Wasser) der Destillation unterworfen wird. Es wird Ameisensäure, Kohlensäure und eine eigenthümliche Säure entwickelt, welche letztere sich aus der wässerigen Flüssigkeit in Gestalt eines schweren Oels absetzt; durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird sie gereinigt. — Diese Substanz, ausserdem noch dadurch merkwürdig, dass sie einen Bestandtheil des durch Destillation der Blüten von Spiraea Ulmaria mit Wasser gewonnenen ätherischen Oeles ausmacht, hat durch ihre eigenthümliche Zusammensetzung und durch die interessanten Producte, zu deren Entstehung sie Anlass giebt, die Aufmerksamkeit mehrerer ausgezeichneten Chemiker auf sich gezogen, und ist dadurch der Gegenstand vielseitiger Untersuchungen geworden, deren Resultate verschiedene theoretische Ansichten über ihre chemische Constitution hervorgerufen, und in Folge dessen auch verschiedene theoretische Benennungen für dieselbe veranlasst haben. Die Zusammensetzung der reinen Substanz entspricht nämlich nach den übereinstimmenden Versuchen von *Dumas*, *Piva* und *Ettling* genau den stöchiometrischen Verhältnissen  $C^{12}H^{12}O^4$  welche genau die Zusammensetzung der krystallisirten Benzoesäure ( $C^{12}H^{10}O^2 + H^2O$ ) darstellen. Mit Metalloxyden zusammengebracht, entstehen unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die Formel  $MO + C^{12}H^{10}O^3$  ausgedrückt wird, also genau dieselbe ist, wie die der Benzoesäuren Salze, doch ist die Verschiedenheit in den Eigenschaften beider Klassen von Verbindungen so gross, dass sie mit einander nicht verwechselt werden können. Mit Aetzkali in Ueberschuss erhitzt, wird Wasserstoffgas entwickelt, und es bildet sich eine neue Säure, welche in wasserleerem Zustande nach der Formel  $C^{12}H^{10}O^3$  zusammengesetzt ist; dies stimmt genau mit dem Verhalten des ätherischen Bittermandelöls (Benzoylwasserstoffs) überein. Der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, wird auf Kosten eines Theils des Wasserstoffs Chlorwasserstoff erzeugt, und für den weggegangenen Wasserstoff Chlor assimilirt, wodurch eine Verbindung, entsprechend der Formel  $C^{12}H^{10}O^3Cl^2$ , entsteht. — Auf diese Thatsachen gestützt, reiht nun *Dumas* die in Rede stehende obige Säure dem Benzoylwasserstoff an, und bezeichnet sie als Salicylwasserstoffsäure (Spirylwasserstoffsäure) =  $C^{12}H^{10}O^3 + H^2$ , deren Wasserstoff im zweiten Gliede sich ersetzen lässt durch Sauerstoff, Chlor u. s. w., wodurch eine der Benzoesäure entsprechende Salicylsäure =  $C^{12}H^{10}O^4 + O$  und ein dem Chlorbenzoyl entsprechendes Chlorsalicyl =  $C^{12}H^{10}O^3 + Cl^2$  erzeugt werden. Das Chlorsalicyl zeigt indess ein mit dieser Ansicht nicht übereinstimmendes, von dem des Chlorbenzoyls sehr abweichendes Verhalten. Während nämlich letzteres in Gegenwart von Alkalien sich in benzoylsaures Alkali und Chlormetall zerlegt, ver-

§ 530. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Salicin leicht an den eben beschriebenen Eigenschaften; seine Reinheit ergibt sich aus der vollkommenen Auflöslichkeit in Wasser und absolutem Alkohol und dem vollständigen Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

*Phloridzin.* Dem Salicin rücksichtlich der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens sehr nahe verwandt ist das von *de Konink* in den frischen Wurzelrinden der Aepfel-, Birnen-, Kirschen- und Pflumenbäumen entdeckte Phloridzin (von *φλόϊς* Rinde, und *ρίζα* Wurzel), welches daraus durch Behandlung mit starkem Weingeist ausgezogen und nach Abdestillation des Weingeistes krystallisirt erhalten wird. Es verhält sich gegen Säuren genau wie Salicin, zeigt aber gegen kaltes Wasser ein merkwürdig abweichendes Verhalten. Während es nämlich von siedendem Wasser, eben so wie Salicin, in jeder Menge aufgelöst wird, bedarf es von kaltem über 1000 Th. zur Auflösung. Diese besitzt einen bitteren, schwach zusammenziehenden Geschmack. Aus der heiss bereiteten Auflösung scheidet es sich in farblosen, vierseitigen, seidenglänzenden feinen Nadeln aus. — Man hat es gegen intermittirende Fieber empfohlen, und mit Erfolg angewandt.

## S A P O.

*Synonyme. Sapon. Seife.*

§ 531. *Seifenbildungsprocess und dessen Producte.*

a. Mit dem Namen Seife bezeichnet man im Allgemeinen eine aus der Einwirkung kräftiger Sauerstoffbasen auf fette Oele, sowohl flüssige als starre, hervorgegangene salzartige Verbindung. Die fetten Oele selbst sind allgemeine Erzeugnisse des vegetabilischen und thierischen Organismus, welche mit wenigen Ausnahmen nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile enthalten, zwar an und für sich neutral sind, d. h. weder saure noch basische Eigenschaften besitzen, sich aber unter dem Einflusse basischer Metalloxyde, besonders der alkalischen, entmischen in einen an und für sich indifferenten und einen sauren Körper, welcher letztere mit der angewandten Basis verbunden bleibt und die Seife constituirt. Dieser saure Körper kann isolirt dargestellt werden, indem man die gebildete Seife mit einer kräftigen Säure, am besten Salzsäure, behandelt, welche sich der Basis bemächtigt und den sauren Körper abscheidet; derselbe besitzt zwar im isolirten Zustande noch viele von den den fetten Körper im Allgemeinen eigenthümlichen Eigenschaften, so die Nichtmischbarkeit mit Wasser und das Hervorbringen von sogenannten Fettflecken auf Papier

bindet sich das Chlorsalicyl ohne Veränderung mit diesen Körpern, und wird auch aus diesen Verbindungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Dasselbe gilt auch von der Brom- und Jodverbindung. Nach einer andern Betrachtungsweise ist die ölige Säure eine hydratische Sauerstoffsäure  $= C^{14}H^{10}O^3 + H^2O$  und führt als solche den Namen salicylige Säure; mit einem kaustischen Alkali in Ueberschuss behandelt, wird sie unter Mitwirkung des Wassers und Entwicklung von Wasserstoffgas in eine oxydirtere Säure, Salicylsäure  $= C^{14}H^{10}O^5$ , verwandelt, ganz in ähnlicher Weise, wie es unter den anorganischen Säuren mit der unterphosphorigen Säure der Fall ist. Die Chlor-, Brom- und Jodverbindung ist dann Salicylsäure, worin 1 Aequivalent Sauerstoff vertreten wird durch 1 Aequivalent Chlor, Brom oder Jod.

und leinenen Stoffen; unterscheidet sich aber doch anderseits durch eine in seinem chemischen Verhalten sehr deutlich ausgesprochene saure Beschaffenheit von den indifferenten Fettsubstanzen, aus deren Entmischung er hervorgegangen ist. Er ist in Aether und Weingeist vollkommen löslich, röthet Lakmuspapier und treibt aus den kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus, indem er sich mit der Basis unmittelbar zu Seife vereinigt, was mit den natürlichen Oelen nicht der Fall ist.

*b. Fette Säuren.* Dieser saure Körper ist zwar nicht so viel-artig, als die der Verseifung fähigen Fettsubstanzen, bildet aber doch im Ganzen eine an Arten ziemlich zahlreiche Gattung von organischen Säuren, welche untereinander sowohl in der procentischen Zusammen-setzung, als auch in den physischen und chemischen Eigenschaften wesentlich abweichen. Man bezeichnet sie im Allgemeinen mit dem Namen fette Säuren, weil sie in der That, wie schon erwähnt, das äussere Ansehen und das Verhalten fetter Substanzen im Allgemeinen besitzen, und theilt sie ein in fixe und flüchtige. Die ersteren sind solche, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunsten, daher auf Papier nicht verschwindende Fettflecke verursachen, und keinen oder nur wenig Geruch besitzen. Die flüchtigen fetten Säuren verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, machen auf Papier verschwindende Fett-flecke und besitzen einen starken, meistens unangenehmen Geruch, welcher sich auch aus den natürlichen Fetten entwickelt, wenn diese längere Zeit in nicht vollkommen wasser- und luftfreiem Zustande auf-bewahrt werden. Man nennt dies das Ranzigwerden; es beruht dasselbe auf einer unter den genannten Einflüssen langsam vor sich gehenden Entmischung, in deren Folge die eine oder die andere fette Säure frei wird, und kann dadurch verbessert werden, dass man die riechend gewordene Fettsubstanz mit Wasser und gebrannter Magnesia behandelt. Die fixen fetten Säuren gehören zu den allgemeineren und häufigern sauren Verseifungsprodukten, und unter diesen besonders die Oel-, Margarin- und Talgsäure, welche bei der Verseifung fast aller vegeta-bilischer und thierischer Fettsubstanzen auftreten. Die flüchtigen fetten Säuren sind im Allgemeinen mehr oder weniger auf einzelne Fettarten eingeschränkt; es gehören unter andern dahin die Butter-, Capron- und Caprinsäure, welche nebst Oel- und Margarinsäure beim Verseifen der Butter erzeugt werden; dann die Hircinsäure, welche nebst Oel-, Margarin- und Talgsäure beim Verseifen des Bocktalgs auftritt; ferner die Delphinsäure, ein mehr allgemeines saures Verseifungsprodukt meh-rerer Thranarten, welches merkwürdiger Weise auch in den Früchten von Viburnum Opulus sich vorfindet. Was die Zusammensetzung der fetten Säuren anlangt, so sind ihre Bestandtheile dieselben, wie die der fetten Körper, denen sie ihre Entstehung verdanken, nämlich Kohlen-stoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur in abweichenden relativen Ver-hältnissen. Ihr MG. ist aber meistens sehr gross, indem das darin mit Sauerstoff verbundene Kohlenwasserstoffradical gewöhnlich eine viel bedeutendere Anzahl von Atomen der einzelnen Elemente einschliesst, als es bei den übrigen organischen Säuren der Fall zu sein pflegt.

*c. Glycerin.* Wie schon erwähnt, so entsteht bei der Verseifung

der Fettsubstanzen durch Einwirkung basischer Metalloxyde ausser dem sauren Körper noch ein anderer, welcher an und für sich weder sauer noch basisch ist. Dieser Körper ist in Wasser löslich und findet sich in der wässerigen, das überschüssige angewandte Alkali enthaltenden Flüssigkeitsschicht, worauf die in einer alkalischen Flüssigkeit unlösliche Seife aufschwimmt. Man sättigt diese alkalische Unterlage so genau wie möglich mit Schwefelsäure; dampft so weit ab, bis sich Salz absetzen anfängt, und vermischt sie dann mit starkem Weingeist. Dieser schlägt schwefelsaures Kali oder Natron nieder und lässt nun nach dem Filtriren durch Thierkohle und Abdampfen jenen Körper in Gestalt eines farb- und geruchlosen Syrups zurück. Wegen seines süßen Geschmackes hat man ihn Glycerin (Oelsüss, Oelzucker) genannt. Von welcher Art auch die fetten Säuren sein mögen, welche bei der Verseifung der angewandten Fettsubstanz entstehen, das Glycerin bleibt immer dasselbe. Nur zwei Fette machen eine Ausnahme, Wallrath und Wachs, die beide als zweites Produkt der Verseifung kein Glycerin, sondern zwei anderweitige, fettartige, jedoch nicht weiter verseifbare Körper, Aethyl und Cerain, liefern. Das Glycerin ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar, wird durch Salpetersäure nur sehr schwierig in Kleesäure verwandelt und geht unter den dazu günstigen Umständen nicht in die Weingährung über. Es besitzt im concentrirtesten Zustand ein spec. Gew. = 1,27, besteht dann in 100 Theilen aus 39,60 Kohlenstoff, 8,61 Wasserstoff und 51,79 Sauerstoff, und erleidet unter dem Einflusse der Schwefelsäure eine ähnliche Umwandlung wie der Weingeist (§ 453), wie aus den neuesten, diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen von *Pelouze* hervorgeht. Dieser Chemiker fand nämlich, dass das Glycerin sich nach Art mehrerer organischen Substanzen, unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen, mit der Schwefelsäure zu einem sauren Salze verbindet, dessen freie Säure durch eine Base neutralisirt werden könne, ohne dass sich Glycerin wieder abscheide, und unter Bildung eines Doppelsalzes, worin die eine Hälfte der Säure mit Glycerin, oder vielmehr mit dem aus dem Glycerin entstandenen basischen Körper (Glycerioxyd), die andere mit der angewandten fixen Basis verbunden ist. Die saure Verbindung nennt *Pelouze* Glycerylschwefelsäure, die neutralen aber glycerylschwefelsaure Salze. Derselbe fand die glycerylschwefelsaure Kalkerde aus 1 MG. Kalkerde, 2 MG. Schwefelsäure und einem Körper, welcher aus 6 At. Kohlenstoff, 14 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff besteht =  $\text{CaOSO}^3 + \text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5\text{SO}^2$ , zusammengesetzt, woraus folgt, dass die Zusammensetzung der Glycerylschwefelsäure =  $\text{H}^2\text{OSO}^3 + \text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5\text{SO}^2$ , die des Glyceryls =  $\text{C}^6\text{H}^{14}$ , die des Glycerioxyds =  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5$ , endlich die des Glycerioxydhydrats oder Glycerins \*) =  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$  sein müsse.

\*) Glycerioxydhydrat und Glycerin stehen in ähnlichen Beziehungen zu einander wie Aethyloxydhydrat und Alkohol; das Glycerioxyd ist aber bis jetzt weder in basischer noch in neutraler (dem Aether entsprechender) Form isolirt worden. Das Glyceryl selbst könnte auch möglicherweise, dem Benzoyl ähnlich, ein dreifach zusammengesetztes Radical sein, und im Glycerioxyd nur ein Theil des

d. *Aethal*. Das Aethal oder die nicht weiter verseifbare wallrath-ähnliche Substanz, welche beim Verseifen des reinen Wallraths (Cetin) anstatt des Glycerins auftritt, entspricht in seiner Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen  $C^{32}H^{68}O^2$ , verhält sich gegen Schwefelsäure dem Glycerin ähnlich und bildet damit unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen einen der Glycerylschwefelsäure analogen Körper, nämlich  $H^2OSO^3 + C^{32}H^{66}OSO^3$ , worin das Wasser des ersten Gliedes durch eine fixe Basis ersetzt werden kann. Bei einem Versuche, durch Destillation des Aethals mit glasiger Phosphorsäure demselben das angebliche Hydratwasser zu entziehen, verlor es allen Sauerstoff gleichzeitig mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff und man erhielt eine ölartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung den Verhältnissen  $CH^2$  entsprach, aber in 1 Vol. 8 Vol. Kohlenstoff und 16 Vol. Wasserstoff enthielt, deren Atom folglich  $= C^8H^{16}$  war. Man hat diesen Körper Cetene genannt. Dem dem Glyceryl entsprechenden, mit Sauerstoff und dann mit Schwefelsäure verbundenen Radical hat man den Namen Cetyl gegeben. Die Fettsäure, welche bei der Verseifung des Cetins gleichzeitig mit dem Aethal entsteht, wird Cetylsäure ( $C^{32}H^{62}O^3$ ) genannt. Sie wird nämlich ebenfalls gebildet bei der Zersetzung des Aethals durch Kalihydrat und wurde auch zuerst unter diesen Verhältnissen entdeckt, daher der Name, denn eigentlich müsste sie wohl Cetinsäure heißen. In der That hat auch *Smith* nachgewiesen, dass Cetin (reiner Wallrath) bei der Einwirkung von gepulvertem Kalihydrat bei einer Temperatur von  $100-110^{\circ}$  rein in diese sogenannte Cetylsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Cetyloxyd, welcher das Hydratwasser des Kalihydrats assimilirend als Aethal überdestillirt, zerfällt.

§ 532. *Verschiedene Arten von Seifen*. Die Seifen sind in Bezug auf Auflöslichkeit in Wasser und Consistenz verschieden, je nach der Art der Base und der Fettsubstanz, aus deren wechselseitigen Einwirkung sie hervorgegangen sind. Die eigentlichen Alkalien (Kali, Natron) liefern in Wasser lösliche Seifen, die erdigen Alkalien, Erden und Metalloxyde liefern in Wasser unlösliche Seifen, daher entsehen auch seifige Niederschläge, wenn eine Seifenauflösung zur Lösung eines Erd- und Metallsalzes zugesetzt wird.

Die Seifen mit alkalischer Basis sind entweder harte an der Luft austrocknende Seifen oder sogenannte Schmierseifen. Die ersteren sind solche, die vorherrschend Natron als Basis enthalten, und aus Talg, Fett, Wachs, Baumöl und anderen an der Luft nicht austrocknenden Pflanzenölen verfertigt werden, letztere dagegen enthalten Kali und werden aus Fischthran und aus trocknenden Pflanzenölen gewonnen. Die Kaliseifen sind überhaupt in Wasser weit leichter löslich, als die Natronseifen. Die Seifen mit vorherrschendem ölsauren Kali, also welche durch Verseifung von elainreichen Pflanzenölen, z. B. Baumöl, Mandelöl, gewonnen sind, geben mit Weingeist eine auch in der Kälte flüssigbleibende Auflösung (Seifenspiritus), die Seifen dagegen, worin talg-

Sauerstoffes als basicirendes Princip fungiren, so dass die Zusammensetzung des erstern vielleicht den Verhältnissen  $C^8H^{14}O^2 + O$  entsprechen dürfte.

saures Alkali vorherrscht, geben eine Auflösung, welche in der Kälte gelatinirt und die Hauptmasse des sogenannten *Opodeldocs* bildet. —

Officinelle seifige Verbindungen sind:

a. *Sapo medicatus*. Die zur innern arzneilichen Anwendung bestimmte Seife ist Oel-Natronseife, welche mit Anwendung von bestem Baumöl und Aetznatronlauge bereitet werden soll. Gewöhnlich schreiben die Pharmacopöen vor, 1 Theil Aetznatronlauge von 1,33 — 1,34 spec. Gew. mit der doppelten Menge des Oels durch anhaltendes Rühren in mässiger Wärme zu einer homogenen Masse zu vermischen, diese dann in Formen auszugießen und so allmählig erhärten zu lassen. Nach diesem Verfahren bleibt das gebildete Glycerin der Seife beigemischt und erschwert sehr die vollkommene Austrocknung Behufs der Verwandlung in Pulver. Ausserdem reagirt solche Seife auch immer alkalisch und färbt Calomel grau. Diesem Uebelstande kann man nicht gut dadurch abhelfen, dass man die Quantität der Lauge vermindert, weil dann, was noch unangenehmer ist, leicht unverseiftes Oel in der Seife bleibt, welches bald ranzig wird und die Seife gelb färbt. Wird die überschüssiges Alkali enthaltende Seife in parallelepipedische Stücke zerschnitten, an einem vor Staub gesicherten Orte dem Zutritte der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das freie Alkali allmählig in kohlensaures, wittert als solches aus und kann abgeschabt werden. Besser ist es aber jedenfalls, die erhärtete Seife von Neuem in dem halben Gewichte Wasser zu lösen und dazu ebensoviel, als man Wasser angewandt hat, von einer gesättigten Kochsalzauflösung zuzumischen. Hierdurch wird bewirkt, dass die Seife, welche in einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit von gewisser Concentration nicht gelöst bleiben kann, sich von der Flüssigkeit trennt und auf deren Oberfläche erhebt. Man lässt die Mischung noch eine kurze Zeit kochen, sodann erkalten, hebt die erstarrte Seife von der abgelagerten Flüssigkeit, worin das in der Seife vorhanden gewesene freie Alkali, das Glycerin und das Kochsalz enthalten sind, ab, befreit sie durch Abspülen mit reinem Wasser von der anhängenden Mutterlauge und schneidet sie in Stücken.

Es ist übrigens gut, eine etwas minder concentrirte Lauge, etwa von einem spec. Gew. = 1,30, anzuwenden, aber natürlicher Weise in einem etwas grösseren Verhältniss (auf 20 Theile Oel 13 Theile solcher Lauge) und die Verseifung durch Erwärmung im Wasserbade zu unterstützen, indem bei zu langsamer Einwirkung das Natron zum Theil wieder Kohlensäure anzieht. Will man noch schwächere Laugen benutzen, so ist es nothwendig, nach geschehener Verseifung die Abscheidung der Seife durch allmählichen Zusatz von Kochsalz in Substanz zu bewirken.

Folgende von *Mohr* (*Pharmacop. universalis* pag. 727) berechnete Tabelle giebt an, wieviel zur Verseifung von 20 Unzen Baumöl Aetznatronlauge von dem neben bemerkten spec. Gewichte erfordert wird.

| Specif. Gewicht. | Unzen. | Drachmen. |
|------------------|--------|-----------|
| 1,47             | —      | 7 3       |
| 1,44             | —      | 8 3       |
| 1,40             | —      | 8 5       |
| 1,36             | —      | 9 5       |

| Spec. Gewicht. |   | Unzen. | Drachmen. |
|----------------|---|--------|-----------|
| 1,34-1,35      | — | 10     | —         |
| 1,32           | — | 10     | 7½        |
| 1,29           | — | 13     | 1½        |
| 1,23           | — | 15     | 5         |
| 1,18           | — | 19     | 2         |
| 1,12           | — | 27     | 6         |

Eine gut medicinische Seife ist fest, weiss, schlüpfrig im Anfühlen, fast geruchlos, von mildem Geschmack und enthält durchschnittlich 20 Proc. Wasser. Sie ist in reinem Wasser und Weingeist leicht löslich; die Auflösung wird durch alle Säuren und sauren Salze, so wie durch alle Salze, welche eine alkalische Erde oder ein Schwermetall zur Basis haben, zerlegt. Weder die geistige noch die wässrige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung erleiden.

Die sogenannte spanische oder venetianische Seife (*Sapo hispanicus* s. *alicantinus* s. *venetus*) unterscheidet sich von der medicinischen Seife nur durch die mindere Reinheit des angewandten Oels. Nicht selten ist diese Seife auch durch geringe Spuren von Kupfer, von den Gefässen herrührend, verunreinigt, zuweilen kommen darin wohl auch erhebliche Mengen von Kieselerde und Thonerdehydrat, auch Leim als Verfälschungsmittel vor, wodurch das Gewicht der Seife nicht allein betrügerischer Weise vermehrt, sondern dieselbe auch befähigt wird, eine viel grössere Menge Wasser zu binden, als es sonst der Fall ist. Diese Verfälschungen bleiben beim Erwärmen der feingeschabten Seife mit der 4fachen Menge höchst rectificirtem Weingeist zurück.

b. *Sapo plumbosus*. Die schon seit alter Zeit bekannten Bleipflaster (*Emplastrum Lythargyri et Cerussae*), welche man durch Kochen von fettem Oel mit Bleiglätte oder Bleiweiss erhält, sind nichts anderes als Bleiseifen, d. h. Verbindungen von Bleioxyd mit den unter der Einwirkung dieser Base aus dem neutralen Oele entstandenen fetten Säuren (Oel- und Margarinsäure) mit vorwaltender Basis, also Gemenge von basisch-ölsaurem und basisch-margarinsaurem Bleioxyd. Wird zur Verseifung das Oel ganz oder theilweise durch Fett ersetzt, so enthält das Pflaster auch talgsaures Bleioxyd, wodurch es mehr oder weniger an Zähigkeit verliert und, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, kurz wird.

*Bleiglättepflaster*. 9 Theile Baumöl werden in einem geräumigen kupfernen Kessel so weit erhitzt, bis beim Eintröpfeln von etwas Wasser ein starkes knisterndes Geräusch entsteht, darauf werden unter stetem Umrühren nach und nach 5 Theile fein gepulverte Bleiglätte zugefügt und nun unter beständigem Eintröpfeln von kochendem Wasser und fortwährendem Umrühren die Erwärmung bei gelindem Feuer fortgesetzt. Die Operation muss so geleitet werden, dass das Zutropfen des Wassers stets von dem erwähnten Geräusch begleitet ist, hört dieses auf, so ist die Temperatur zu niedrig und es wird eine zu lange Zeit erfordert, um zum Ziele zu gelangen. Indess darf auch die Erhitzung nicht zu hoch gesteigert werden, indem dieses leicht eine Bräunung des Pflasters nach sich ziehen könnte. Durch Zusatz von etwas Mennige kann ein solcher Uebelstand verbessert werden. Bei



gut geleiteter Operation sind zur Verseifung von 30—40 Pfund Oel höchstens 2 Stunden erforderlich. Dass die Arbeit beendet ist, ersieht man theils daraus, dass die Masse weiss erscheint und beim Umrühren grosse Blasen wirft, theils dass eine in kaltes Wasser getropfelte Probe sich zwischen den Fingern kneten lässt, ohne daran zu kleben.— Man kann das Bleipflaster auch ohne Anwendung von Wasser durch vorsichtiges Erhitzen des Oels bereiten, indem man gerade, wenn das Oel zu kochen anfangen will ( $315^{\circ}$ ), das Oxyd in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren zusetzt. Diese Operation erfordert aber viele Vorsicht, wenn das Pflaster nicht verbrennen soll. Hierbei wird das Glycerin wegen Mangel an Wasser, ohne welches es in isolirter Form nicht bestehen kann, zersetzt und Essigsäure erzeugt.

*Bleiweisspflaster.* Man nimmt auf 9 Theile Oel 16 Theile reines Bleiweiss und verfährt im Uebrigen in ähnlicher Weise. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass wegen des starken Schäumens durch die entweichende Kohlensäure die Anwendung eines sehr geräumigen Kessels nothwendig ist, ferner dass anstatt des gewöhnlichen säurefreies Bleioxyd enthaltenden Bleiweisses, das neutrale kohlen-saure Bleioxyd, wie man es durch Präcipitation eines Bleioxydsalzes mittelst kohlen-sauren Alkali's erhält, nicht angewandt werden kann, weil dieses keine Verseifung bewirkt. Wohl gelingt aber auch unter diesen Verhältnissen die Verseifung, wenn man, wie zuerst *Buchholz* angegeben, die Säurebildung vorher durch Kochen des Oel mit unfähr  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes Bleiglätte einleitet, und dann erst Bleiweiss, wovon man eine entsprechende Menge weniger nehmen kann, zufügt. Das Bleiweisspflaster erscheint wegen einer geringen Menge mechanisch eingemengten kohlen-sauren Bleioxyds weisser als das Bleiglättepflaster.

Man hat in neuerer Zeit auch vorgeschlagen, das Bleipflaster auf nassem Wege zu bereiten durch Zersetzung von drittelessigsauerm Bleioxyd (§ 523) mittelst einer heissen wässrigen Lösung von Olivenölseife. Das also gewonnene Pflaster unterscheidet sich von dem vorhergehenden darin, dass es in der Hitze zu einer durchsichtigen Masse schmilzt und beim langen Aufbewahren eine viel grössere Härte und Sprödigkeit erlangt; jedenfalls kommt der Preis desselben auch viel höher zu stehen.

Sehr vortheilhaft dagegen dürfte es sein, sich anstatt des Baumöls der rohen Oelsäure zu bedienen, welche als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen gewonnen wird und bereits in den Handel kommt. Man nimmt auf 2 Theile Oelsäure 1 Theil Bleioxyd; die Vereinigung geht sehr rasch vor sich.

*c. Sapo ferrosus.* Man löst 5 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in der erforderlichen Menge Wasser auf und rührt die Lösung in eine heisse wässrige Lösung von 6 Theilen trockner Oel-seife, wäscht den entstehenden grünlich weissen Niederschlag aus und schmilzt ihn zusammen, wobei er dunkler und allmählig braun wird.

## SPIRITUS VINI.

*Synonyme.* Alcohol Vini, Vinum adustum forte. Alcohol ou Esprit de Vin. Weingeist, Alcohol.

§ 533. *Bildung.* Der Weingeist ist ein Produkt der weinigen Gährung. Der Ausdruck Gährung hat in wissenschaftlicher Beziehung eine ziemlich vage Bedeutung und stammt wie das sinnverwandte Wort Gas von dem altdutschen Gäsche ab, was so viel bedeutet als Schaum, oder auch was den Schaum verursacht, nämlich Luft (so wie *Fermentum* in ähnlicher Weise von *fervere* gebildet ist); er bezeichnet ursprünglich einen von sichtbarer Luftentwicklung begleiteten, scheinbar freiwilligen Entmischungsprocess organischer Gebilde, doch hat man ihn im engeren Sinne vorzugsweise zur Bezeichnung derjenigen von den derartigen Entmischungsprocessen angewandt, welche die Erzeugung von Weingeist und Essigsäure zum Zwecke haben, und die auch durch die Bezeichnungen weinige oder geistige und saure Gährung unterschieden werden, obgleich streng genommen die Essigsäurebildung von keiner Gasentwicklung begleitet ist.

Der Hauptprocess bei der Weinbereitung, Branntwein- und Bierbrauerei besteht im Wesentlichen in einer Umwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure und zwar nahe zu gleichen Theilen. Wasserleerer Krümelzucker ist nämlich  $= C^{12}H^{24}O^{12}$  und zerfällt im Gährungsprocesse in  $4 CO^2$  und  $2 C^4H^{12}O^2$ , d. h. in 4 MG. Kohlensäure und 2 MG. Alkohol. Die geistige Gährung setzt demnach unbedingt die Anwesenheit von Zucker voraus, und findet nie statt, wo dieser letztere fehlt. Im Saft der Weinbeeren ist diejenige Art des Zuckers enthalten, welche wegen ihres Mangels an Krystallisirbarkeit und ihrer Eigenschaft, aus der wässerigen Lösung in krümeligen Massen sich abzusondern, Krümelzucker (S. 32) genannt worden ist. In den Saamen der Cerealien, welche zur Branntwein- und Bierbereitung angewandt werden, eben so auch in den Kartoffeln ist kein oder doch nur sehr wenig fertig gebildeter Zucker enthalten, aber eine andere Substanz, Stärkemehl oder Amylum, welche fähig ist unter Einwirkung gewisser chemischer Agentien sich in Zucker zu verwandeln; nach geschehener Umwandlung tritt nun die geistige Gährung ein. Derjenige Stoff, welcher im Branntwein- und Biererzeugungsprocesse die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker veranlasst, ist ursprünglich in den Getreidekörnern nicht vorhanden, sondern er wird beim Malzen erzeugt. Das Malzen selbst besteht aber darin, dass man die Saamenkörner in Wasser einweicht, dann das Quellwasser ablässt und die aufgequollenen Körner in niedrigen Haufen aufschüttet und vertheilt, wo sie dann bald unter Wärmeentwicklung zu keimen beginnen; ist das Keimen bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten, so wird es durch Abkühlen und Austrocknen der Körner an der Luft (Luftmalz) oder auf sogenannten Malzdarren (Darrmalz) unterbrochen. Die also behandelten Körner, gewöhnlich wird Gerste angewandt, führen nun den Namen Malz; es hat sich in denselben während des Keimes eben die eigenthümliche Substanz entwickelt, deren Auflösung in Wasser die Eigenschaft besitzt, zwischen 65 und 75° C. die Umwandlung des

Stärkemehls zuerst in Gummi und dann in Zucker zu veranlassen. Durch eine höhere Erwärmung als die bezeichnete wird diese Wirksamkeit zerstört. Man kann diese Substanz, welche man mit dem Namen Diastas (vom griechischen Worte *διαστασις* hergeleitet, in Bezug auf ihr vermuthetes Vermögen, die unlöslichen Hüllen der Stärkekörner zu zersprengen und die darin eingeschlossene Flüssigkeit ausfliessen zu lassen) bezeichnet hat, aus den Malz isoliren, jedoch nicht im vollkommen reinen Zustande, sondern immer noch mit mehreren andern Stoffen vermengt. Doch auch in diesem unreinen Zustande besitzt das Diastas jene stärkeumwandelnde Eigenschaft in solchem Grade, dass eine Lösung, die 1 Theil davon enthält, 2000 Theile Stärke in Gummi\*) und mit Sicherheit 1000 Theile in Zucker umwandelt. Das Diastas ist übrigens nicht der einzige Körper, welcher diese Eigenschaft besitzt; alle Säuren, in einem gewissen Zustande der Verdünnung angewandt, theilen dieselbe in mehr oder minder hohem Grade; doch ist noch bei keinem die Art und Weise der Wirkung ermittelt, und man hat sich bis dahin begnügt, sie als den Erfolg einer eigenthümlichen, unbekanntenen, gewissen Körpern inwohnenden Kraft zu bezeichnen, welche man katalytische Kraft genannt hat und die darin bestehen soll, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, bei gewisser Temperatur schlummernde Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen andern Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisirung hervorgebracht wird. (*Berzelius* Lehrb. VI. S. 19.)

Damit der Zucker die weinige Gährung erleide, reicht es übrigens nicht hin, dass derselbe in einer hinreichenden Menge Wassers aufgelöst sei und die Auflösung einem gewissen Wärmegrad ausgesetzt werde, sondern es ist hierzu noch die Gegenwart eines andern Körpers nothwendig, welcher eben wegen dieser Eigenschaft, die Gährung

\*) Diese gummige Substanz, in welche das Stärkemehl unter dem Einflusse des Diastas übergeht, wird in Frankreich in der Heilkunst häufig angewandt, und hat sich als ein vortreffliches involvirendes Mittel erwiesen. Man hat es Dextrin genannt, von *dexter*, rechts, weil dessen wässrige Lösung in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts zu wenden, während im Gegentheil eine Auflösung des gewöhnlichen Gummis die Polarisationsebene nach links wendet, ähnlich der Auflösung des krystallinischen Krümelzuckers in Wasser. Die Bereitung dieses Dextrins geschieht auf folgende Weise. Man übergiesst in einem irdenen Gefässe 10 Theile grübligh gemahlene Malz mit 400 Theilen Wasser von 60° Temperatur, lässt das Gemisch bei derselben Temperatur einige Stunden digeriren, seihet dann durch ein reines Sieb oder leinenes Seihetuch, giesst die Flüssigkeit in den Topf zurück, lässt von Neuem bis zu 70°, aber nicht darüber, warm werden, und rührt endlich, sobald diese Temperatur erreicht ist, 100 Theile mit kaltem Wasser angerührte Stärke allmählig hinzu. Sobald das Liquidum klar und dünnflüssig geworden, erhitzt man schnell bis zum Sieden, welches man nur eine kurze Zeit unterhält, giesst endlich durch ein dichtes wollenes Tuch, und verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Trockne. — Die trockne Masse erscheint blassgelb, durchscheinend, von muschligem, glänzenden Bruche, schmeckt schleimig und ist geruchlos. — Eine andere Art von Stärkegummi ist das im Handel unter dem Namen *Leiocom* vorkommende Präparat, welches durch Rosten des Stärkemehls in Cylindern bis zur gelbbraunen Farbe bereitet wird, und besonders beim Zeugdruck grosse Anwendung findet.

der Zuckerauflösung zu veranlassen, Gährmittel (Hefe) oder Ferment genannt wird, und dessen Wirkungsweise bis dahin eben so wenig erkannt ist, als die des Diastases bei der Zuckerbildung, des Emulsins bei der Umwandlung des Amygdalin's (§ 140) u. s. w., daher auch der Wirksamkeit der katalytischen Kraft zugeschrieben wird \*). In den zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. in dem Saft der Trauben, Stachelbeeren, Runkelrüben, u. dgl. ist ausser mehreren andern Substanzen, die keinen wesentlichen Einfluss auf den Gährungsprocess ausüben, noch ein eigenthümlicher, stickstoffhaltiger Körper, für welchen Pflanzenleim, Kleber, Gluten, Gliadin, Zymon synonymische Bezeichnungen sind, enthalten, welcher, so lange er noch in der Pflanze eingeschlossen ist, auf den gleichzeitig vorhandenen Zucker nicht einwirkt, nach dem Auspressen des Saftes aber durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes eine eigenthümliche Modification erleidet, in deren Folge er eben jene katalytische Wirksamkeit erlangt. Im Verlauf des Gährungsprocesses selbst bildet sich in der gährenden

\*) Dieses stimmt aber mit der eben gegebenen Erklärung von dem, was unter katalytischer Wirksamkeit zu verstehen sei, in sofern nicht überein, als einerseits die Wirksamkeit des Emulsins, des Diastases, der Hefe eine begrenzte ist, und andererseits diese Körper auch selbst im Verlaufe der durch sie hervorgerufenen Metarmophosen verschwinden, also nicht durch ihre bloße Gegenwart wirken. Liebig äussert sich über den hier in Rede stehenden Gegenstand folgendermassen. Der Process der Gährung ist die Fäulniss eines stickstofffreien Körpers, das heisst eine Metamorphose, in welcher sich die Elemente eines zusammengesetzten Atoms, je nach ihren speciellen Anziehungen zu festeren, innigeren Verbindungen ordnen. Sie wird bewirkt durch alle Körper, deren Elemente sich an und für sich in einem Zustand der Umsetzung befinden. Bei sehr zusammengesetzten stickstoffhaltigen Materien fängt die Fäulniss (Gährung) für sich bei Gegenwart von Wasser und einer erhöhten Temperatur an, und dauert von selbst bis zur Zerstörung des Körpers fort; stickstofffreie hingegen bedürfen der Gegenwart eines in Fäulniss (Gährung) befindlichen stickstoffhaltigen Körpers; der in Zersetzung begriffene Pflanzenleim, der Kleber, das vegetabilische Eiweiss, die man im Allgemeinen mit Ferment bezeichnet, eignen sich hierzu am besten: faulende thierische Stoffe können aber dieselbe Zersetzung hervorbringen. Die Gährung oder Fäulniss findet nur bei zusammengesetzten organischen Atomen einer höhern Ordnung statt. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen alle darauf einwirkenden Agentien zeigt, dass die Kraft, mit welcher ihre Elemente zu der eigenthümlichen Verbindung zusammengehalten sind, sehr schwach ist. Jeder darauf einwirkende Körper veranlasst eine neue Anordnung dieser Elemente: es entstehen neue zusammengesetzte Producte, welche selbst in einer und derselben Zersetzungsweise von einander verschieden sind. Man kann annehmen, dass die Atome dieser zusammengesetzten Körper, zu welchen die Zuckerarten gehören, nur durch das Beharrungsvermögen, durch die Trägheit zusammengehalten sind, dass jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eine neue Ordnung derselben bedingt. Zu diesen Störungen gehört nun der Einfluss, den ein in Zersetzung begriffener Körper auf einen andern ausübt, welcher der nämlichen Zersetzungsweise fähig ist. Das Ferment ist ein faulender Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden. Diese Bewegung theilt sich den Atomen des Zuckers mit, sie hebt das statische Moment in der Anziehung seiner Elemente auf, indem sie aufhören in dem Zustand oder in der Ordnung zu beharren, in welcher sie Zucker bilden, vereinigen sie sich anderweitig nach ihren speciellen Anziehungen. Der Kohlenstoff des Zuckers theilt sich in den Wasserstoff und Sauerstoff, es entsteht auf der einen Seite eine Kohlenstoffverbindung, welche den grössten Theil des Sauerstoffes (Kohlensäure), auf der andern Seite eine Kohlenstoffverbindung, die allen Wasserstoff (Alkohol) enthält. — Diese höchst ansprechende Erklärung des Gäh-

Flüssigkeit ein Niederschlag, welcher im abgesonderten Zustande eben das ist, was man Hefe \*) nennt, und an und für sich im hohen Grade das Vermögen besitzt, zuckerhaltige Flüssigkeiten, deren Zucker wegen Abwesenheit eines katalytischen Körpers keine Alkoholification erleidet, zur Gährung zu disponiren.

§ 534. *Verschiedene Arten des Weingeistes.* Der Weingeist ist, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, Bestandtheil aller gegohrenen Flüssigkeiten und kann, indem man diese letztern der Destillation unterwirft, von den gleichzeitig darin enthaltenen, nichtflüchtigen oder minder flüchtigen Gemengtheilen ganz oder zum Theile getrennt werden. Das gewonnene Destillat wird je nach dem Stoffe, welcher der Gährung unterworfen worden, mit verschiedenen Namen belegt, und man unterscheidet Arak (aus Reis), Cognac oder Sprit (aus geringen Weinsorten), Rum (aus Zucker), Korn- und Kartoffelbranntwein. Diese Flüssigkeiten enthalten alle denselben Weingeist, dem sie ihre belebende und berauschende Kraft verdanken; was sie unterscheidet, sind eigenthümliche, mehr oder minder flüchtige saure Oele, die man, in sofern sie die Geruchs- und Geschmacksorgane unangenehm afficiren, Fusel oder Fuselöl \*\*) nennt, und, welche vermöge ihrer Flüchtigkeit, sich gleichzeitig mit dem Weingeiste verflüchtigen und das Destillat verunreinigen. Der Brantwein aus Getreide und Kartoffeln ist besonders solchen Verunreinigungen unterworfen.

rungsprocesses hat der berühmte Urheber derselben noch weiter ausgeführt, und mit der ihm eigenen umfassenden Sachkenntniß noch auf viele andere, eben so räthselhafte chemische Naturprocesses auszudehnen versucht, in seiner an interessanten Thatsachen so reichen Schrift: *Die organische Chemie* in ihrer Anwendung auf *Agricultur* und *Physiologie*, welche auch für den Arzt und den Pharmaceuten sehr viel des Beachtungswerthen enthält.

\*) Die Hefe ist der stickstoffhaltige Bestandtheil des Pflanzensaftes, welcher in Folge einer durch den Einfluss der Luft und der begonnenen Gährung erlittenen Veränderung seine Löslichkeit verloren hat, und sich entweder bei rascher Gährung durch die entwickelte Kohlensäure emporgehoben als Schaum auf der Oberfläche der gährenden Masse (Oberhefe) oder bei langsamer Gährung vermöge seiner grössern spec. Schwere niederfällt, und am Boden der Gefässe sich ansammelt (Unterhefe). Je kürzere Zeit die abgeschiedene Hefe mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung geblieben, je weniger daher ihre eigene Desorganisation und die Umwandlung ihres Stickstoffgehaltes in Ammoniak vorgeschritten ist, desto grösser ist ihre Wirksamkeit als gährungsregendes Mittel; auch kann diese Wirksamkeit längere Zeit dadurch conservirt werden, dass man die Bedingungen der fortschreitenden Desorganisation, Luft und Feuchtigkeit, möglichst daraus entfernt. Es gründet sich hierauf die Darstellung der Press- oder Dauerhefe. — Mikroskopische Untersuchungen, welche in neuerer Zeit mit der Hefe angestellt worden sind, haben dieselbe angeblich als ein Aggregat zoophitischer Gebilde auf verschiedenen Stufen der Entwicklung erkennen lassen, und Veranlassung gegeben, den Process der Gährung, sowohl der sauren als auch der weinigen, als von einer bei der Hefenbildung sich entwickelnden und fortschreitenden organischen Lebensthätigkeit abhängig darzustellen. Diese Erklärung des Gährungsprocesses als allgemeiner Satz aufgestellt, ist durchaus einseitig und in Widerspruch mit wohlgegründeten Erfahrungen, die Bildung von Essigsäure aus Alkohol ohne die Dazwischenkunft von lebensthätiger organisirter Materie betreffend; speciell genommen, kann sie wohl ganz richtig sein, drückt aber dann nur einen speciellen Fall des von *Liebig* aufgestellten, die Metamorphose organisch-chemischer Gebilde betreffenden, allgemeinen Grundgesetzes (vgl. die vorhergehende Note) aus.

\*\*) Ueber den Ursprung der Fuselöle, ob sie Producte des Gährungsprocesses sind, oder ob sie bereits in die der Gährung unterworfenen Substanzen vorhan-

*Officinelle Arten.* In den Officinen werden verschiedene Arten von Weingeist vorräthig gehalten, welche sich von einander nur durch abweichenden Wassergehalt unterscheiden, nämlich:

1. *Alkohol absolutus*, wasserfreier Weingeist. Er wird erhalten durch wiederholte Rectification von höchst rectificirtem Weingeist über solche Substanzen, welche grosse Anziehung zum Wasser besitzen und dasselbe innerhalb einer gewissen Temperatur mit grosser Intensität zurückhalten, ohne aber gleichzeitig chemisch-zersetzend auf den Alkohol einzuwirken, so unter andern geschmolzener salzsaurer Kalk oder Chlorcalcium. Man verfährt mit Anwendung dieses letzteren folgendermaassen: 10 Theile geschmolzenes, also wasserleeres Chlorcalcium werden in einem eisernen Mörser schnell zu einem groben Pulver zerstoßen und dieses sogleich in eine Destillirblase, worin nach vorherigem Austrocknen 30 Theile höchst rectificirten Weingeistes gegossen worden sind, geschüttelt und durch Umrühren mit einem hölzernen Stabe die

den waren, und sich nur bei der Destillation mit verflüchtigten, ist man noch nicht im Reinen, wahrscheinlich ist beides der Fall. So viel ist wenigstens gewiss, dass einige unzweifelhaft Producte sind von der wechselseitigen Einwirkung der in der gährenden Mischung enthaltenen Stoffe. So hat *Mulder* das Oel des Getreidebranntweins in zwei Oele zerlegt, von denen das eine Oenanthensäureäther, das andere eine eigenthümliches Oel war, welches der Entdecker Kornöl (*Oleum siliicum*) genannt hat. Das unzerlegte, über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron (um das aufgenommene Kupfer zu entfernen) rectificirte und mittelst Chlorcalciums vollkommen ausgetrocknete Getreideöl ist hellgrünlichgelb, von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack; siedet erst bei  $+281^{\circ}\text{C}$ , wird aber schon bei  $150^{\circ}$  gebräunt, besitzt ein spec. Gew. = 0,8754 bei  $+15^{\circ}$ , löst sich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, wird von kohlensauren Alkalien nicht verändert, von ätzenden aber zersetzt, und Weingeist, Oenanthensäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt, und Kornöl abgeschieden. Dieses letztere ist hellgrünlichgelb, von sehr durchdringendem, dem von Phellandrium einigermaßen ähnlichem Geruche und scharfem Geschmack. — Das Kartoffelfuselöl ist von *Dumas* und *Cahours* untersucht worden. Im rohen Zustande ist es von rothgelber Farbe, und sehr unangenehmem, Uebelkeit und Kopfschmerz erregenden Geruche. Durch Umdestillation erhält man es in Gestalt eines farblosen ölähnlichen sehr flüssigen Liquidums von starkem, anfänglich nicht unangenehmem, später aber höchst eckelhaften, widrigem Geruch; der eingeathmete Dampf bewirkt Brustbeklemmung, Erbrechen, und reizt zum Husten; von scharfem, brennendem Geschmack; entzündlich, brennt mit blauweisser Flamme, siedet bei  $+132^{\circ}\text{C}$ , besitzt ein spec. Gew. = 0,8124 bei  $+15^{\circ}$ , wird bei  $-20^{\circ}$  fest, macht auf Papier verschwindende Fettflecke, nimmt beim Aufbewahren in lufthaltenden Gefässen eine saure Reaction an, löst sich leicht in Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen und Essigsäure auf, wenig in Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure violettroth gefärbt, durch Salpetersäure und Chlor zersetzt. Seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten nach verhält sie sich, ähnlich dem Alkohol, als das Hydrat eines organischen Oxyds ( $=\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ ), dessen Sauerstoff durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden kann, und welches sich mit Schwefelsäure zu einer der Aetherschwefelsäure analogen Säure verbindet. Das bis jetzt noch nicht isolirte Radical dieses ebenfalls noch hypothetischen Oxyds hat den Namen Amyl ( $=\text{C}^{10}\text{H}^{22}$ ) erhalten, und das Kartoffelfuselöl wäre demnach Amyloxyhydrat.

Das Fuselöl, von welcher Art es sei, ist übrigens ein Gift, dessen Genuss auch in der Verdünnung, worin es im Branntwein enthalten ist, einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit ausübt. Man entfernt es aus dem Branntwein am zweckmässigsten durch Rectification desselben über  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{6}$  frisch ausgeglühten Holzkohlen oder mit Zusatz von  $\frac{1}{500}$  Aetzkali bei einer Temperatur, welche  $+75^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt.

Auflösung befördert. Der Helm der Blase wird aufgesetzt, aber noch nicht lutirt, um nach einiger Zeit noch einige Male umrühren zu können. Wenn keine erhebliche Menge ungelösten Salzes mehr vorhanden ist, wird der Helm lutirt und  $\frac{2}{3}$  von dem in Arbeit genommenen Weingeist abdestillirt und bei Seite gestellt; darauf wird etwas Wasser in die Blase gegossen und die Destillation so lange fortgesetzt, als noch Weingeist überdestillirt. Die Blase wird hierauf gereinigt, gut ausgetrocknet, die zuerst überdestillirten 20 Theile Weingeist, dessen spec. Gewicht 0,810—0,812 betragen wird, hineingegossen, abermals 10 Theile gepulvertes Chlorcalcium in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, darin aufgelöst und davon zuerst 1 Theil und dann 10 Th. überdestillirt. Diese 10 Theile werden als hinreichend entwässerter Weingeist unter obigem Namen aufbewahrt. In die Blase aber wird der zuerst überdestillirte 1 Theil und das letzte Destillat von der ersten Destillation zurückgegeben und die Destillation fortgesetzt, so lange als das Destillat die erforderliche Qualität eines höchst rectificirten Weingeistes zeigt. Dann wird ebenfalls etwas Wasser in die Blase gebracht, um das gebildete Chlorcalcium-Alcoholat zu zersetzen, und abermals destillirt, so lange als noch Geistiges übergeht. — Die wässrigen Chlorcalciumlösungen werden in einem eisernen Kessel von Neuem eingekocht und das trockne Salz dann abermals geschmolzen.

Der wasserleere Weingeist ist ein farbloses, dünnflüssiges, flüchtiges, leicht entzündliches Liquidum, von schwachem, angenehm geistigen Geruche, scharfem, brennenden Geschmack, dessen Ursache darin liegt, dass der reine Alkohol von den lebenden Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt und dieses bis zu dem Grade, dass sie dadurch absterben. Er besitzt ein spec. Gewicht = 0,792 bei + 20°C, siedet bei + 78°C bei 28' Barometerstand, wird bei keiner bekannten Kälte starr, entzündet sich bei Annäherung eines flammenden Körpers und verbrennt bei hinreichendem Luftzutritte zu Wasser und Kohlensäuregas mit schwachleuchtender Flamme, aber unter bedeutender Wärmeentwicklung. Durch Zusatz von etwa  $\frac{1}{2}$  Terpenlinöl wird die Flamme starkleuchtend. Der Alkohol zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an und verdünnt sich, vermischt sich übrigens damit in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung, das Volum der Mischung ist kleiner als das ursprüngliche Volum der beiden Flüssigkeiten. Die stärkste Zusammenziehung findet statt bei dem Verhältnisse von 53,935 Vol. Alkohol und 49,836 Vol. Wasser, worin der Sauerstoff des Wassers das Sechsfache von dem des Alkohols beträgt, man erhält 100 Volume einer Mischung, deren spec. Gewicht 15°C = 0,927. Der Siedepunkt einer Mischung von Alkohol mit Wasser steigt mit dem Wassergehalt bis zu einer gewissen Gränze. Weingeist von 94 Proc. besitzt denselben Siedpunkt, wie reiner Alkohol; Weingeist von 96—99 Proc. siedet bei einer etwas niedrigeren Temperatur, daher bei der Destillation solchen Alkohols zuerst ein wasserhaltigeres und zuletzt ein wasserleeres Destillat übergeht.

Der reine Alkohol enthält in 100 Gewichtstheilen 52,66 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff und 34,44 Sauerstoff; sein spec. Gewicht im Gaszustande beträgt nach der Beobachtung 1,6133 und nach der Rechnung

1,6006, schliesst folglich in einem Volum 1 Vol. Kohlenstoffgas, 3 Vol. Wasserstoffgas und  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoffgas ein, woraus für sein AG. der Werth =  $C^2H^6O = 290,31$  hervorgeht; diess stimmt aber genau mit dem VG. AG. und MG. des Methyloxyds überein, so dass also die chemische Constitution wohl auf keinem Falle der Formel  $C^2H^6 + O$  entsprechen kann. Der Alkohol ist an und für sich vollkommen neutral und verhält sich im isolirten Zustande als eine indifferente ternäre Combination erster Ordnung; dem Einflusse kräftiger chemischer Agentien unterworfen, erleiden jedoch die denselben constituirenden Elemente eine Umsetzung und trennen sich in Aethyloxyd und Wasser oder in Wasser und Aether, je nach dem nämlich der einwirkende Körper ein Bestreben hat sich mit Aethyloxyd oder mit Wasser chemisch zu verbinden. Diese häufig, besonders unter dem Einflusse kräftiger Säuren, eintretende Zersetzungsweise des Alkohols hat Veranlassung gegeben, denselben als eine binäre Verbindung von Aethyloxyd und Wasser, also als Aethyloxydhydrat ( $= C^4H^{10}O + H^2O$ ) zu betrachten, womit aber sein Verhalten im isolirten Zustande nicht übereinstimmt; beide, Alkohol und Aethyloxydhydrat, verhalten sich vielmehr als metamerische Modificationen einer und derselben Elementarcombination, von denen freilich die letztere bis jetzt noch unbekannt ist.

2. *Spiritus Vini alcoholisatus*, alkoholisirter Weingeist besitzt ein spec. Gew. zwischen 0,810 und 0,820 und enthält 8—10 Proc. Wasser.

3. *Spiritus Vini rectificatissimus*, höchst rectificirter Weingeist besitzt ein spec. Gewicht zwischen 0,835 und 0,845 und enthält 15—18 Proc. Wasser.

4. *Spiritus Vini rectificatus*, rectificirter Weingeist von 0,895 bis 0,905 spec. Gewichte und 40—44 Proc. Wassergehalt.

535. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Weingeist am Geruche und der Entzündlichkeit bei Annäherung eines brennenden Körpers; die Stärke desselben wird mittelst einer eigends dazu construirten (Alkoholometer), oder auch jeder andern, das specifische Gewicht von leichten Flüssigkeiten angegebenden Senkwaage (Areometer) erforscht\*) — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund:

a. durch den reinen Geruch und Geschmack. Der Branntwein wird nämlich zuweilen auf eine solche Weise verfälscht, dass er für die Gesundheit schädlich werden kann, indem beim Abziehen des Lutters Tabacksblätter oder andere scharfe, den Gaumen reizende Stoffe mit in die Blase geworfen werden, wodurch Nicotin u. dgl. mit dem Branntwein übergehen und denselben, bei geringerem Alkoholgehalt berauschernd machen;

b. durch Indifferenz gegen genässte Reagenspapiere — gegenfalls ist er durch saure oder alkalische Substanzen verunreinigt;

c. durch Abwesenheit aller metallischen Verunreinigungen, als Blei, Kupfer, Arsenik. Die beiden ersteren Metalle können von der Kühlgeräthschaft herrühren

\*) Im Handel wird der Preis des Branntweins gewöhnlich nach 10800 Proc. bestimmt, wobei man sich ein Fass von 200 Quart Inhalt denkt, in welchem sich 54 procentischer Branntwein befindet, nämlich  $200 \times 54 = 10800$ . Ist dasselbe Fass mit 65 procentischem Spiritus gefüllt: so enthält es  $200 \times 65 = 13000$  Procente, denn 10800 Proc. in 65 procentigem Spiritus haben nur einen Rauminhalt von  $\frac{10800}{65} = 166\frac{2}{3}$  Quart.



das letztere aber von der nutzlosen, aber höchst strafbaren Gewohnheit mancher Branntweimbrenner, beim Destilliren arsenige Säuren in die Blase zu werfen. Man erforscht diese Verunreinigungen am besten auf die Art, dass man zu 8—16 Unzen von dem verdächtigen Weingeiste reine Salzsäure bis zur starken sauren Reaction zusetzt, den Alkohol abdunstet, den wässerigen Rückstand filtrirt und mit Schwefelwasserstoffgas anschwängert: wenn metallfreier Weingeist angewandt worden, so findet keine Reaction statt, gegenheils tritt eine mehr oder weniger farbige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein, dessen Natur sich am besten auf die Art weiter ermitteln lässt, dass man ihn sammelt, in etwas weniger Salzsäure, wozu einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, durch Verdunsten von der überschüssigen Säure befreit, sodann successiv mit Schwefelsäure auf Blei, mit Blutlaugensalz auf Kupfer und mit essigsäurem Kupferoxyd-Ammoniak auf Arsenik prüft;

d. durch Abwesenheit allen Fuselöls Die gewöhnliche Probe besteht darin, dass man etwas von dem Weingeiste auf der Hand verdunsten lässt, wo dann, wenn derselbe rein war, kein Geruch zurückbleiben darf. Grössere Gewissheit erlangt man jedoch, wenn man etwa 1000 Grane des zu prüfenden Weingeistes mit 30 Gran Aetzkaliäussigkeit vermischt, die Mischung in einer Porcellanschale über der Weingeistlampe bis auf den achten Theil verdunstet und nun zu dem Rückstande verdünnte Schwefelsäure zumischt. — Die Anwesenheit des Fuselöls wird sich zugleich durch einen eigenthümlichen, widerlichen Geruch zu erkennen geben;

e. durch Ungefärbtbleiben am Lichte, nachdem zuvor einige Tropfen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugesetzt worden, eine röthliche Färbung verräth die Anwesenheit organischer Substanzen, wenn z. B. der Weingeist nicht reinlich rectificirt oder in hölzernen Gefässen aufbewahrt worden ist \*)

### STANNUM.

Sn = 735.29.

*Synonyme.* Jupiter. *Etain.* Zinn.

§ 536. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Zinn gehört zur Abtheilung der leicht oxydablen Schwermetalle und kommt im Mineralreiche ziemlich sparsam vor, meistens durch Sauerstoff als Zinnstein =  $\text{SnO}_2$ , seltener durch Schwefel vererzt im sogenannten Zinnkies (eine Verbindung von geschwefeltem Zinn, Kupfer und Eisen).

\*) Zuweilen, besonders im Herbste, wo das Getreide noch viel von seiner ursprünglichen Feuchtigkeit enthält, wird ein Branntwein erhalten, welcher einen eigenen flüchtigen Stoff enthält, der besonders beim Riechen an dem erwärmten Branntwein Augen und Nase reizt, und ähnlich wie eine Auflösung des Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker, und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden. Es ist unbekannt, wie dieser Stoff entsteht und was er ist. Er verbindet sich nicht mit Basen, da er flüchtiger als Branntwein ist, so lässt er sich durch Destillation des letzteren in einer concentrirten Form erhalten. Vermittelst eines fetten Oeles lässt er sich aus dem Alkohol, besonders dem verdünnten, ausziehen, und durch Destillation des Oeles mit Wasser erhält man ihn in destillirtem Wasser aufgelöst. Nach 2 bis 3 Monaten verschwindet er gänzlich aus dem Branntwein, selbst wenn dieser in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wird; wahrscheinlich erleidet er hierbei eine freiwillige Zersetzung. In Wasser aufgelöst, erhält er sich am längsten. (*Berzelius* Lehrbuch VIII. S. 123).

Das aus diesen Erzen nach vorhergegangenem Pochen, Schlemmen und Rösten durch Reduktion mittels Kohle gewonnene und in den Handel kommende Zinn ist immer mehr oder weniger mit fremden Metallen, als Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon und Blei verunreinigt; am reinsten ist das ostindische (Malakka- und Bankazinn), dann das englische, am wenigsten rein das deutsche (sächsische).

Das reine Zinn besitzt eine silberweisse Farbe und Silberglanz, kann geschabt und geschnitten werden, ist sehr hämmerbar, lässt sich gut strecken und in dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) ausschlagen; sein spec. Gewicht ist = 7,30–7,45, Schmelzpunkt bei 223–230°C. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hält sich das Zinn lang unverändert, mit der Zeit wird es aber matt und bekommt einen Stich ins Gelbliche, was von einer oberflächlichen Oxydation herrührt. Von kaustischen Alkalien, wasserhaltiger Schwefelsäure und reiner Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst; von concentrirter Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen und unter Entwicklung von Stickoxydgas in weisses Oxyd verwandelt, aber nicht aufgelöst; vegetabilische Säuren lösen das Zinn nur an den Stellen auf, wo es gleichzeitig von der Luft berührt wird, ebenso die Auflösungen verschiedener Salze, besonders von Salmiak und Alaun, doch ist die Menge des aufgelösten Metalles immer nur unbedeutend. Auf diese schwierige Auflöslichkeit des Zinns gründet sich die vielfache Anwendung desselben zu verzinneten und zinnernten Kochgeschirren und anderen Gefässen. Auch sind geringe Beimischungen von Zinn zu Speisen bei weitem minder schädlich als die von Kupfer und Blei, welche Metalle bei Gegenwart von regulinischem Zinn nicht oxydirt, folglich auch nicht aufgelöst werden. Ueberhaupt fällt das Zinn die meisten Metalle aus ihren Auflösungen, selbst wird es aber aus seinen sauren Auflösungen durch Zink gefällt.

§ 537. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das metallische Zinn leicht an seinen physischen Eigenschaften und seinem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre: es überzieht sich schnell mit einer weissen Haut von Zinnoxid, ohne einen Beschlag auf der Kohle abzusetzen. — Die Reinheit des Zinns wird erkannt:

a. an der reinen Silberfarbe, ohne alle Zeichen von Krystallisation — je bläulicher oder grauer, oder krystallinisch geädert, desto mehr enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon; Arsengehalt macht zwar das Zinn weisser, aber auch härter und spröder;

b. an dem Verhalten vor dem Löthrohre: auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, darf es nämlich weder irgend einen Geruch entwickeln, noch auch einen Beschlag auf der Kohle absetzen — gegenfalls giebt ein knoblauchartiger Geruch Arsen, ein gelber Beschlag Blei, ein weisser Antimon oder Zink zu erkennen;

c. an der vollständigen Auflöslichkeit in erwärmter reiner Salzsäure, und dem Klarbleiben der Auflösung beim Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure. — Zinn, welches Arsenik, Antimon oder Kupfer enthält, hinterlässt ein in Salzsäure unlösliches schwarzes Pulver, bleihaltiges Zinn giebt mit Salzsäure eine Auflösung, welche beim Erkalten kleine glänzende Blättchen von Chlorblei absetzt, und worin nach Entfernung der überschüssigen Salzsäure, Schwefelsäure eine weisse Fällung von schwefelsaurem Blei verursacht.

§ 538. *Zinnverbindungen.* Das Zinn geht mit Sauerstoff 2 Ver-

bindungen ein, worin auf 100 Theile Zinn 13,6 und 26,2 Sauerstoff enthalten sind. Die erstere Verbindung wird Zinnoxidul (*Oxydum stannosum* =  $\text{SnO}$ ), die zweite Zinnoxid (*Oxydum stannicum*  $\text{SnO}^2$ ) genannt; beide vereinigen sich wieder mit einander zu Zinnesquioxid oder Zinnoxidul-oxid ( $\text{Sn}^2\text{O}^3$  oder  $\text{SnO} + \text{SnO}^2$ ).

Das Zinnoxidul wird gebildet bei der Behandlung von Zinn mit mässig verdünnter Schwefelsäure; es entwickelt sich Wasserstoffgas und die Flüssigkeit enthält schwefelsaures Zinnoxidul. Bei der Behandlung von Zinn mit Chlorwasserstoffsäure entsteht unter Entwicklung von Wasserstoffgas Zinnchlorür, dessen Auflösung gegen Reagentien sich ganz ähnlich der Lösung von schwefelsaurem Zinnoxidul verhält, und kohlen-saures Alkali schlägt aus beiden Lösungen, unter Entweichen der Kohlensäure, weisses Zinnoxidulhydrat nieder, welches in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, beim Aufkochen der Flüssigkeit aber, worin es sich suspendirt befindet, sein Wasser abgiebt und in wasserleeres Zinnoxidul von schwarzgrauer Farbe sich verwandelt. — Kaustisches Kali schlägt ebenfalls Zinnoxidulhydrat nieder, löst es aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf; die Lösung zersetzt sich aber bald, es scheidet sich metallisches Zinn als grauschwarzes Pulver ab und die Flüssigkeit enthält Zinnoxidkali. Das Zinnoxidul vereinigt sich mit den Säuren zu Zinnoxidulsalzen (*Sales stannosi*), welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Die ersteren röthen Lakmuspapier und werden durch Wasser theilweise zersetzt, indem sich das neutrale Salz theilweise in ein saures, welches aufgelöst bleibt, und in ein basisches Salz, welches als ein weisser Niederschlag sich absondert, trennt. Die in Wasser unlöslichen Zinnoxidulsalze werden durch Chlorwasserstoffsäure gelöst.

Die Zinnoxidullösung, so wie die des Zinnchlorürs ist besonders durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff und zu gewissen Metalllösungen, besonders Gold- und Quecksilberchloridlösung, ausgezeichnet.

*Schwefelwasserstoff* bringt in der Zinnoxidul- und Zinnchlorürlösung einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür ( $\text{SnS}$ ) hervor, welcher in caustischen und geschwefelten Alkalien, obwohl etwas schwierig, doch vollständig löslich ist. Am leichtesten geht noch die Auflösung vor sich, wenn man gelbes (höher geschwefeltes) Schwefelammonium anwendet, das Zinn befindet sich aber in dieser Lösung als Zinnsulfid gelöst, und Säuren bringen darin einen gelben Niederschlag hervor.

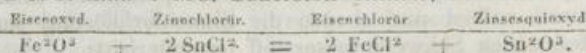
*Goldchlorid* bringt einen violetten, ins braunrothe sich neigenden Niederschlag hervor, welcher sehr lange suspendirt bleibt. Hat man der Lösung etwas Salpetersäure zugesetzt, jedoch ohne zu erwärmen, so ist die entstehende Färbung mehr purpurn.

*Quecksilberchloridlösung* im Ueberschuss zugesetzt, veranlasst die Entstehung eines weissen Niederschlages, welcher Quecksilberchlorür (*Calomel*) ist. Bei vorwaltender Zinnlösung ist der Niederschlag grau durch eingemengtes metallisches Quecksilber.

Die saure Zinnoxidul- oder Zinnchlorürlösung absorhirt sehr begierig Sauerstoff aus der Luft, wobei Zinnoxid oder Zinnchlorid gebildet wird. Wenn die Säure, womit das Zinnoxidul verbunden war,

Essigsäure ist, so scheidet sich das Zinnoxid allmäh vollständig in Gestalt eines gelatinösen weissen Absatzes aus und die Flüssigkeit ist zinnfrei.

**Zinnesquioxid** Wenn man Zinnchlorür mit einer Auflösung von Eisenchlorid, zu welcher so lange Ammoniak zugesetzt ist, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, ver.etzt, und bei einer Temperatur zwischen 50 — 60° damit digerirt, so bildet sich ein gelblich-weisser Niederschlag, welcher, da Eisenchlorür in der Flüssigkeit sich gebildet hat, auf 2 MG. Zinn 3 MG. Sauerstoff enthält; nämlich:



Ammoniak, worin Zinnoxidul höchst wenig löslich ist, löst diesen Niederschlag auf und die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure bildet mit einer Goldchloridlösung Goldpurpur, was mit einer Zinnoxidulösung nicht stattfindet.

Das Zinnesquioxid besitzt, frisch gefällt, eine sehr schleimige Beschaffenheit und lässt sich schwer abfiltriren. Beim Erwärmen in einer sauerstofffreien Atmosphäre giebt es alles Wasser ab und verwandelt sich in ein graubraunes Pulver. Höchst wahrscheinlich ist es keine selbstständige Oxydationsstufe, sondern ein Zinnoxidul-oxyd.

Zinnoxid wird im wasserleeren Zustande gewonnen, sowohl durch Erhitzen von reinem Zinn beim Luftzutritt als auch durch Glühen von Zinnoxidhydrat. Dieses Zinnoxid ist in Säuren gänzlich unlöslich, und lässt sich nur dann wieder darin auflösen, wenn man es vorher mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Alkali schmilzt. — Das hydratische Zinnoxid existirt in 2 verschiedenen Modificationen, welche, obgleich rücksichtlich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung nicht unterschieden, doch in Bezug auf das chemische Verhalten sehr wesentlich unter einander abweichen. Das eine Zinnoxidhydrat wird beim Erwärmen von Zinn mit mässig verdünnter Salpetersäure gebildet, das andere durch Zersetzung einer Zinnchloridlösung mit kaustischem Kali. Das erstere bildet ein dichtes weisses Pulver, das andere wird in Gestalt einer gallertartigen Masse gewonnen, welche zu glasähnlichen Stücken eintrocknet.

Beide Sorten röthen angefeuchtetes Lakmuspapier; jenes wird nicht von Salpetersäure aufgelöst, dieses löst sich darin so stark auf, dass die Flüssigkeit zusammenziehend schmeckt. Jenes löst sich nicht in Schwefelsäure, auch nicht, wenn dieselbe concentrirt ist, geht aber damit eine Verbindung ein, aus welcher Wasser die Schwefelsäure auszieht; dieses löst sich selbst in verdünnter Schwefelsäure auf, durch Kochen scheidet es sich nicht aus. Jenes verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer in Salzsäure unlöslichen und in reinem Wasser löslichen Verbindung, welche aus der Auflösung durch Salzsäure gefällt wird; dieses löst sich leicht in Salzsäure auf, wie gross auch der Ueberschuss an Säure sein mag. Man kann das eine Oxyd leicht in das andere umwandeln. Kocht man die Zinnchloridlösung mit Salpetersäure, so ändert sich der grösste Theil des Oxyds in das Oxyd um, welches man mit Zinn und Salpetersäure erhält; dampft man das mit Salpetersäure erhaltene dagegen mit Chlorwasserstoffsäure ein und

destillirt den Rückstand, so giebt ein Theil davon Zinnchlorid, woraus man alsdann das andere Oxyd darstellen kann. Beide Oxyde lösen sich in kohlsauren und kaustischen Alkalien auf; fällt man sie daraus mit Säure, so zeigen sie dieselben Eigenschaften als vor der Auflösung. In den Verbindungen mit Basen kann man diese beiden Oxyde nicht unterscheiden (*Mitscherlich*).

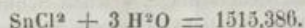
Die Auflösung des Zinnoxys in Säuren, welche man erhält, entweder indem man die saure Zinnoxydullösung an der Luft sich vollkommen oxydiren lässt, oder indem man das präcipitirte Zinnoxidhydrat in Säuren auflöst und ebenso die Zinnchloridlösung sind durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff characterisirt:

*Schwefelwasserstoff* bringt nämlich in den genannten Lösungen einen blassgelben Niederschlag hervor. Dieser Niederschlag (Zinnsulfid =  $\text{SnS}^a$ ) ist in einfach- und doppelt-kohlsauren Alkalien schwierig, leichter in reinen, sehr leicht in geschwefelten Alkalien (z. B. Schwefelammonium) löslich und wird aus diesen Auflösungen mit der ursprünglichen Farbe wieder niedergeschlagen. Kochende concentrirte Salzsäure löst ihn zu Zinnchlorid auf. Wird die mittelst kaustischem Kali's bewirkte Lösung mit Kupferoxyd gekocht, so bildet sich Schwefelkupfer und Zinnoxid, welches letztere in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Ebenso bildet sich auch auflösliches Zinnoxid-kali, wenn man das gelbe Zinnsulfid mit Salpeter schmilzt. Wird das auf die eine oder die andere Art gewonnene Zinnoxid-kali, oder richtiger zinnsaure Kali mit Salpetersäure neutralisirt und mit doppelt-kohlsaurem Ammoniak versetzt, so entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von Zinnoxidhydrat; wird es mit Salpetersäure allein übersättigt und eingedampft, so scheidet sich anomales Zinnoxidhydrat aus.

Die geglühten Zinnoxidverbindungen müssen, um in den auflöslichen Zustand zurückgeführt zu werden, mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte kohlsaurem Alkali geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung zeigt nun gegen Schwefelwasserstoff das eben beschriebene Verhalten.

Ausserdem können die Zinnverbindungen, gleichviel ob sie löslich oder unlöslich sind, ob das Zinn darin als Oxyd oder Oxydul enthalten ist, auch rücksichtlich ihres Zinngehalts leicht auf trockenem Wege mittelst des Löthrohrs erkannt werden. Wird nämlich eine solche Verbindung mit Soda und etwas Borax oder besser mit einem Gemeng von gleichen Theilen Soda und Cyankalium gemengt und im Kohlengrübchen der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohlentheilchen in einem Mörser mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohlen alsdann abschlemt (*Fresenius*).

## STANNUM HYPOCHLORATUM.

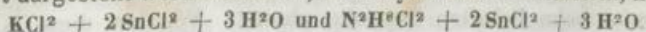


*Synonyme.* Stannum muriaticum oxydulatum, Murias s. Hydrochloras, Stannum protochloratum, Chloretum stannosum, Protochloratum Stanni. *Protomuriate* ou *Protochlorure d'Etain*. Zinnchlorür, salzsaures Zinnoxydul.

§ 539. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Zinnchlorür wird in grosser Menge in der Färberei und Zeugdruckerei angewandt, zu diesem Behufe fabrikmässig bereitet und kommt in den Handel unter dem Namen Zinnsalz vor. Dasselbe Präparat wird auch als Reagens und in neuerer Zeit auch als Arzneimittel angewandt. Zu solchem Behufe ist aber das käufliche Zinnsalz nicht tauglich, sondern es muss hiezu eigends bereitet werden, indem man in einem Glaskolben 1 Th. geraspelttes reines Zinn mit 3 Th. officineller reiner Salzsäure übergiesst, den Kolben in das Sandbad setzt und in mässiger Wärme so lange behandelt, als noch Gasblasen entweichen. Darauf wird der Kolben nebst Inhalt stärker erhitzt, bis ungefähr nur noch 1 Theil Flüssigkeit übrig ist. Man giesst jetzt den Inhalt des Kolbens noch heiss in ein vorher erwärmtes Becherglas aus und stellt es an einen kühlen Orte hin, wo dann wasserhaltiges Zinnchlorür in Krystallen anschießt. —

Das krystallisirte Zinnchlorür stellt farblose, durchsichtige nadelförmige Krystalle oder 4seitige Prismen dar, welche in 100 Th. 48,52 Zinn 29,24 Chlor und 22,26 Wasser (*Graham*) enthalten; es ist in wenigem Wasser leicht und ohne Zersetzung, in vielem Wasser mit weisser Trübung löslich, indem eine Verbindung von Zinnchlorür und Zinnoxydul sich ausscheidet, Chlorwasserstoffsäure entsteht und Zinnchlorür in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Werden die Krystalle in einer Retorte allmähig erhitzt, so geht zuerst Wasser, dann etwas Chlorwasserstoffsäure mit etwas Zinnchlorür, und endlich, wenn die Erwärmung bis zum Rothglühen gesteigert wird, destillirt etwas Zinnchlorür als farbloses Gas über, welches sich in der gewechselten Vorlage als eine farblose Flüssigkeit condensirt. Diese erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. — Die Zinnchlorürlösung absorbirt begierig Sauerstoff aus der Luft und wird durch Absatz von Zinnoxyd trübe, während die Flüssigkeit Zinnchlorid enthält. Hat man dem Auflösungswasser etwas Salzsäure zugesetzt, so findet keine Trübung statt. Die saure Zinnchlorürlösung reducirt noch kräftiger als die Zinnoxydulsalze eine grosse Anzahl von Sauerstoff- und Chlorverbindungen, indem das Zinnchlorür sich hiebei in Zinnchlorid verwandelt. Eisenoxydsalze werden dadurch in Oxydulsalze, Eisenchlorid in Eisenchlorür u. s. w. verwandelt; die arsenige und Arsen-Säure werden zu Metall reducirt. Aus den Quecksilber- und Silberverbindungen wird das Quecksilber und Silber metallisch abgeschieden.

Das Zinnchlorür geht mit mehren alkalischen Chlormetallen, so mit Chlorkalium und Chlorammonium Verbindungen ein, welche auch krystallisirt dargestellt werden können, und Krystallwasser enthalten, nämlich:



§ 540. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Zinnchlorür als solches an dem dunkelbraunen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin verursacht, und der vollständigen Löslichkeit dieses Niederschlages in einer grossen Menge gelben Schwefelammoniums — Die Reinheit geht daraus hervor, das die durch Schwefelwasserstoffgas vollkommen ausgefällte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt.

### STANNUM HYPERCHLORATUM.

$\text{Sn Cl}^4 = 1620,600.$

*Synonyme.* Stannum muriaticum oxydatum, Chloretum stannicum. Deutomuriate ou Deutochlorure d'Étain. Salzsaures Zinnoxid, Chlorzinn im Maximo des Chlorgehalts, Doppelt-Chlorzinn.

§ 541. *Bereitung und Eigenschaften.* a. Man setzt ein Gemisch aus gleichen Theilen Zinnchlorürlösung von 1,55 spec. Gew. und officineller Salzsäure in einem flachen Gefässe so lange dem Zutritte der Luft aus, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen verdünnter Goldchloridlösung keine Färbung veranlasst, oder bis Indigolösung dadurch nicht mehr entfärbt wird.

b. Man leitet in eine Zinnchlorürlösung Chlorgas ein, so lange als dieses noch davon absorbirt wird.

c. Man erhitzt in einer geräumigen Porzellanschale ein Gemisch aus 4 Theilen Zinnchlorürlösung von der oben bemerkten Concentration und 3 Theile concentrirte Salzsäure, oder von 3 Theilen Zinnsalz (krystallisirtes Zinnchlorür) und 4 Theilen Salzsäure bis nahe zum Sieden, entfernt die Schale dann vom Feuer und fügt nun concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen so lange zu, als noch ein Aufwallen stattfindet. Findet letzteres nicht sogleich beim Zusatze der Salpetersäure statt, so ist die Mischung noch nicht heiss genug, und muss in das heisse Sandbad zurück gebracht werden, bevor man mit dem Salpetersäurezusatz fortfährt. Zuletzt, wenn die Oxydation sich ihrer Vollendung naht, tritt gewöhnlich eine stürmische Gasentwicklung (Stickoxydulgas) ein, in Folge dessen die Flüssigkeit leicht übersteigt; man verhindert dieses am besten durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser, welches man zu diesem Behufe bereit hält. Das gewonnene flüssige Zinnchlorid (salzsaures Zinnoxid) kann durch Verdunsten beliebig concentrirt werden.

Im wasserleeren Zustand, wie man es durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Zinn und 5 Th. Quecksilberchlorid und Umdestilliren des vom metallischem Quecksilber getrennten Destillats erhält, ist das Zinnchlorid eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. = 2,28 besitzt, bei 120° kocht, und an der Luft stark raucht; sie führte ehemals den Namen Spiritus fumans Libavii. Mit einem Drittel seines Gewichts Wasser versetzt erstarrt es krystallinisch zu Zinnchloridhydrat, welches in dem flüssigen wasserleeren Chlorid untersinkt. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man das obige auf nassem Wege bereitete flüssige Zinnchlorid so weit verdunstet, bis eine Probe beim Erkalten Krystalle absetzt. Werden diese Krystalle

mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so gehen sie dieser Wasser ab, und wasserleeres Chlorid geht über.

Das Zinnchlorid wird nicht als Arzneimittel, sondern nur in der Technik, besonders in der Färberei und Zeugdruckerei angewandt. — Das Zinnchlorid geht ebenfalls mit alkalischen Chloriden Doppelverbindungen ein; das sogenannte Pinksalz ist Ammonium-Zinnchlorid =  $N^2H^4Cl^2 + SnCl^4$ .

### STANNUM OXYDATUM ALBUM.

$SnO^2 = 933,296$ .

*Synonyme.* Oxydum stannicum. Deutoxyde d'Étain. Zinnoxid.

§ 542. *Bereitung und Eigenschaften.* Wird metallisches Zinn in einem etwas weiten irdenen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt es und die Oberfläche des flüssigen Metalls bedeckt sich bald mit einer weisslich grauen Haut, welche nach dem Abziehen sich bald wieder erneuert, bis alles Metall darin verwandelt ist. Dieses Pulver ist ein Gemenge von metallischem und von oxydirten Zinn und wird bei starkem Erhitzen weisser, indem es vollständig zu Oxyd verwandelt wird. Das auf diese Art gewonnene Zinnoxid nennt man Zinnasche (Cinis Jovis); es wird, nachdem es fein gerieben und geschlemmt worden, als Polirmittel angewandt.

Das Zinnoxid hat die Eigenschaft sich in Glasflüssen aufzulösen und diese undurchsichtig, milchweiss zu machen, daher es auch zur Fabrikation des Email's und des sogenannten Milchglases benutzt wird. Zu diesem letzten Zwecke kann man aber auch das auf nassem Wege mittelst Salpetersäure dargestellte Zinnoxid benutzt werden. Diese Darstellung geschieht folgendermaassen: man giesst in eine geräumige Porcellanschale, welche von den darin zu behandelnden Stoffen nur zur Hälfte angefüllt wird, 4 Theile Salpetersäure von 1,33 und 2 Th. Wasser, und schüttet nun in diese Mischung 2 Th. Zinn, welches durch Giessen in Wasser zertheilt worden ist. Wenn die Einwirkung sehr heftig zu werden beginnt, giesst man kaltes Wasser in kleinen Portionen zu, und rührt zuweilen mit einem Porcellanspatel um. Sobald keine Gasentwicklung mehr statt findet und das Zinn in einen weissen Brei verwandelt ist, verdünnt man diesen mit Wasser, und schlemmt das so gebildete Zinnoxidhydrat von dem wenigen rückständigen nicht oxydirten Zinn in ein geräumiges irdenes Gefäss ab. Man lässt absetzen, giesst das Wasser ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser u. s. f., bis alle freie Säure entfernt ist. Man sammelt endlich das Oxyd in einem Spitzbeutel, lässt gut abtropfen, und trocknet es zuletzt auf unglasirten Thonplatten. Zehn Theile Zinn geben etwas über 13 Th. trockenes Oxydhydrat. In der Glühhitze verliert es sein Wasser (11 Proc.) und wird hellgelb. —

§ 543. *Erkennung und Prüfung.* Das Zinnoxid wird als solches am besten durch die Löthrohrprobe erkannt (vgl. § 538). Die Reinheit ergiebt sich daraus, dass mässig verdünnte Salpetersäure nichts davon aufnimmt. Die käufliche Zinnasche enthält nicht selten eine bedeutende Menge Bleioxyd, welches durch die Salpetersäure ausgezogen wird und sich durch die entstehende schwarze Trü-



bung beim Eintröpfeln der salpetersauren Lösung in Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen giebt.

### STIBIUM.

Sb = 806,452.

*Synonyme.* Antimonium, Regulus Antimonii. *Antimoine.* Spiessglanzmetall, Antimon.

§ 544. *Vorkommen und Gewinnung.* Das Antimon kommt im Mineralreich nur sparsam gediegen oder oxydirt (Weissspiessglanzerz), häufiger aber durch Schwefel vererzt (Grauspiessglanzerz der Mineralogen vor). Behufs der Gewinnung von metallischem Antimon werden 100 Theile von diesem Erze mit 42 Theilen feiner Eisenfeile, 10 Th. wasserleerem schwefelsaurem Natron und  $3\frac{1}{2}$  Th. feinem Kohlenpulver innig gemengt, in einem irdenen Tiegel geschmolzen, dabei bis zum ruhigen Fluss erhalten, und der Tiegel dann wohl bedeckt erkalten gelassen. Hierbei wird das Antimon metallisch abgeschieden, welches sich am Boden sammelt, wogegen eine leichtflüssige Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium erzeugt wird, welche nach dem Erkalten leicht von dem erstarrten Metall getrennt werden kann. Das Antimon beträgt zwischen 60—64 Proc. vom angewandten Schwefelantimon, Es ist gewöhnlich noch durch etwas Eisen und Arsen verunreinigt und muss Behufs der Reinigung mit  $\frac{1}{2}$  eines Gemenges von  $1\frac{1}{2}$  kohlensaurem Natron und  $\frac{1}{2}$  salpetersauren Kali umgeschmolzen werden. Erweist sich das also gewonnene Präparat noch nicht hinreichend rein, so wird die letzte Operation noch einmal wiederholt.

§ 545. *Eigenschaften.* Das reine Antimonmetall hat einen ziemlich starken Glanz, strahlig-blättriges Gefüge und eine zinnweise Farbe; wodurch es sich besonders von dem röthlichen Wismuth unterscheidet; es besitzt ein spec. Gew. = 6,7 bis 6,8, ist spröde, leicht schmelzbar ( $425^{\circ}$ ) und flüchtig. Wird es auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so verbrennt es zu Oxyd, welches sich in Gestalt eines weissen Rauches verflüchtigt und sich auf den kältern Theil der Kohle theils als weisser Beschlag, theils in Gestalt von kleinen, weissen Krystallnadeln absetzt; reines Antimonmetall entwickelt hierbei keinen Geruch, doch enthält alles käufliche Metall stets grössere oder geringere Spuren von Arsen, welches dem Antimondampf einen knoblauchartigen Geruch mittheilt. Von der Salpetersäure wird das Antimon zu Oxyd, dem je nach der Concentration der Säure mehr oder weniger antimonige Säure (antimonsaures Antimonoxyd) beigemischt ist, oxydirt, ohne aufgelöst zu werden; von der Salzsäure, Essigsäure und andern vegetabilischen Säuren wird es bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft in geringer Menge aufgenommen, welche indess bei der starken brechen-erregenden Wirkung des Antimons hinreicht, diesen Flüssigkeiten schädliche Wirkungen mitzuthemen. Die ehemals üblichen Brechbecher (*Pocula vomitoria*) waren aus Antimonmetall verfertigt; Wein, welcher eine Zeitlang darin gestanden hatte, besass brechen-erregende und purgirende Eigenschaften, in Folge aufgenommenen Metalls. — Das beste Lösungsmittel des Antimometalles ist Königswasser.

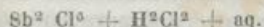
§ 546. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Spiessglanzmetall leicht am äusseren Ansehen und dem eben beschriebenen Verhalten vor dem Löthrohre auf der Kohle. — Nach Vorschrift der Preuss. Pharmakopö soll das käufliche Spiessglanzmetall (Stibium venale) in den Apotheken vorräthig gehalten werden. Da bei einem solchen Producte von keiner absoluten chemischen Reinheit die Rede sein kann: so fordert die Pharmakopö auch nur, dass es keine zu grosse Menge Arsen und Blei enthalte, was in Bezug auf ersteres durch Vorherrschen des Knoblauchgeruches, und in Bezug auf letzteres durch die gelbliche Farbe des Beschlages bei der Prüfung auf Kohle vor dem Löthrohre sich zu erkennen geben würde. Gänzlich Nichterscheinen des Knoblauchgeruches, was nur bei absoluter Abwesenheit von Arsen der Fall sein kann, dürfte bei dem käuflichen Metalle zu den grössten Seltenheiten gehören. — Durch ein- oder zweimaliges Umschmelzen mit kohlen-saurem Natron und Salpeter in der oben beschriebenen Weise kann jedoch dieser Arsengehalt so weit beseitigt werden, dass das Metall nun zu jeder pharmaceutischen Anwendung tauglich ist.

§ 547. *Antimonverbindungen.* Das Antimon geht mit Sauerstoff zwei Verbindungen ein, in welchem auf 2 Atome Metall 3 und 5 Atome Sauerstoff enthalten sind. Die sauerstoffärmere Verbindung verhält sich gegen Säuren, wie eine Base, gegen Basen, wie eine Säure, daher sie bald Antimonoxyd (Oxydum stibicum) bald antimonige Säure (Acidum stibiosum) genannt wird. Die sauerstoffreichere Verbindung verhält sich stets nur als Säure, daher der Name Antimonsäure (Acidum stibicum). Ein ähnliches Bewandniss hat es mit den entsprechenden Schwefelverbindungen. Die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Antimons werden durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Wasser im ersten und von Schwefelwasserstoff im zweiten Falle zu Chlorantimon aufgelöst. Die Auflösung der Antimonsäure geht indess weit schwieriger von Statten, als die des Oxyds. Wird die chlorwasserstoffsäure Auflösung in reines Wasser geträpelt, so entsteht eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag, indem unter Wasserzersetzung eine Sauerstoffantimonverbindung entsteht, welche sich absondert, und durch Ammoniak entweder gar nicht oder nur sehr schwer gelöst wird. Tröpfelt man die Auflösung in Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein mehr oder weniger dunkler orangerothter Niederschlag von Schwefelantimonhydrat, welcher in kaustischem Kali und Schwefelammonium leicht löslich ist, von kohlen-saurem Ammoniak aber nur bei sehr grossem Ueberschuss dieses letzteren gelöst wird.

Bringt man die chlorwasserstoffsäure Antimonlösung mit einer Stange metallischen Zinks in Berührung, so löst sich das Zink auf und das Antimon wird in Gestalt eines metallischen schwarzen Pulvers abgeschieden, während sich gleichzeitig ein antimonwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Nimmt man diese Operation in einer Gasentwickelungsflasche vor, deren Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist, in welchem der kurze Schenkel einer gebogenen Glasröhre eingepasst ist, und der längere horizontale Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen ist, und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas, so erscheint die Flamme durch das beim Verbrennen des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in derselben verbrennende Antimon bläulich-

grün und es lagert sich an einem darüber gehaltenen Körper (eine Porcellanschale) antimonige Säure ab, die sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Salzsäure, so dass darauf zugefügtes Schwefelwasserstoffwasser sogleich eine orangerothe Färbung veranlasst. Hält man den kalten Körper in die Flamme selbst, so setzt sich darauf metallisches Antimon höchst fein zertheilt mit tiefschwarzer Farbe als fast glanzlosen Fleck ab. — Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas strömt, an einer Stelle bis zum Glühen, so verschwindet die bläulich-grüne Farbe der Flamme und man erhält zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon. Leitet man jetzt durch dieselbe Glasröhre einen langsamen Strom trocknen Schwefelwasserstoffgases und erhitzt den Spiegel mit einer einfachen Glaslampe am besten von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, so verwandelt sich der Antimonspiegel in mehr oder weniger rothgelbes, in dicken Schichten fast schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man jetzt durch dieselbe Glasröhre einen schwachen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgase, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es in dünnen Schichten war, augenblicklich, war der Anflug dichter, in wenigen Secunden, indem es sich mit dem Chlorwasserstoff wechselseitig in Schwefelwasserstoff und Antimorchlorür zersetzt. Letzteres ist in dem Strom von Chlorwasserstoff sehr flüchtig und kann in etwas Wasser aufgefangen werden. Ammoniak bringt in dieser Lösung sogleich einen weissen Niederschlag von antimoniger Säure (Antimonoxyd) hervor. Einige Tropfen Weinsäurelösung heben die Trübung wieder auf und Schwefelwasserstoff fällt diese Lösung orangeroth. — Auf trockenem Wege können die Antimonverbindungen als solche auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohre erkannt werden: es erscheinen Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind und die Kohle bedeckt sich mit einem weissen Anfluge. Bringt man ein solches Korn für sich allein auf eine reine Stelle der Kohle von Neuem zum Erglühen, so fährt es, auch nachdem man zu blasen aufgehört hat, fort zu glühen, bis es endlich ganz mit einem Krystallnetze von antimoniger Säure bedeckt ist.

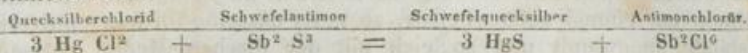
#### STIBIUM CHLORATUM LIQUIDUM.



*Synonyme.* Liquor Stibii muriatici Ph. Bor., Chloretum stibiosum liquidum s. acidum, Chlorhydras stibicus, Stibium muriaticum s. Butyrum Antimonii liquidum, Caeterium potentiale s. antimoniale. *Protochlorure* ou *Beurre d'Antimoine liquide*, *Hydrochlorate d'Antimoine liquide*. Salzsäure Spiessganzflüssigkeit, flüssiges Antimonchlorür, flüssige Spiessganzbutter.

§ 548. *Gewinnung und Eigenschaften.* a. 7 Theile Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) und 3 Theile feingepulvertes schwarzes Schwefelantimon werden mit einander gemengt und die Mischung in eine kleine Retorte mit kurzem Halse mit der Vorsicht, dass nichts an den Wandungen des Halses hängen bleibt, geschüttet. Die Retorte wird ganz mit Sand umgeben und bedeckt, ein kurzhalsiger Recipient

vorgelegt und die Retorte nun allmählig bis fast zum Glühen des Retortenbodens erhitzt. Durch Wechselersetzung zwischen dem Quecksilberchlorid und dem Antimonsulfür entsteht Quecksilbersulfid und Antimonchlorür



Letzteres destillirt über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen, weissen, halbkristallinischen Masse (Butyrum Antimonii concretum s. Chloretum stibiosum =  $\text{Sb}^2 \text{ Cl}^6$ ), welche der feuchten Luft ausgesetzt zu einer dicken, weisslichtrüben Flüssigkeit zerfliesst, sich aber in mässig concentrirter Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit auflöst und so das officinelle Präparat darstellt, — der schwarze Rückstand in der Retorte, welcher, wie schon erwähnt, aus Quecksilbersulfid besteht, liefert durch Sublimation Zinnober. Besser ist es jedoch, ihn mit Eisenfeile gemengt, in einer eisernen Retorte der Destillation zu unterwerfen, wodurch man reines Quecksilber gewinnt.

b. Man übergiesst in einem Glaskolben eine beliebige Menge graues Antimonoxyd mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure und verdunstet die Lösung bis zum vorgeschriebenen spec. Gewichte. Das Oxyd zersetzt sich mit der Chlorwasserstoffsäure wechselseitig in Wasser und Antimonchlorür, welches letztere in der überschüssigen Salzsäure sich auflöst.

c. Man bringt in einem Kolben mit flachen Boden schwarzes Schwefelantimon in nussgrossen Stücken, so dass der Boden ungefähr 2 Zoll hoch damit bedeckt ist, giesst soviel starke Chlorwasserstoffsäure darauf, dass das Schwefelantimon ganz damit überdeckt ist, setzt den Kolben darauf in ein Sandbad, doch so, dass er nur mit dem Boden auf dem Sande aufsitzt und erwärmt nun den Sand allmählig so lange, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wenn letzteres nicht mehr stattfindet, giesst man die Flüssigkeit behutsam vom ungelösten Schwefelantimon ad, giesst eine frische Portion Säure auf und verfährt wie im Vorhergehenden; man wiederholt diese Operation so oft, bis alles Schwefelantimon aufgelöst ist.

Auf 1 Theil desselben wird man ungefähr 5 Theile concentrirte Chlorwasserstoffsäure nöthig haben. Wenn die Verhältnisse es nicht gestatten, das bei dieser Operation sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas frei entweichen zu lassen, so muss die Auflösung in einer tubulirten Retorte vorgenommen werden. Die Retorte wird behutsam  $\frac{2}{3}$  mit nussgrossen Stücken von Schwefelantimon gefüllt, darauf in eine Sandcapelle gesetzt, eine tubulirte Vorlage, worin man etwas Wasser vorgeschlagen hat, angesetzt, die Fugen luftdicht verschlossen und in dem Tubus ein Gasableitungsrohr, welches in ein Gefäss mit Kalkmilch ausmündet, befestigt. Man umgibt die Retorte mit Sand, giesst durch den Tubus höchst concentrirte Salzsäure hinein, so dass diese etwa 1 Zoll hoch über dem Schwefelantimon steht, verschliesst den Tubus und erwärmt die Capelle. Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, was man daran erkennt, dass ungeachtet der starken Erhitzung die vorgeschlagene Kalkmilch in die Vorlage zu steigen droht, senkt man das Gefäss mit der Kalkmilch herab, so dass das Rohr aus der Flüssigkeit austritt und

lässt den Apparat erkalten. Der flüssige Inhalt der Retorte wird behutsam abgegossen, die Retorte selbst sammt dem darin zurückgebliebenen Schwefelantimon bei Seite gestellt und zu derselben Operation aufbewahrt. Zieht man es vor, das in Arbeit zu nehmende Schwefelantimon auf einmal aufzuarbeiten, so muss dasselbe im feingepulverten Zustande angewandt und sogleich mit der 5fachen Menge Salzsäure übergossen werden. Man erhitzt den Inhalt der Retorte dann bis zum Kochen und unterhält dieses, bis ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist.

Die nun auf die eine oder die andere Art gewonnene Auflösung des Schwefelantimons wird mit soviel Wasser verdünnt, als sie, ohne gefällt zu werden, verträgt, und nach 24stündigem Kochen filtrirt. Hatte man rohes Schwefelantimon angewandt, so wird sich der grösste Theil des aufgelösten Arsens als Schwefelarsen, das aufgelöste Blei aber als Chlorblei abgesondert haben, und die filtrirte Flüssigkeit enthält kaum noch Spuren von diesen Metallen, höchstens ist sie noch mit etwas Chloreisen verunreinigt, was indess der Anwendung für die Technik und zur Bereitung von antimoniger Säure und Antimonsäure keinen Eintrag thut. Sie wird nun in einer Porcellanschale oder in einer Retorte bis zum gesetzlichen spec. Gewichte (1,35—1,40) eingedampft.

Es ist eine klare, schwach gelblich gefärbte, sehr ätzende Flüssigkeit, welche in der Medicin als Aetzmittel, in der Technik zum Bronziren von Eisenwaaren, besonders Flintenläufen, benutzt wird. Durch vieles Wasser wird sie zersetzt, welches daraus ein weisses Pulver (Pulvis Algarotti, Mercurius vitae) niederschlägt, das aus antimoniger Säure (Antimonoxyd) mit einem Rückhalte von Antimonchlorür besteht. Sie löst in der Siedehitze viel Antimonsulfür ohne Zersetzung auf; Wasser schlägt aus dieser Auflösung ein gelbes Pulver nieder.

§ 549. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die flüssige Spiessglanzbutter besonders an der reichlichen weissen Fällung beim Vermischen mit sechs und mehreren Theilen Wassers, und an dem orangerothen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff in der überstehenden Flüssigkeit hervorbringt. — Die gute Beschaffenheit giebt sich durch das specifische Gewicht und das eben beschriebene Verhalten kund.

#### STIBIUM OXYDATUM ALBUM s. DIAPHORETICUM.

*Synonyme.* Stibium oxydatum album Ph. Bor., Acidum stibicum hydricum s. Hydras stibicus, Antimonium diaphoreticum ablutum Ph. Bor., Materia perlata Kerkringii, Calx Antimonii lota, Cerussa Antimonii. *Acide d'Antimoine hydraté, Acide stibique hydraté.* Antimonsäure, saures oder mildes weisses Spiessglanzoxyd.

§ 550. *Bereitung.* Dieses Präparat soll nach Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe durch Verpuffen eines Gemenges aus käuflichem Antimonmetall und Salpeter, und Auswaschen der rückständigen Masse mit verdünnter Schwefelsäure und dann Wasser dargestellt werden. Bei diesem Prozesse oxydirt sich das Metall auf Kosten der Salpetersäure des Salpeters zu Säure, welche an das Kali des Salpeters tritt und damit antimonigsaures und antimonsaures Kali erzeugt, welches durch die Schwefelsäure

wieder zerlegt wird. — Bei der seltenen Reinheit des käuflichen Antimonmetalles ist es übrigens nicht gut möglich, nach diesem Verfahren ein reines Präparat zu gewinnen; besser gelingt dieses folgendermaassen: man bereitet ein inniges Gemeng aus 1 Th. möglichst fein gepulvertem Antimonmetall und  $1\frac{1}{2}$  Th. Salpeter, trägt dieses löffelweise in einen glühenden Schmelztiegel ein, lässt nach vollendeter Verpuffung erkalten, dann die Masse von Neuem pulvern und mit 1 Th. trockenem kohlen-sauren Natron vermengen. Man füllt mit dieser Mischung einen irdenen Tiegel ganz voll, erhitzt abermals bis zum Glühen und erhält es darin  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden, je nach der in Arbeit genommenen Menge. Die erkaltete Masse wird in Pulver verwandelt und zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Aussüßwasser ohne merklichen alkalischen Geschmack abfließt. Den Rückstand kocht man nun so oft mit neuen Portionen Wasser aus, als dieses noch etwas auflöst, was man daran erkennt, dass Schwefelsäure in dem Filtrat noch eine merkliche weisse Trübung veranlasst. Man lässt die zusammengegossenen Abkochungen ablagern, giesst dann klar ab, filtrirt den trüben Rest und fügt endlich unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Man lässt den entstandenen Niederschlag einige Zeit mit der sauren Flüssigkeit digeriren, dann absetzen, sammelt, süßt ihn gut aus und lässt trocken werden. Das also erhaltene Präparat ist vollkommen rein, indem die fremden Beimengungen zum Theil mit den ersten alkalischen Laugen fortgeführt worden sind (Arsensäure), zum Theil in dem beim Aufkochen ungelöst gebliebenen Rückstand sich befinden (Eisen, Blei). —

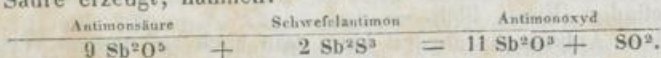
Reines Antimonsäurehydrat kann man auch auf nassem Wege folgendermaassen bereiten: Man erhitzt in einer Porzellanschale ein Gemisch aus 5 Theilen flüssigem Antimonchlorür und 2 Theilen concentrirter Salzsäure und setzt dazu in kleinen Portionen concentrirte Salpetersäure zu, so lange als noch Aufbrausen und Entwicklung von salpetriger Säure stattfindet, oder man leitet in die Antimonchlorürlösung Chlorgas ein, so lange, als dieses noch aufgenommen wird. Das also gewonnene flüssige Antimonhyperchlorid ( $Sb^2 Cl^{10}$ ) wird nun unter Umrühren mit der 20fachen Menge Wasser vermischt, wodurch es sich in Chlorwasserstoff und Antimonsäure zersetzt. Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit ab, giesst frisches Wasser auf und wiederholt diese Operation noch einige Male. Endlich wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt, und so lange ausgesüßt, bis das abfließende Wasser Silberlösung ungetrübt lässt.

§ 551. *Eigenschaften.* Das Antimonsäurehydrat ist ein rein weisses, schweres, geruchloses Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, aus Antimonsäure und Wasser (5,09 Proc.) bestehend. In anfangender Glühhitze entweicht das Wasser und es bleibt Antimonsäure von citrongelber Farbe zurück; in starker Glühhitze verliert diese  $\frac{3}{8}$  Sauerstoff und wird wieder weiss, indem sie in antimonsaures Antimonoxyd ( $Acidum stibioso-stibicum = Sb^2O^3 + Sb^2O^5$ ) übergeht, welche Verbindung man ehemals als eine selbstständige Oxydationsstufe betrachtete und sie antimonige Säure ( $Acidum stibiosum = Sb^2O^4$ )

nannte. Das auf trockenem Wege bereitete Präparat hält gewöhnlich noch etwas Kali zurück, wenn die Digestion mit der freien Säure nicht lange genug fortgesetzt ist.

Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, röthet aber doch feuchtes Curcumapapier, ebenso wird es auch von Schwefelsäure und Salpetersäure und von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht aufgenommen; von concentrirter Salzsäure wird es bei fortgesetzter Erwärmung aufgenommen, durch Zusatz von Wasser wird die Auflösung wieder zersetzt: Weinstensäure verhindert den Niederschlag. Schwefelwasserstoff bringt darin einen orangefarbenen Niederschlag hervor, welcher die der Antimonsäure entsprechende Schwefelungsstufe ist. Kaustisches Kali und Ammoniak lösen das Antimonsäurehydrat vollständig auf, doch darf bei Anwendung von Aetzkali dieses in nicht zu grossem Ueberschuss und stark verdünnt angewandt werden, denn das antimonsaure Kali ist in concentrirten alkalischen Flüssigkeiten unlöslich. Die Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, denn es bildet sich schwefelantimonsaures Schwefelkalium oder Schwefelammonium, welches gelöst bleibt; beim Zusatz einer Säure entsteht aber sogleich ein orangerother Niederschlag.

Das Antimonsäurehydrat ist unschmelzbar und feuerbeständig, wird aber, wie schon erwähnt, beim Erhitzen, unter Verlust von Wasser gelb, dann wieder weiss, indem es unter Verlust von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd übergeht. Mit Schwefelantimon erhitzt, wird die Antimonsäure zersetzt und antimonige Säure (Antimonoxyd) und schwefelige Säure erzeugt, nämlich:



Nimmt man mehr Schwefelantimon, als diesem Verhältniss entspricht, so bleibt der Ueberschuss mit der antimonigen Säure verbunden.

§ 552 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Stibium oxydatum album als solches an dem Verhalten vor dem Löthrohre: es schmilzt nicht, leuchtet stark, wird gelblich, dann wieder weiss, vermindert sich in der innern Flamme, wobei die Kohle rund umher mit einem weissen Anfluge beschlagen wird; mit Soda liefert es spröde Metallkörner. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

a. aus der rein-weissen Farbe;

b. aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohre auf der Kohle: es wird reducirt und giebt einen rein-weissen Beschlag;

c. aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre auf Platinblech in der äusseren Flamme — es giebt ein klares farbloses Glas — ein rothes Glas verräth Eisen, ein violettes Mangan, ein milchweisses Glas nach dem Abkühlen verräth erdige Beimischungen;

d. aus der vollkommenen Unlöslichkeit in destillirtem Essig, so dass die abfiltrirte saure Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch kohlensaures Natron irgend eine Trübung erleidet — ein orangerother Niederschlag durch das erstere Reagens verräth Antimonoxyd, ein weisser durch das zweite verräth erdige Beimischungen

§ 553. *Antimonium diaphoreticum.* Das ehemals unter dem Namen Antimonium diaphoreticum non ablutum officinelle Präparat, durch Verpuffen einer Mischung aus rohem Schwefelspiessglanz und Salpeter erhalten, war ein vielfach zusammengesetztes Gemenge

aus antimon- und antimonigsauerm Kali, schwefelsauerm, salpetersauerm und salpeterigsauerm Kali, nebst allen in rohem Schwefelspiessglanz vorkommenden Verunreinigungen (Blei, Eisen, Mangan, Arsenik). Wurde diese Masse mit Wasser ausgelaugt und die Auflösung zur Trockne verdampft, so blieb eine zum grössten Theil aus schwefelsauerm Kali, unzersetztem Salpeter und salpeterigsauerm Kali, nebst etwas antimon- und arsensaurem Kali, bestehende Salzmasse zurück, welche unter dem Namen *Nitrum antimoniatum* (*Kali nitricum stibiatum*) ebenfalls als Arzneimittel gebräuchlich war. Der vom Wasser ungelöst gebliebene Rückstand, das *Antimonium diaphoreticum ablutum Antiquorum*, war ein Gemenge von antimon- und antimonigsaueren Kalisalzen mit mehr oder weniger Eisen- und Bleioxyd verunreinigt, je nach Beschaffenheit des angewandten rohen Schwefelantimons. — Ein übrigens reines kalihaltiges, dem ehemaligen ausgewaschenen schweisstreibenden Spiessglanz demnach mehr entsprechendes, Präparat wird erhalten, wenn die im § 550 nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Abkochungen mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden, ohne Anwendung eines erheblichen Ueberschusses an letzterer. Der Niederschlag ist zweifach-antimonsaures Kali =  $KO + 2Sb^2O^5$ .

## STIBIUM OXYDATUM GRISEUM s. EMETICUM.

$Sb^2O^3 = 1912,90$ .

*Synonymie.* Stibium oxydatum griseum Ph. Bor., Oxydum stibiosum s. stibium basicum, Acidum stibiosum Aut. rec., Flores Antimonii. *Protoxyde d'Antimoine.* Basisches Antimonoxyd, antimonige Säure.

§ 554. *Bereitung.* a. Man schüttet in einen runden niedrigen hessischen Schmelztiegel eine beliebige Menge Antimon und hängt den Tiegel mittelst eines Kranzes, dessen Oeffnung kleiner ist, als der obere Theil des Tiegels, in einen Windofen, welcher bereits halb mit glühenden, halb mit todtten Kohlen fast angefüllt ist, und dessen Mündung durch den eisernen Kranz soweit dedeckt wird, dass nur soviel offen bleibt, als zur Hervorbringung eines Luftzuges nothwendig ist. Sobald das geschmolzene Metall glüht und dampft, stürzt man einen unglasurten bauchigen Topf, dessen Mündung nicht grösser ist, als die des Tiegels, über diesen, doch so, dass man durch Dazwischenschieben eines kleinen Scherbens an einer Seite eine Spalte zwischen beiden Gefässen offen lässt, um den Zutritt der Luft zu begünstigen. Der Antimondampf oxydirt sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu antimoniger Säure, welche in den oberen Tiegel in Gestalt von blendend weissen, glänzenden Nadeln aufsublimirt. Je nach dem Gange der Sublimation wird das Feuer durch Oeffnen oder Verschliessen der Zuglöcher gesteigert oder gemildert. Wenn nach einiger Zeit sich viel Sublimat in dem oberen Tiegel angesammelt hat, vertauscht man ihn mit einem neuen.

b. Eine beliebige Menge flüssiges Antimonchlorür durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure nach der in § 548 angegebenen Weise bereitet, wird unter fortwährendem Umrühren in die 10fache Menge heissen Wassers eingetragen. Unter Wasserzersetzung entsteht Chlorwasserstoff und Antimonoxyd, welches letztere mit einem geringen



Rückhalte (10 Proc.) Chlorür verbunden, in Gestalt eines weissen schweren Pulvers sich absondert. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit frischem Wasser, lässt absetzen u. s. w. Endlich wird der Niederschlag in eine Porzellanschale ausgegossen, diese in ein heisses Sandbad gesetzt und unter Umrühren so lange von einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt, bis diese dauernd vorwallt. Unter Aufbrausen wird das Antimonchlorür in Antimonoxyd und das Natron in Chlornatrium verwandelt. Das Antimonoxyd wird wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst und getrocknet.

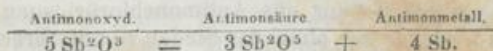
c. Höchst fein gepulvertes Antimonmetall wird mit der doppelten Menge officineller reiner Salpetersäure, welche mit dem 3—4 fachen reinem Wasser verdünnt ist übergossen, und unter Umrühren bei 55—60° Wärme so lange digerirt, als man noch eine Entwicklung von salpetriger Säure wahrnimmt. Darauf wird die saure Flüssigkeit abgossen und der Bodensatz erst mit reinem Wasser ausgesüsst und endlich mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt, um alle noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen. Der graue Rückstand, welcher ein Gemeng von metallischem Antimon mit antimoniger Säure (Antimonoxyd) und wohl auch etwas antimonsaurer antimoniger Säure ist, wird durch Abschlämmen vom regulinischen Metall möglichst befreit und so dann getrocknet. — Diese Methode ist weit weniger vortheilhaft als die beiden vorhergehenden und das Präparat ist fast stets antimonsäurehaltig, auch bleibt immer eine grosse Menge des angewandten Metalles unoxydirt zurück, dessen Entfernung durch Abschleimen sehr langweilig ist. Versucht man durch Anwendung von stärkerer Säure und durch eine höhere Temperatur die Oxydation vollständiger zu bewerkstelligen, so wird um so mehr Antimonsäure erzeugt.

§ 555. *Eigenschaften.* Das sublimirte Antimonoxyd (antimonige Säure) bildet farblose, glänzende Krystalle und zwar prismatische Nadeln mit regulären Octaedern untermengt. Das natürlich vorkommende Antimonoxyd (Weissspiessglanzerz) gehört der prismatischen Form an. Das durch Fällung bereitete Präparat ist ein weisses Pulver, doch niemals so rein weiss, wie das Antimonsäurehydrat. Es ist geruch- und fast geschmacklos, ohne Wirkung auf Reagenspapier, besteht in 100 Th. ans 84,32 Antimon und 15,68 Sauerstoff, ist in Wasser und Salpetersäure nur sehr wenig, in Weinsteinsäure und nicht allzu verdünnter Salzsäure leicht löslich, ebenso in Essigsäure und verdünnten kaustischen fixen Alkalien, nicht aber in Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt es ziemlich leicht zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Geschieht die Erhitzung in verschlossenen Gefässen, so kann es vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallen sublimirt erhalten werden. Bei Luftzutritt dagegen verwandelt es sich theilweise in antimonsaures Antimonoxyd. Mit Schwefelantimon schmilzt es in jedem Verhältniss ohne Zersetzung zusammen, und bildet damit ein rothes Glas (Vitrum Antimonii), dessen Farbe um so dunkler ausfällt, je mehr Schwefelantimon zugesetzt worden ist.

Das Antimonoxyd vereinigt sich mit mehren Säuren zu Salzen (Sa-

les stibiati), in denen es die Rolle einer Basis spielt. Diese Antimonoxydsalze wirken, wie das Antimonoxyd selbst, in kleinen Dosen Brechen erregend, in grösseren giftig; sie haben einen schwachen metallischen Geschmack, röthen Lakmuspapier und werden durch Wasser zersetzt, indem ein basisches Salz niederfällt und ein übersaures gelöst bleibt, ein Zusatz von Weinstein säure hindert die Zersetzung, daher auch der Brechweinstein durch Wasser nicht getrübt wird. Ueberhaupt modificirt die Gegenwart der Weinstein säure das Verhalten der Antimonoxydlösung gegen mehre Reagentien sehr, wie aus dem in § 588 angeführten Verhalten der Brechweinsteinlösung sich ergibt. Im Allgemeinen gilt aber von dem Antimonoxyd, was in § 547 angeführt ist.

Das Antimonoxyd zeigt übrigens auch das Verhalten einer Säure, ähnlich dem Eisenoxyd und der Thonerde, daher auch die demselben in dieser Beziehung zukommende Bezeichnung antimonige Säure (*Acidum stibiosum*), womit jedoch die früher mit diesem Namen bezeichnete Verbindung desselben mit Antimonsäure, welche *Mitscherlich* zuerst als solche kennen gelehrt hat, nicht verwechselt werden darf. Wird das auf nassem Wege bereitete Antimonoxyd mit kaustischen Alkalien, Ammoniak ausgenommen, digerirt, so verbindet es sich damit zu einem schweren krystallinischen Pulver, welches in überschüssiger alkalischer Lösung auflöslich ist und in diesem Zustande den atmosphärischen Sauerstoff rasch absorhirt, sich in antimonsaures Kali umwandelnd. Kohlensäure Alkalien werden auf nassem Wege vom Antimonoxyd nicht, oder doch nur sehr unbedeutend zersetzt, denn nur durch anhaltendes Kochen wird etwas aufgelöst, und dieses scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil wieder krystallinisch aus. Auf trockenem Wege wird die Kohlensäure ausgetrieben, und ist Alkali im Ueberschuss vorhanden und wird die Schmelzung eine Zeitlang unterhalten, so zerlegt sich das Antimonoxyd in Antimonsäure und Metall, nämlich:



Es findet also hier bei Gegenwart einer Base der entgegengesetzte Vorgang, als bei Abwesenheit derselben statt, indem nämlich beim Erhitzen von Antimonsäure mit Antimonmetall in den angemessenen Verhältnissen, letzteres aufgenommen und erstere zu Antimonoxyd reducirt wird.

§. 556. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Spiessglanzoxyd an seinem Verhalten vor dem Löhrohre. Für sich auf der Kohle erhitzt, schmilzt es, wird zu spröden Metallkörnern reducirt, ertheilt dabei der Flamme eine grünliche Farbe und setzt einen weissen Beschlag auf der Kohle ab. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

a. aus der Farbe — eine mehr graue als weisse Farbe zeigt, dass das Präparat nicht hinlänglich abgeschlemmt und mit metallischem Antimon verunreinigt ist, welches letztere auch beim Digeriren mit Salzsäure als grauschwarzes Pulver zurückbleibt; — eine in's Orange sich neigende Farbe rührt von eingemengtem Antimonoxysulfuret (*Antimonoxyd-Schwefelantimon*) her, was der Fall ist, wenn bei Bereitung durch Fällung von salzsaurer Spiessglanzlösung mit Wasser, die erstere noch schwefelwasserstoffhaltig war;

b. aus dem Verhalten vor dem Löthrohre auf Kohle in der innern Flamme — es schmilzt und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, während ein Theil zu Metall reducirt wird, das, nachdem man aufgehört hat zu blasen, noch zu glühen fortfährt, dabei einen weissen dicken Rauch, aber keinen oder nur sehr schwachen knoblauchartigen Geruch entwickelt und sich endlich mit einem Netzwerke von krystallisirtem Antimonoxyd umgiebt. — Ein Präparat, welches diese eben beschriebenen Erscheinungen in ihrer Gesammtheit nicht darbietet, ist kein Antimonoxyd oder mindestens kein reines, daher verwerflich. Der knoblauchartige Geruch rührt von einem Hinterhalt an Arsen her, welches bei Anwendung von käuflichem Metall zur Bereitung des Oxyds unvermeidlich ist und dem Präparate nicht zur Last gelegt werden kann, wenn derselbe nur nicht zu sehr vorsticht. Ein gelber Beschlag der Kohle deutet auf Blei. — Das mittelst Schwefelantimon und Salzsäure, wie im Vorhergehenden angegeben, gewonnene Präparat ist arsenfrei, wenn man die Vorsicht beobachtet, die salzsaure noch schwefelwasserstoffhaltige Lösung vor dem Filtriren und Concentriren mit Wasser, soviel als thunlich, zu verdünnen. Das wenige aufgelöste Arsen scheidet sich als Schwefelarsen, und das Blei als Chlorblei in glänzenden plattgedrückten Nadeln ab.

## STIBIUM OXYDATUM KALICO-TARTARICUM.



*Synonyme.* Tartarus stibiatus Ph. Bor., Tartras stibico-kalicus s. potassicus, Stibiotartras kalicus. Tartras Lixivae stibiatus, Tartras stibico-kalicus, Kali tartaricum stibiatum s. stibiato-tartaricum, Tartarus antimoniatum s. antimonialis s. emeticus. *Tartrate de Potasse et d'Antimoine, Tartre stibié, Emétique.* Weinstein-saures Antimonoxyd-Kali, Spiessglanzweinstein, Brechweinstein.

§ 557. *Bereitung.* In pharmaceutischen Laboratorien bereitet man den Brechweinstein am einfachsten folgendermaassen: Man erhitzt in einem irdenen Gefässe 100 Th. destillirten Wassers bis zum Sieden, fügt dazu unter Umrühren mit einem Porzellanspatel 5 Theile höchst fein zerriebenes durch Fällung aus Antimonchlorürlösung gewonnenes Antimonoxyd zu und darauf ohne das Sieden zu unterbrechen 6 Theile fein gepulverten durch Salzsäure gereinigten Weinstein. Man lässt das Ganze unter Umrühren bis zur Hälfte einkochen, und filtrirt noch siedend heiss durch Fliesspapier in ein Gefäss, worin sich 60 Theile alcoholisirten Weingeist's befinden, und rührt von Zeit zu Zeit mit einem reinen hölzernen Spatel um. Der Brechweinstein schlägt sich alsbald in Form eines blendend weissen, höchst feinen Pulvers nieder. Nachdem alle Salzlauge abfiltrirt ist, bedeckt man das Gefäss und lässt die Mischung vollständig erkalten. Man zieht hierauf die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, übergiesst das breiige Pulver mit einem gleichen Volum kalten destillirten Wassers, rührt gut um, und bringt das Ganze auf ein Seihetuch von weisser Leinwand. Nach dem Abtropfen wird das Tuch in einem Spansiebe über Fliesspapier ausgebreitet und an einem warmen Orte vollständig ausgetrocknet. — Das Präparat wird ungefähr 10 Theile betragen. — In der geistigen Mutterlauge ist nur eine äusserst geringe Menge Brechweinstein zurückgeblieben, dagegen befindet sich darin fast alles Arsen, wenn man sich eines arsenhaltigen Oxyds bedient hat, denn der Arsenikweinstein ist

in der geistigen Flüssigkeit in viel grösserer Menge löslich, der Rest ist in dem Waschwasser enthalten. — Eine erhebliche Vertheuerung des Präparats durch die Anwendung des Weingeistes findet aber keinesweges statt, da man den grössten Theil desselben durch Abdestilliren wieder gewinnen kann und andererseits durch diese Methode die Präparirung des Brechweinsteins ganz erspart wird. —

Anstatt des reinen aus Antimonchlorür bereiteten Spiessglanzoxydes lässt sich übrigens mit gleichem Erfolge das minder reine Antimonoxyd anwenden, welches man nach *Mohr's* Angabe aus schwarzem Schwefelantimon auf nachstehende Weise gewinnt. Man erhitzt in einem irdenen oder bleiernen Gefässe eine Mischung aus 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 24 Theilen Wasser bis zum Sieden und trägt in die heisse Mischung in kleinen Portionen ein Gemisch aus 12 Theilen höchst feingepulvertem Schwefelantimon und eben so viel salpetersaurem Kali ein, und zwar so, dass man nicht eher eine neue Portion einträgt, als bis die schwarze Farbe in eine weisslichgrau sich umgewandelt hat. Nachdem alles Pulver zugesetzt worden, fährt man mit dem Erhitzen fort, bis das Gemisch fast trocken erscheint. Man lässt darauf erkalten, zerrührt die grauweisse Masse zuerst mit wenigem Wasser zu einem dünnen Brei, setzt dann mehr Wasser zu und schlemmt das Oxyd in ein grösseres Gefäss möglichst vollständig von dem wenigen der Zersetzung entgangenen Schwefelantimon ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, bringt frisches Wasser darauf, welches man nach dem Absetzen wieder entfernt, und fährt mit diesem Aussüssen fort, bis das Abfließende keine merkliche saure Reaction mehr zeigt. Das ausgewaschene Oxyd befreit man zuletzt von aller noch anhängender Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlsaurem Natron, ganz in derselben Weise, wie in § 554 von dem chlorhaltigen Antimonoxyd angegeben ist. Das auf diese Art erhaltene Antimonoxyd enthält eine erhebliche Menge Schwefel eingemengt, daher man von demselben etwas mehr, als vom reinen Oxyd nehmen muss. Man nimmt beide etwa zu gleichen Theilen, was sehr nahe 12 Th. Weinstein auf das gesammte aus 12 Th. Schwefelantimon gewonnene Oxyd entspricht und man kann daher mit Beobachtung dieses Gewichtsverhältnisses das Austrocknen des Oxyds umgehen. Die Entfernung aller Schwefelsäure durch Behandlung mit kohlsaurem Natron darf man jedoch nicht unterlassen, und ebenso ist es auch nothwendig, den Brechweinstein aus der wässerigen Lösung auskrystallisiren zu lassen, die Krystalle in 3 Theilen heissen Wassers zu lösen, die heisse Lösung zu filtriren und das heisse Filtrat in Weingeist aufzufangen.

§ 558. *Eigenschaften.* Aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung krystallisirt der Brechweinstein beim Erkalten in farb- und geruchlosen, durchsichtigen, tetraëdrischen Krystallen, welche in 100 Theilen 13,44 Kali, 43,60 Antimonoxyd, 37,84 Weinsäure und 5,12 Wasser enthalten, welches Wasser beim Erwärmen bis  $+100^{\circ}$  entweicht. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Krystalle einen Theil ihres Wassers und gleichzeitig ihre Durchsichtigkeit, wobei sie mürbe werden. Sie sind in weniger als

2 Th. kochenden Wasser und in 15 Theilen kaltem, nicht in Wein-geist löslich.

Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, schmeckt schwach süsslich, hintennach ekelhaft metallisch, durch Mineralsäuren wird sie getrübt, nicht aber durch Weinstein- und Essigsäure; der durch Salzsäure verursachte Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Salzsäure leicht löslich; der durch Schwefel- und Salpetersäure verursachte Niederschlag wird durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst. Die Fällung ist übrigens in keinem Falle vollständig. Kaustisches Kali verursacht ebenfalls einen im Uebermaass dieses Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag, Ammoniak und kohlen-saure Alkalien verursachen Niederschläge welche von keinem Uebermaasse der Fällungsmittel gelöst werden, wiewohl die Fällung ebenfalls nicht vollständig stattfindet. Phosphorsaures Natron, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid sind ohne Wirkung. Schwefelwasserstoffwasser färbt die Lösung orange-gelb; ein Niederschlag entsteht erst beim Erhitzen, oder nach sehr langem Stehen, schneller aber beim Zusatz irgend einer Säure. Brunnenwasser, Seife, gerbestoffhaltige Aufgüsse von vegetabilischen Substanzen veranlassen ebenfalls eine Zersetzung, nicht aber Wein, Theeaufguss, Eiweiss, Gallerte, Milch, Zucker- und Gummilösung, Opiumaufguss, doch modificiren mehre von diesen Substanzen die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf eine auffallende Weise.

§ 559. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Brechweinstein als solchen an dem äusseren Ansehen und ganz besonders an dem Verhalten auf der Kohle vor dem Löthrohre — er wird, unter Verbreitung des bekannten eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsteinsäure, verkohlt und liefert Metallkörner, welche nach dem Erkalten spröde sind, während gleichzeitig die Kohle mit einem weissen Beschlage sich überzieht. In Auflösung erkennt man den Brechweinstein an dem im vorbergehenden § beschriebenen Verhalten seiner wässrigen Lösung — Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch die vollkommen weisse Farbe;

b. durch die vollständige Auflöslichkeit in 15 Theilen kaltem destillirten Wasser zu einer säuerlich reagirenden Flüssigkeit, welche nachdem sie mit aufgelöster Weinsteinsäure angesäuert worden, nicht durch einige Tropfen von sehr verdünnten Auflösungen von salpetersaurem Silber und von salzsaurem Baryt getrübt wird;

c. durch vollständige Auflöslichkeit des beim Zusatz von Schwefelammonium zu der vorbergehenden Lösung anfänglich entstehenden Niederschlages in einem Uebermaasse desselben Fällungsmittels, ohne dass ein nachheriger Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak irgend eine Trübung hervorbringt — das Gegentheil in dem einen oder dem andern Falle verräth fremdartige Beimischungen;

d. durch Abwesenheit von Arsenik, was man folgendermaassen erforscht: man vermischt 30 Grane von dem zu prüfenden Brechweinstein genau mit 60 Granen chlorfreiern Salpeter, trägt das Gemisch in kleinen Portionen in einen über der Weingeistlampe bis nahe zum Glühen erhitzten Porzellantiegel ein, erhält die Masse, nachdem das Ganze eingetragen, noch 10 Minuten lang im Glühen, über-giesst sie hierauf mit einer Unze destillirtem Wasser und giesst, sobald das Ganze aufgeweicht ist, alles auf ein Filter aus. Man neutralisirt hierauf das alkalische Filtrat mit verdünnter reiner Salpetersäure möglichst genau, und tröpfelt dann

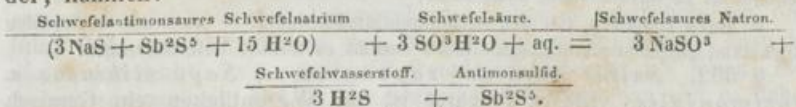
aufgelöstes salpetersaures Silber zu — eine röthliche braune Trübung verräth das Vorhandensein von Arsenik, gegenfalls bleibt die Flüssigkeit unverändert, oder wird höchstens weislich getrübt.

## STIBIUM SULFURATUM AURANTIACUM.

$$\text{Sb}^2\text{S}^3 = 2618,73.$$

*Synonyme.* Sulfur stibiatum aurantiacum Ph. bor., Sulfur auratum Antimonii, Sulfidum stibicum, Sulfuretum stibicum auratum, Subtrisulfuretum Stibii, Oxydulum Stibii hydrosulfuratum aurantiacum, Stibium hydrothionicum oxydulatum sulfuratum, *Persulfure d'Antimoine, Hydrosulfate sulfuré d'Antimoine, Soufre doré d'Antimoine.* Antimonpersulfid, Antimonsulfid, Goldschwefel, orangefarbener Spiessglanzschwefel.

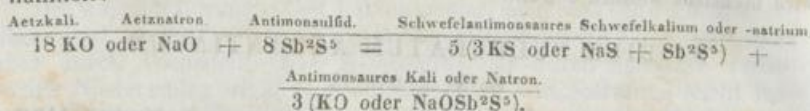
§ 560. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses Präparat nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe gewonnen ist die der Antimonsäure entsprechende Schwefelungsstufe des Antimons, besitzt selbst den Charakter einer Säure, nämlich einer solchen, worin das säuernde Element Schwefel ist und führt als solche in der systematischen Nomenclatur den Namen Sulfidum stibicum. — Behufs der Darstellung werden 10 Theile krystallisirtes schwefelantimonsaures Schwefelnatrium (§ 499) in einem irdenen Gefässe mit der 6fachen Menge heissen destillirten Wassers übergossen, die Auflösung wird durch Umrühren befördert, sodann filtrirt und hierauf unter fortdauerndem Umrühren und in einem dünnen Strahl in ein Gemisch aus 3 Theilen arsenikfreier rauchender Schwefelsäure und 100 Theilen Wasser eingetragen, wobei man sich vor dem Einathmen des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases wohl in Acht zu nehmen hat. Unter Aufbrausen fällt das Antimonsulfid in Form eines feurig orangerothten Pulvers nieder, nämlich:



Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgelassen, frisch aufgekochtes Wasser aufgegossen, abermals absetzen gelassen, und so fortgefahren, bis das Aussüßwasser hinreichend rein abfließt. Darauf wird der Niederschlag auf einem Seihetuche gesammelt, nach dem Abtropfen ausgepresst und endlich auf Fliesspapier ausgebreitet an einem mässig warmen Orte möglichst schnell getrocknet.

Der auf die eben beschriebene Weise gewonnene Goldschwefel ist ein feines, lockeres, fast geruch- und geschmackloses Pulver, von schön dunkler orangerother Farbe; in vollkommen trockenem Zustande in 100 Theilen aus 61,59 Antimon und 38,41 Schwefel bestehend, in Wasser, Weingeist und stark verdünnter Weinsteinsäure unlöslich, obwohl letztere immer eine Spur von Antimonoxyd aufnimmt, dessen Bildung beim Trocknen an der Luft nicht umgangen werden kann. Man erkennt dieses an der orangerothten Trübung, welche Schwefelwasserstoff in der abfiltrirten weinsteinsäuren Lösung hervorbringt. Mit kaustischer alkalischer Lauge übergossen, wird es sehr schnell entfärbt,

die Flüssigkeit enthält ein schwefelantimonsaures Schwefelsalz und es bleibt ein weisses Pulver zurück, welches antimonsaures Alkali ist, nämlich:



Bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Lauge und bei hinreichender Verdünnung geht auch dieses in die Anflösung über. — Aetzammoniak verhält sich in ähnlicher Weise, nur lässt dieses etwaige Einmengen von Antimonsulfür zurück. Alkalische Schwefelmetalle lösen den Goldschwefel ohne Rückstand auf; Salzsäure löst ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von  $\frac{5}{8}$  des Schwefels zu Antimonchlorür auf.

In Berührung mit sauren Substanzen, als Säuren, sauren Salzen und sauren Pflanzensäften, erleidet der Goldschwefel eine allmähige Zerlegung, es wird Schwefelwasserstoff und Antimonoxyd erzeugt, wodurch solche Mischungen heftig brechenerregende Wirkungen erhalten. Mischungen aus Kalomel und Goldschwefel sind ebenfalls einer allmählig eintretenden gegenseitigen Zerlegung der Bestandtheile unterworfen (§ 329).

§ 561. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Goldschwefel an der Farbe und dem Verhalten vor dem Löthrohre, welches mit dem des Schwefelantimons übereinstimmt (§ 564.) — Man erforscht die gute Beschaffenheit desselben:

a. durch Schütteln mit destillirtem Wasser, Filtriren und Prüfen des Filtrats mit Reagenspapieren, und durch Verdunsten desselben — es darf weder sauer noch alkalisch reagiren, noch auch einen merklichen Rückstand hinterlassen, gegenfalls ist es unvollständig ausgesüsst;

b. durch Digeriren mit Schwefelammoniumflüssigkeit — es muss ohne allen Rückstand aufgelöst werden, gegentheils enthält es fremde Beimischungen.

§ 562. *Sulfur auratum saponatum s. Sapo stibiatus s. antimonialis.* Dieses Präparat ist im Wesentlichen ein Gemisch aus dem in § 499 beschriebenen Goldschwefelsalz und Alkaliseife in dem Verhältnisse von 1 : 3 und soll nach der gewöhnlichen Vorschrift durch Auflösen von 1 Theil Goldschwefel (Antimonsulfid) in Aetzkallilauge (vgl. § 403), Verdünnen und Filtriren der Auflösung, Vermischen des Filtrats mit 6 Th. medicinischer Seife und Verdunsten der Mischung bis zur Pillenconsistenz bereitet werden. Bei langdauernder Aufbewahrung, besonders wenn der Zutritt der Luft nicht hinreichend abgeschlossen ist, erleidet das Präparat allmählig eine Zersetzung, das Schwefelantimonsalz oxydirt sich allmählig zu antimonig- und endlich zu antimonsauren Kali. Es ist daher vorzuziehen, die Spiessglanzseife nur in geringer Menge vorrätzig zu halten, besonders da sie sich mit Anwendung des Goldschwefelsalzes (§ 499) sehr schnell in jeder Quantität darstellen lässt. Man zerreibt zu diesem Behufe in einem Porcellanmörser 1 Theil dieses Salzes zu Pulver, fügt dazu 1 Th. heisses Wasser und darauf, sobald das Salz mit Hilfe äusserer Wärme gelöst ist, 3 Theile Seifenpulver. Man mischt alles wohl unter einander und hebt dann die fertige Seife in einem Gefässe mit weiter Mündung,

welches sich mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschliessen lässt, auf. Sollte übrigens das Präparat ein röthliches Ansehen besitzen, so darf man nur einige Tropfen Aetzlauge zusetzen, wo dann sogleich alle Farbe verschwindet.

Als Zeichen der Güte für die Spiessglanzseife gilt, dass sie beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas orangeroth färben muss, in Folge einer Ausscheidung von Antimonsulfid. — Das Präparat wird durch alle saure, erdige und metallische Salze zerlegt.

Auch die sogenannte flüssige Spiessglanzseife (Liquor Saponis stibiati s. Tinctura Antimonii saponata s. Jacobi) kann sehr zweckmässig in ähnlicher Weise mit Anwendung des Goldschwefelsalzes bereitet werden. Man löst zu diesem Behufe einerseits 2 Theile des Salzes in 4 Theilen heissen Wassers, andererseits aber 3 Theile geschabte medicinische Seife in einer Mischung aus 6 Theilen rectificirtem Weingeist und 4 Th. Wasser, und vermischt dann beide Lösungen mit einander. Man filtrirt, setzt zu dem Filtrat einige Tropfen Aetzlauge und bewahrt es in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Das Präparat bildet eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit, welche denselben Zersetzungen unterworfen ist, wie die feste Spiessglanzseife.

#### STIBIUM SULFURATUM NIGRUM.

$Sb^2S^3 = 2216,40.$

*Synonyme.* Sulfuretum s. Sulfidum stibiosum crystallisatum, Antimonium nigrum. *Sulfure noir d'Antimoine.* Schwarzes oder krystallinisches Schwefelspiessglanz, antimoniges Sulfid, Antimonsulfür, Aderthhalb-Schwefelantimon.

§ 563. *Vorkommen und Bereitung.* Diese dem Antimonoxyd entsprechende Schwefelantimonverbindung kommt natürlich vor und führt bei den Mineralogen den Namen Grauspiessglanzerz, doch ist dieses gewöhnlich mit mancherlei fremden Substanzen, als Eisen, Blei, Arsen, verunreinigt; Behufs der arzneilichen Anwendung soll es daher künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, 7 Th. Antimon und 3 Th. Schwefel, dargestellt werden. Das Schmelzen geschieht in einem irdenen Tiegel unter einer Decke von Kochsalz um den Zutritt der Luft abzuhalten, welche die Bildung von Antimonoxyd veranlassen würde. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefel entweicht dieser gasförmig, indem auf trockenem Wege keine höhere Schwefelungsstufe entsteht, bei vorhandenem überschüssigem Metall sondert sich dieser im Tiegel unter dem Schwefelantimon ab.

§ 564. *Eigenschaften.* Das in vorhergehender Weise gewonnene Schwefelantimon bildet eine schwarze, glänzende, krystallinisch strahlige Masse, giebt durch Stossen und Beuteln ein schwarzes, glanzloses, schweres Pulver, besteht in 100 Theilen aus 72,77 Spiessglanz und 27,23 Schwefel, besitzt ein specifisches Gewicht = 4,6, schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur. Bringt man geschmolzenes Schwefelantimon noch glühend in kaltes Wasser, so bietet die erstarrte Masse keine krystallinische Structur mehr da, ist amorph, besitzt ein spec. Gewicht = 4,15 und giebt



nun ein rothbraunes Pulver \*). Das Schwefelantimon ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; die Flüssigkeit enthält Antimonchlorür ( $\text{Sb}^2\text{Cl}^6$ ) in wässriger Salzsäure gelöst. Wird das Antimonsulfür an der Luft schwach glühend erhalten, so oxydirt es sich leicht, der Schwefel zu schwefeliger Säure, welche entweicht, das Antimon zu einem grauen Gemenge aus antimoniger Säure (Antimonoxyd) und antimonsaurem Antimonoxyd (antimonige Säure der früheren Schriftsteller). Man nannte diesen grauen Rückstand ehemals Spiessglanzasche (Cinis Antimonii). Bei Anwendung von rohem Schwefelantimon enthält diese Asche alle fremden Einmengungen dieses letzteren.

Mit Kohle gemengt in verschlossenen Gefässen der Weissglühhitze ausgesetzt, wird das Antimonsulfür unter Bildung von Schwefelkohlenstoff (§ 231) zu Metall reducirt. Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoffgas entschweifelt. Viele Metalle, selbst Silber, entziehen ihm in der Hitze den Schwefel und scheiden Antimon ab, welches aber stets von dem reducirten Metall etwas zurück behält. Mit Antimonoxyd schmilzt es ohne wechselseitige Zersetzung zusammen, ein mehr oder weniger dunkelrothes Glas bildend (Vitrum Antimonii), dessen Farbetiefe im Verhältniss zum Gehalte an Antimonsulfür steht. Enthält das Antimonoxyd, welches man mit dem Schwefelantimon zusammen schmilzt, Antimonsäure, so wird diese unter Bildung von schwefeliger Säure zu Antimonoxyd reducirt.

Das Anderthalbschwefelantimon (weil darin auf 1 At. Antimon  $1\frac{1}{2}$  At. Schwefel enthalten sind) zeigt wie das Anderthalbsauerstoffantimon ein amphoterer chemisches Verhalten, es tritt bald als Base, bald als Säure auf, und in Bezug auf das letztere Verhalten gebührt ihm auch die Bezeichnung Sulfidum stibiosum (antimoniges Sulfid). Kocht man fein gepulvertes Schwefelantimon mit verdünnter Aetzkallilauge, so findet eine wechselseitige theilweise Zerlegung statt, wodurch Antimonoxyd und Schwefelkalium entstehen. Letzteres geht als antimonschwefeliges Schwefelkalium in die Auflösung über, das Antimonoxyd bleibt zum Theile mit Schwefelantimon, zum Theil mit Kali verbunden in dem ungelösten Rückstande, doch findet sich auch etwas davon in der Auflösung, und zwar um so mehr, je verdünnter die alkalische Lauge war. Die Auflösung selbst trübt sich beim Erkalten und lässt einen Theil des Schwefelantimons mit brauner Farbe fallen. Dieser Niederschlag ist aber nicht reines Schwefelantimon, sondern enthält nebenbei eine beträchtliche Menge alkalisches Schwefelmetall und wohl auch Antimonoxyd. Beide Einmengungen kann man durch Digeriren mit verdünnter Weinsteinsäurelösung wegnehmen. Das in der Auflösung zurückgebliebene Anderthalbschwefelantimon geht beim Zutritte der Luft

\*) Dieses amorphe Schwefelantimon wird auch erzeugt, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung eines Antimonoxydsalzes, z. B. Brechweinstein, leitet, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag (Schwefelantimonhydrat) bei einer Temperatur etwas über  $100^\circ$  trocknet. Durch stärkere Erhitzung, eben so durch mehrtägiges Stehen in Berührung mit Salzsäure wird es schwarz und krystallinisch.

allmählig in Dritthalbschwefelantimon über, indem es aus einem Theile Schwefelkalium, dessen Kalium durch Sauerstoffabsorption zu Kali wird, Schwefel aufnimmt. — Auflösungen von Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium mit feingepulvertem Schwefelantimon digerirt, nehmen letzteres ohne Rückstand auf, doch ist es noch nicht gelungen, krystallisirbare Verbindungen aus diesen Auflösungen zu isoliren. Hat man die Auflösung des alkalischen Schwefelmetalles in der Siedehitze mit Schwefelantimon gesättigt, so sondert sich beim Erkalten eine Verbindung von vielem Schwefelantimon mit wenigem Schwefelalkalimetall aus, welche vom Wasser nicht aufgelöst, aber durch langes Auswaschen zersetzt wird. In der Natur kommen viele Verbindungen von Anderthalbschwefelantimon mit basischen Sulfureten von Schwermetallen schön krystallisirt vor, so mit Schwefelblei, in verschiedenen Sättigungsgraden (Plagionit, Jamesonit, Zinkenit, Federerz), mit Schwefeleisen (Berthierit), Schwefelnickel u. s. w. Das Rothspießglanzerz ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd.

§ 565. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das schwarze Schwefelantimon als solches am äusseren Ansehen und dem Verhalten vor dem Löthrohre: mit trockenem kohlen-sauren Natron gemengt und auf der Kohle in der innern Flamme erhitzt, wird es zu Metallkörnern reducirt, und die Kohle dabei mit einem weissen Beschlage überzogen; die Metallkörner sind nach dem Erkalten spröde und zeigen, für sich erhitzt, das Verhalten des Antimonmetalles (§ 545.) Die gute Beschaffenheit wird folgendermaassen erforscht:

a. man übergiesst 10 Grane von dem fein zerriebenen Präparat in einem kleinen Probirkolben mit dem Sechsfachen reiner Salzsäure, erwärmt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und erhält es dabei einige Minuten hindurch, zuletzt fügt man einige Tropfen Salpetersäure<sup>\*)</sup> zu — es muss eine vollständige Auflösung erfolgen, und in dieser letztern nach dem Erkalten keine krystallinische Ablagerung (Chlorblei) entstehen;

b. man versetzt die im Vorhergehenden erhaltene Auflösung mit Schwefelammonium in Uebermaass — der Anfangs entstehende orangerothe Niederschlag muss sich vollständig wieder auflösen zu einer klaren Flüssigkeit: ein unlöslicher Rückstand verräth fremde Substanzen<sup>\*\*</sup>).

§ 566. *Hepar Antimonii et Crocus Metallorum.* Von einer Mischung aus gleichen Theilen fein gepulvertem Schwefelantimon und salpetersaurem Kali wird eine kleine Portion, etwa  $\frac{1}{4}$  Pfund in

<sup>\*)</sup> Vollkommen reines Schwefelantimon ist auch ohne Zusatz von Salpetersäure in Salzsäure löslich: doch enthält das künstlich gewonnene Präparat gewöhnlich etwas regulinisches Metall, welches von der blossen Salzsäure nicht aufgenommen wird.

<sup>\*\*</sup>) Wünscht man das eine oder das andere Antimonpräparat auf eine andere Weise als durch den Geruch auf Arsen zu prüfen, so kann man zu diesem Behufe folgendermaassen verfahren: Man mengt etwa 15 Gran von dem fraglichen Präparate mit der 5fachen Menge eines Gemisches aus 2 Th. trockenem kohlen-sauren Natrons und 3 Th. reinen Salpeters, und trägt die Mischung portionweise in einen kleinen, bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel ein. Nach dem Erkalten wird die geglühte Masse zu feinem Pulver zerrieben, dieses mit reinem Wasser übergossen, filtrirt, das Filtrat behutsam mit reiner Salpetersäure neutralisirt, abermals filtrirt, wenn eine Trübung entstanden sein sollte, und nun einige Tropfen salpetersaure Silberlösung zugesetzt: bei Anwesenheit von Arsen entsteht eine bräunlichrothe Fällung von arsensaurem Silberoxyd.

eine eiserne Schale gethan, und durch Berührung mit einer glühenden Kohle entzündet. Sowie die Verpuffung stattgefunden hat, wird auf die noch glühende Masse eine neue Portion von dem Pulver geschüttet, worauf abermals Entzündung eintritt. Man fährt so fort, bis alle fertige Mischung verbraucht ist, bedeckt dann das Gefäß und lässt erkalten. Bei diesem Prozesse werden die Bestandtheile eines Theils des Schwefelantimons durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt, es entsteht Schwefelsäure und, weil nur wenig Salpeter vorhanden war, Antimonoxyd, welche beide mit Kali aus dem Salpeter in Verbindung treten. Gleichzeitig erzeugt sich aber auch durch Reaction eines Theils des Kalis des zerstörten Salpeters auf einen andern Theil des Schwefelantimons durch Wechseltausch Schwefelkalium und Antimonoxyd, welche jedes für sich mit Schwefelantimon sich verbinden, das eine Schwefelantimon-Schwefelkalium (antimonschwefeliges Schwefelkalium), das andere Schwefelantimon-Antimonoxyd (Antimonoxysulfuret) erzeugend. Die verpuffte Masse ist also ein Gemeng aus schwefelsaurem Kali, Antimonoxydkali, Antimonoxysulfuret und Schwefelantimon-Schwefelkalium. Wasser entzieht derselben schwefelsaures Kali, freies Kali und Schwefelkalium. Das freie Kali führt etwas Antimonoxyd, und das Schwefelkalium etwas Schwefelantimon in die Auflösung über, welche beim Erkalten beide in Gestalt von oxydhaltigem Kermes niederfallen.

Die erkaltete leberbraune Masse führt den Namen Spiessglanz-leber (Hepar Antimonii s. Kali stibiato-sulfuratum). Der nach Behandlung mit heissem Wasser ungelöst zurückbleibende Rückstand heisst Metallsafran oder auch braunes Spiessglanzoxyd (Crocus Metallorum s. Stibium oxydulatum fuscum). Es ist ein mehr oder weniger braunes oder rostfarbenes Pulver, geschmack- und geruchlos, aus Antimonoxyd-Schwefelantimon (Antimonoxysulfuret) und Antimonoxydkali (antimonigsaurer Kali) bestehend, mit allen Verunreinigungen des natürlichen Schwefelantimons. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, in Auflösungen von Weinsteinsäure und Weinstein zum Theil, in erhitzter Salzsäure vollständig löslich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

#### STIBIUM SULFURATUM RUBEUM.

*Synonyme.* Sulfur stibiatum rubeum Ph. Bor., Sulfuretum stibiosum rubeum, Sulfuretum Antimonii s. Stibii rubeum s. hydratum s. cum aqua, Stibium hydrothionicum, Oxydum Stibii hydrosulfuratum rubrum, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum. *Sulfure brun d'Antimoine, Soushydrosulfate de Antimoine, Kermés minéral.* Braunrother Spiessglanzschwefel, Mineralkermes, Spiessglanzkermes, Karthäuserpulver.

§ 567. *Bereitung und Zusammensetzung.* Das mit dem Namen Mineralkermes bezeichnete Heilmittel ist in chemischer Beziehung Gegenstand vielfältiger Versuche gewesen, aus den im Wesentlichen hervorgeht, dass dasselbe kein reines Schwefelantimon oder Schwefelantimonhydrat ist, sondern neben diesem Schwefelalkalimetall, Antimonoxyd und wohl auch antimonsaures Kali enthält, und zwar in abweichenden Mengen je nach dem befolgten Bereitungsverfahren und

den anderweitigen bei der Bereitung obgewalteten Verhältnissen. Die ursprüngliche Bereitung war auf nassem Wege und bestand darin, dass man feingepulvertes schwarzes Schwefelantimon mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Alkali anhaltend durch mehrere Stunden kochte, die Abkochung heiss filtrirte und erkalten liess, wo sich dann eine geringe Menge sogenannten Mineralkermes in Gestalt eines rothbraunen Pulvers niederschlug. Bei diesem Processe findet zwischen einem kleinen Theile des Alkalis und des Schwefelantimons eine wechselseitige Zerlegung statt, wodurch Schwefelkalium und Antimonoxyd entstehen. Das Antimonoxyd wird durch das vorwaltende kohlen-saure Alkali aufgelöst erhalten, und ebenso führt auch das Schwefelkalium einen Theil Schwefelantimon in die Flüssigkeit über und zwar in der Wärme mehr, als die Flüssigkeit beim Erkalten aufgelöst erhalten kann, und dieses Mehr scheidet sich eben im Zustande von Kermes aus. Dieser Kermes ist amorphes Schwefelantimon mit einer geringen Beimengung eines Schwefelantimonsatzes mit alkalischer Basis, welches durch anhaltendes Auswaschen zwar sehr vermindert, aber nicht vollständig entfernt werden kann, er enthält kein Antimonoxyd (*Berzelius*, *H. Rose*) und wirkt wenig brechenerregend. Ist jedoch die Auskocung sehr lange fortgesetzt, und sehr oft wiederholt, auch das Schwefelantimon in sehr fein zertheiltem Zustande angewandt worden, wodurch eine viel grössere Menge Schwefelantimon zerlegt wird und vielmehr Antimonoxyd entsteht, als das vorhandene freie Alkali beim Erkalten in Berührung mit der Luft aufgelöst zurückhalten kann, so scheidet sich während des Erkalten der Lauge gleichzeitig mit dem Kermes auch Antimonoxyd ab. Dieses Antimonoxyd ist dem eigentlichen Kermes nur mechanisch beigemischt, nicht aber chemisch damit verbunden, wie man sich am besten durch das Mikroskop überzeugen kann. Der eigentliche Kermes erscheint nämlich als rothe oder braunrothe Körner; enthält er Antimonoxyd, so bildet dieses in ihm deutliche Krystalle, die gewöhnlich als sechseitige Säulen, bisweilen als feine Nadeln erscheinen; auch giebt ein solcher Kermes, wenn er in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas geschmolzen und dann zerrieben wird, ein mehr oder weniger röthlichbraunes Pulver, während das Pulver von oxydfreiem Kermes nach solcher Behandlung schwarz erscheint (*H. Rose*). Wendet man zur Auskocung hydratisches, durch Präcipitation gewonnenes Schwefelantimon an, und unterhält nach gescheneher vollständiger Auflösung das Kochen noch eine Stunde hindurch: so ist der beim Erkalten sich abscheidende Kermes Schwefelantimon-Antimonoxyd ( $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^3$ ) mit etwas beigemisctem alkalischen Schwefelsalz, dessen Alkaligehalt jedoch bei gutem Auswaschen nicht über 2 Proc. beträgt (*Liebig*).

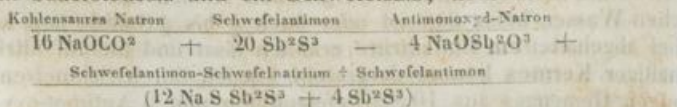
Die zweite Bereitungsart des Kermes ist die auf trockenem Wege; sie wurde ursprünglich von *Geoffroy* an die Stelle der vorhergehenden, von *Lemery* gegebenen, welche verhältnissmässig nur geringe Ausbeute liefert, eingeführt und besteht im Wesentlichen im Zusammenschmelzen eines Gemenges aus Schwefelantimon und kohlen-saurem Alkali, Pulvern und Auskochen der gewonnenen Masse mit Wasser und Erkaltenlassen. Das beste Verhältniss der anzuwendenden Sub-

stanzen ist nach *Berzelius* 1 reines kohlen-saures Kali und  $2\frac{2}{3}$  Schwefelantimon, was nahe genau gleichen MG. von beiden entspricht. Bei einer Temperatur, welche die zur Schmelzung des Gemenges nothwendige nicht übersteigt, entsteht, unter Austreibung der Kohlensäure und wechselseitiger theilweiser Zersetzung der auf einander wirkenden Substanzen, eine aus 1 MG. Antimonoxydkali und 3 MG. Schwefelantimon-Schwefelkalium bestehende Masse, nämlich  $4KO + 4Sb^2S^3 = KOSb^2O^3 + 3KSSb^2S^3$ , welche durch Behandlung mit kochendem Wasser zerlegt wird in ein basischeres Schwefelantimon-Schwefelkalium (schwefelantimonigsaures Schwefelkalium) und ein basischeres Antimonoxydkali (antimonigsaures Kali), welche in die Auflösung übergehen, und in Antimonoxyd-Schwefelantimon (Antimonoxysulfuret), welches nebst Antimonoxydkali und Schwefelantimon-Schwefelkalium, beide mit überwiegendem elektronegativen Bestandtheile, in dem ungelösten Rückstande verbleibt. Beim Erkalten der siedend heiss filtrirten Flüssigkeit fällt ein Theil des Schwefelantimons, so wie auch des Antimonoxyds als antimonoxydhaltiger Kermes nieder. Wird die von dem niedergefallenen Kermes getrennte Lauge von Neuem mit dem ungelösten Rückstande gekocht, so werden abermals Antheile von den zuletzt erwähnten Bestandtheilen dieses Rückstandes aufgelöst, die sich beim Erkalten wieder absetzen, und diess kann fortgesetzt werden, bis dass nur die Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Der Gehalt des also gewonnenen Kermes an Antimonoxyd bleibt sich übrigens ebenfalls nicht gleich, und ist sehr abhängig von den Verhältnissen, welche während des ganzen Processes obgewaltet haben. War z. B. die Schmelzung bei einer höheren Hitze ausgeführt und auch länger unterhalten worden, als gerade nöthig war, so findet sich regulinisches Antimon in der geschmolzenen Masse, indem unter solchen Verhältnissen ein Theil des Antimonoxydkalis in antimonsaures Kali übergeht. In Folge dieses durch den ersten Umstand verminderten Gehaltes an Antimonoxydkali wird die Lauge weniger Antimonoxyd aufnehmen, daher auch weniger absetzen. Ebenso ist auch die Dauer des Kochens, die Form der Gefässe, ob sie den Zutritt der Luft mehr oder minder begünstigen, nicht ohne Einfluss auf die Menge sich auflösenden und abscheidenden Oxyds. Bei Luftzutritt wird nämlich Sauerstoff absorbirt, dadurch ein Theil des Schwefelkaliums in Kali, ein Theil des Anderthalbschwefelantimons durch Aufnahme des sich hierbei abscheidenden Schwefels in Dritthalbschwefelantimon umgewandelt, und in Folge des also vermehrten Kaligehaltes eine grössere Menge Antimonoxyd aufgenommen.

Die älteren Ausgaben der Preussischen Pharmacopöe verordneten zur Bereitung des Kermes, ein Gemeng aus 1 trockenem kohlen-sauren Natron und 2 Schwefelantimon zu schmelzen, die geschmolzene feingepulverte Masse mit Wasser auszukochen und mit der nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen Kermes abgegossenen Lauge das Auskochen des Rückstandes so oft zu wiederholen, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erhalten wurde. Diese Methode weicht von der oben erwähnten, von *Berzelius* empfohlenen, durch ein

grösseres Verhältniss an Alkali ab, in Folge dessen der Oxydgehalt des Präparats grösser ausfällt. Die gegenwärtig gültige Pharmacopöe verordnet anstatt des Schwefelantimons entsprechende Mengen an Metall und Schwefel. Unter solchen Verhältnissen ist es noch weit schwieriger, ein sich gleich bleibendes Präparat zu gewinnen, da bei aller Sorgfalt der Verlust eines Theils Schwefel durch Verflüchtigung nicht vermieden werden kann; dieser Verlust wird aber verschieden sein, je nach der mehr oder weniger feinen Zertheilung und innigen Vermischung der angewandten Materialien, je nach der in Arbeit genommenen Menge von dem Gemische, und endlich je nachdem die Erhitzung des letztern mehr oder minder schnell gesteigert worden ist. Diess kann aber anderseits nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des zu erzielenden Kermes bleiben.

Eine sehr gute Methode zur Bereitung des Kermes, welche aus beiden, der auf nassem und auf trockenem Wege, zusammengesetzt ist, hat *Liebig* gegeben. Sie besteht in Folgendem: Vier Theile gepulvertes reines Schwefelantimon werden mit 1 Theil vollkommen trockenem kohlensauren Natron gemengt, und bei Rothglühhitze unter öfterem Umrühren so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Zum Umrühren bedient man sich eines Pfeifenstiels und vermeidet sorgfältig alle Geräthschaften von Eisen. Die geschmolzene Masse giesst man auf eine Steinplatte aus, zerreibt sie nach dem Erkalten zum feinsten Pulver und trägt dieses in die kochende Lösung von 2 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron (auf 1 Theil gepulverte Masse) in 16 Theilen Wasser, kocht eine Stunde lang in einem offenen Gefässe unter fleissigem Umrühren und filtrirt noch heiss. Nach dem Erkalten giesst man die klare Lauge von dem niedergefallenen Kermes ab und kocht sie wiederum mit dem unaufgelösten Rückstande, welcher im Kochgefässe un- auf dem Filter blieb, wo sich beim Erkalten wiederum Kermes niederschlägt. Man wiederholt diese Operation so oft, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erzielt wird. Sämmtlicher Kermes wird zuletzt vereint, und so lange mit kaltem, nicht warmem, Wasser ausgewaschen, bis das Aussüsswasser beim Verdampfen keine merklichen Spuren von Salzen hinterlässt, worauf man ihn auf Papier ausbreitet und bei Anwendung von sehr gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes trocknet. — Der Vorgang bei diesem Prozesse scheint folgender zu sein: beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Schwefelantimon (antimoniges Sulfid) in dem angegebenen Verhältnisse entweicht die Kohlensäure und es entsteht durch Wechselwirkung zwischen dem Oxyd (Natron) und dem Sulfid (Schwefelantimon) ein Sauerstoffsalz und ein Schwefelsalz, nämlich:



Das überschüssige Schwefelantimon macht, dass die Masse vom Wasser nicht angegriffen wird. Wird sie aber fein gepulvert und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, so entzieht dieses dem Schwefelsalz den Schwefelantimonüberschuss, indem es sich damit

wechselseitig in  $3 \text{ Na S Sb}^2\text{S}^3 + \text{Na O Sb}^2\text{S}^3$  zersetzt und das gesammte schwefelantimonigsaurer Salz (15 MG.) geht in die heisse Lösung über. Gleichzeitig tritt aber auch die Kohlensäure des kohlensauren Natrons an das Natron des während des Schmelzens entstandenen Antimonoxynatrons, macht dadurch die antimonige Säure frei, welche dem aufgelösten Schwefelsalz einen Theil des antimonigen Sulfids entziehend, sich in Antimonoxysulfuret =  $4 (\text{Sb}^2\text{O}^3 \text{ 2 Sb}^2\text{S}^3)$ , das einbasische Schwefelantimonisalz aber in ein Gemisch von  $4 (3 \text{ NaS} + \text{Sb}^2\text{S}^3)$  und  $3 (\text{NaS Sb}^2\text{S}^3)$  umwandelt. Die heisse Flüssigkeit enthält beide letzteren Schwefelsalze und ausserdem  $\text{NaO Sb}^2\text{O}^3 + 4 \text{ NaOCO}^2$  gelöst. Während des Kochens bei Luftzutritt verwandelt sich  $3 (\text{NaS Sb}^2\text{S}^3)$  durch Sauerstoffabsorption allmählig in  $2 \text{ NaO} + (\text{NaS Sb}^2\text{S}^5 + 2 \text{ Sb}^2\text{S}^3)$ . Das Natron nimmt aus dem Oxysulfuret Antimonoxyd auf, es entsteht  $2 (\text{NaO Sb}^2\text{O}^3)$  und  $4 \text{ Sb}^2\text{S}^3$  werden frei, welche in der Siedehitze vom dreibasischen Schwefelantimonisalz aufgelöst werden, während dem Erkalten aber sammt der obenerwähnten Doppelverbindung aus  $\text{NaS Sb}^2\text{S}^5$  und  $2 \text{ Sb}^2\text{S}^3$  niederfallen. Die heisse Flüssigkeit enthält ausserdem noch eine grössere Menge Antimonoxyd aufgelöst, als sie beim Erkalten zurückbehalten kann, und dieses scheidet sich ebenfalls mit dem Kermes gleichzeitig ab. Beim Aussüssen mit kaltem Wasser wird das einbasische schwefelantimonisaurer Schwefelnatrium zum grössten Theile in sich auflösendem dreibasischen Salz und ungelöst bleibendem Antimonsulfid zerlegt.

Wenn aber aus allem diesen, theils aus eigenen (*Kastner's Archiv* 1830), theils aus den Beobachtungen der zuverlässigsten Experimentatoren entnommenen, Erfahrungen die wechselnde Zusammensetzung des nach den üblichen Methoden bereiteten Kermes unzweifelhaft hervorgeht: so dürfte es wohl am zweckmässigsten erscheinen, den officinellen Kermes aus den Pharmakopöen zu verbannen und durch zwei Präparate von constanter Zusammensetzung, nämlich einen oxydfreien (*Stibium sulfuratum rubrum*) und einen oxydhaltigen Kermes (*Stibium oxydato-sulfuratum*) zu ersetzen. — Den ersteren würde man gewinnen entweder durch Fällung einer sehr verdünnten Brechweinsteinlösung durch Schwefelwasserstoffgas, wie schon *Döbereiner* empfohlen, oder durch Fällung einer verdünnten Auflösung von schwefelantimonigsaurer Schwefelkalium mit verdünnter reiner Salzsäure. Diese Auflösung lässt sich aber leicht darstellen, indem man in einem passenden Digerirkolben oder sonstigen Gefässe Einfach-Schwefelcalcium (durch starkes Glühen eines Gemisches aus 1 Aetzkalk und  $\frac{1}{2}$  Schwefelblumen bereitet), kohlensaures Kali und fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon zu gleichen Theilen mit dem 20- bis 30fachen Wasser heiss digerirt oder auch  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht, dann bei abgehaltenem Luftzutritte erkalten lässt und hierauf filtrirt. Oxydhaltiger Kermes könnte dargestellt werden durch Schmelzen eines innigen Gemenges aus 10 Schwefelantimon und 4 Antimonoxyd und Verwandelung der geschmolzenen Masse in ein höchst feines Pulver.

§ 568. *Eigenschaften.* Der Mineralkermes ist ein feines geruch- und geschmacklos, braunrothes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich; durch anhaltendes Kochen mit vielem Wasser wird er aber

zersetzt, und als Antimonoxyd aufgenommen. Kalte verdünnte Mineralsäuren, ebenso auch Pflanzensäuren wirken nicht auf den oxydfreien Kermes, nehmen aber aus dem oxydhaltigen das Antimonoxyd auf und hinterlassen oxydfreien Kermes. Erhitzte concentrirte Salzsäure löst ihn ohne erheblichen Rückstand unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Aetzammoniak wirkt wenig darauf ein; Aetzkalilauge zersetzt ihn und löst ihn theilweise auf mit Hinterlassung eines gelben Pulvers. Gegen Kalomel verhält er sich dem Goldschwefel ähnlich.

§ 569. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Mineralkermes an der Farbe und dem Verhalten vor dem Löthrohre, welches mit dem des schwarzen Schwefelantimons übereinstimmt. — Die gute Beschaffenheit bedingt:

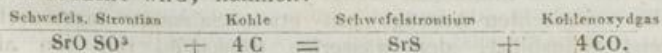
- a. ein der obigen Angabe entsprechendes Aeussere;
- b. Indifferenz gegen reines Wasser, so dass damit geschütteltes und wieder abfiltrirtes destillirtes Wasser keine Reaction auf Reagenspapiere ausübt und auch beim Verdunsten keinen merklichen Rückstand hinterlässt — das Gegentheil verrieth ein unvollständiges Aussüssen;
- c. vollständige Löslichkeit in Schwefelammoniumflüssigkeit — ein Rückstand verrieth fremdartige Beimischungen.

### STRONTIUM.

Sr = 547,285.

§ 570. *Vorkommen, Eigenschaften und Verbindungen.* Das Strontiummetall besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem Baryum und kommt, wie dieses, nur im Mineralreiche, jedoch bei weitem nicht so häufig, und zwar oxydirt in Verbindung mit Schwefelsäure und Kohlensäure vor. Das Strontiumoxyd ist ein Alkali und führt den Namen Strontian (ehemals Strontianerde), welcher von dem Namen des Fundortes (Strontian in Schottland) des Strontianits, worin zuerst Crawford 1790 diesen Körper entdeckt hat, abgeleitet ist. Der Strontianit ist kohlenaurer Strontian; der natürliche schwefelsaure Strontian hat wegen der bläulichen Farbe, die er zuweilen besitzt, den Namen Cölestin erhalten und ist das gewöhnliche Material, welches zur Darstellung der übrigen Strontianverbindungen dient.

Zu diesem Behufe wird der schwefelsaure Strontian möglichst fein gepulvert, und mit dem 4ten Theile Russ gemengt und das Gemeng in einem Töpferofen einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt, wodurch unter Bildung von Kohlenoxydgas er zum grössten Theil zu Schwefelstrontium reducirt wird, nämlich:



Aus dem Schwefelstrontium kann nun durch Behandlung mit Kupferoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. beliebig Strontianhydrat, Chlorstrontium, salpetersaurer, essigsaurer und kohlenaurer Strontian dargestellt werden, ganz in derselben Weise, wie aus dem Schwefelbaryum die entsprechenden Baryumverbindungen. (vgl. § 192).

Die wässrige Lösung der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen werden, wie die entsprechenden Baryumverbindungen, durch Gyps-



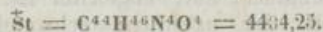
wasser gefällt, doch entsteht kein Niederschlag, wenn man die Strontiumlösung vorher mit einer Auflösung von Kochsalz versetzt hat. Durch Kaliumeisencyanür werden die Lösungen der in Wasser löslichen Strontiumverbindungen auch bei ziemlicher Concentration weder gefällt, noch getrübt.

Das *Strontianhydrat* krystallisirt aus einer kochend gesättigten Lösung mit 8 MG. Wasser, die es aber bei gelindem Erhitzen verliert, wo dann das reine Hydrat ( $\text{SrO} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ) zurückbleibt, welches in sehr hoher Temperatur schmilzt, ohne das Wasser zu verlieren. In kochendem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem, jedoch noch reichlicher als Baryhydrat.

Das *Chlorstrontium* ist in Wasser weit auflöslicher, als das Chlorbaryum, und krystallisirt beim Verdampfen der Auflösung in dünnen Säulen (Nadeln), welche 6 MG. Wasser enthalten. Sie zerfliessen an der Luft und sind auch in mässig starkem Weingeist ziemlich leicht löslich (Unterschied von Chlorbaryum), von wasserfreiem Weingeist bedarf das wasserleere Chlorstrontium 24 Theile zur Auflösung, die Lösung brennt mit schön purpurrother Flamme.

Das *salpetersaure Strontiumoxyd* oder der salpetersaure Strontian krystallisirt aus einer heissen Auflösung in wasserfreiem Octaedern, beim Verdunsten einer verdünnten wässrigen Lösung bilden sich jedoch wasserhaltige (30 Proc. oder 5 MG.) Krystalle von anderer Form. Das wasserfreie Salz löst sich in 5 Theilen kaltem und  $\frac{1}{2}$  Theil kochendem Wasser, nicht in Weingeist (Unterschied vom salpetersauren Kalk). Es wird besonders in der Feuerwerkerei benutzt, worüber in *Websky's* trefflichem Werke (die Lustfeuerwerkerei etc. Breslau bei *Ferd. Hirt*. 1842) das Nähere nachgesehen werden kann.

### STRYCHNINUM.



*Synonyme.* Strychnium s. Strychnina. *Strychnine*, Strychnin.

§ 571. *Vorkommen und Bereitung.* Das Strychnin gehört nebst Brucin zu den vorzugsweise wirksamen Bestandtheilen mehrerer als Arzneimittel angewandter Pflanzenstoffe, als der Brechnüsse, der Ignatzbohnen, des Schlangenhholzes. Man gewinnt es folgendermaassen: eine beliebige Menge geraspelter Brechnüsse werden zu wiederholten Malen mit der vier- bis fünffachen Menge rectificirten Weingeistes ausgezogen, die vermischten Auszüge mit etwas Salzsäure angesäuert, der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand von den abgelagerten harzigen Theilen abgossen, dann bis zur gelinden alkalischen Reaction mit einer gesättigten wässrigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, abfiltrirt, und halb so viel Aetzkali-flüssigkeit hinzugesetzt, als man von der Bicarbonatlösung angewandt hätte. Man lässt das Ganze 48 Stunden und darüber ruhig stehen, sammelt nach dieser Zeit den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, trocknet ihn bei gelinder Wärme, zerreibt ihn zu feinem Pulver, übergiesst letzteres in einem verschliessbaren Glase mit der

vierfachen Menge wasserfreien Weingeistes und lässt das Ganze unter häufigem Schütteln einige Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung. — Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten und wiederholt mit letzterem die Operation von Neuem. Man sammelt endlich den Rückstand in einem Filter, lässt ihn trocknen und kocht ihn wiederholt mit Wasser aus, bis das erkaltete Filtrat beim Zusatze einiger Tropfen der concentrirtesten Schwefelsäure farblos bleibt. Das unaufgelöste Strychnin wird gesammelt und getrocknet. Sollte dasselbe noch nicht vollkommen ungefärbt erscheinen, so kann es abermals in gewässertem Weingeiste gelöst und durch freiwilliges Verdampfen des Filtrats in Krystallen abgeschieden werden. — Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlages enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in reiner Gestalt abzusondern, werden diese Auszüge mit einander vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und soweit verdampft, bis das Ganze ungefähr dem Hundertfachen des darin enthaltenen Brucins entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur gelinden alkalischen Reaction mit einer Auflösung von Kalibicarbonat versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit kautischem Ammoniak in Ueberschuss vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Brucin in glänzend weissen, zarten Nadeln aus, welche man in einem Filter sammelt, mit kaltem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet. — Ein Pfund Brechnüsse liefert im Durchschnitte 35 bis 40 Gran Strychnin und 15 bis 22 Gran Brucin. Diese Alkaloide sollen darin an eine eigenthümliche Säure, die Igasursäure, welche indess noch sehr unvollkommen untersucht ist, gebunden sein.

§ 572. *Eigenschaften.* Das Strychnin gehört zur Klasse der organischen Alkalien und ist vielleicht nächst der Blausäure das heftigste Gift des Pflanzenreiches. Es erscheint im reinen Zustand als ein weisses krystallinisches Pulver, oder als kleine, weisse, vierseltige Säulen mit vier Flächen zugespitzt, ist wasserfrei und enthält nach Liebig's neuester Untersuchung in 100 Theilen 8,04 Stickstoff, 76,36 Kohlenstoff, 6,51 Wasserstoff und 9,09 Sauerstoff, bedarf über 6000 Theile Wasser zur Auflösung, ist in Aether und absolutem Alkohol unlöslich, löslich in Weingeist von 70 Proc. und verdünnten Säuren. Die Auflösungen, sogar die so sehr geringhaltige wässrige, schmecken sehr bitter, und werden durch Gallustinctur und Platinlösung gefällt. In fixen Aetzalkalien ist das Strychnin unlöslich, rectificirte concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf, rauchende Salpetersäure löst es unter Aufbrausen mit grünlich gelber Farbe.

§ 573 *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Strychnin in Substanz an den eben beschriebenen physischen und chemischen Eigenschaften. — Die Reinheit desselben giebt sich kund:

a. durch vollständiges Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

b. durch vollständige Auflöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure zu einer wasserklaren Flüssigkeit;

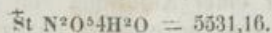
c. durch Unverändertbleiben der eben erwähnten Lösung beim Eingiessen von rectificirter concentrirter Schwefelsäure, aufgelöstem jodsäuren Natron und dop-

pellkohlensaurem Kali — das erstere Reagens würde durch eine rosenrothe, in Rothbraun und endlich in Gelbbraun übergehende Färbung beigemischtes Brucin, das zweite durch Ausscheidung von Jod, Morphin, und das dritte durch einen weissen Niederschlag Chinaalkaloide zu erkennen geben, vorausgesetzt nämlich, dass das Präparat im Uebrigen frei von feuerbeständigen Beimischungen sei.

§ 574. *Strychninsalze.* Das Strychnin verbindet sich mit den Säuren zu neutralen Salzen (*Saltes strychnici*), welche krystallisirbar, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind; die Auflösungen schmecken äussert bitter, werden durch Gallustinctur weiss; durch Platinlösung, Aetzsublimat, Jodkalium und Schwefelcyankalium (S. 429) krystallinisch gefällt, durch doppelt kohlensaures Kali, Jodsäure und concentrirte Schwefelsäure nicht verändert, durch concentrirte Salpetersäure gelb gefärbt.

Durch kaustische fixe Alkalien werden die Auflösungen vollständig gefällt, der Niederschlag ist in keinem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich, dagegen wird der durch Aetzammoniak erzeugte Niederschlag durch viel freies Ammoniak wieder aufgelöst.

#### STRYCHNIUM NITRICUM.



*Synonyme.* Nitras strychnicus. Nitrate de Strychnine. Salpetersaures Strychnin.

§ 575. *Bereitung und Eigenschaften.* In der Preuss. Pharmakopöe ist das salpetersaure Strychnin unter den officinellen Arzneimitteln aufgenommen worden; es wird durch Sättigen von starkverdünnter Salpetersäure mit reinem Strychnin, und Verdunsten der Auflösung bei sehr gelinder Wärme bereitet. — Es bildet zarte farb- und geruchlose, seidenglänzende, biegsame Nadeln, ist ein basisches Salz und besteht in 100 Theilen aus 79,1 Strychnin, 12,9 Salpetersäure und 8,0 Wasser, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, unlöslich in Aether. Die Auflösung zeigt das oben beschriebene, den Strychninsalzen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten, doch zeichnet sich die des salpetersauren vorzugsweise dadurch aus, dass sie durch concentrirte Schwefelsäure bräunlichgelb gefärbt wird, auch das trockne Salz färbt sich gelb, wenn man es bis zur Temperatur des siedenden Wassers erhitzt.

§ 576. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das salpetersaure Strychnin leicht an den eben beschriebenen physischen und chemischen Eigenschaften. — Die Reinheit desselben ergibt sich:

a. aus der Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der obigen Beschreibung;

b. aus der vollständigen Verbrennung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;

c. aus dem Verhalten gegen Salpetersäure. Wird nämlich eine Auflösung des Salzes mit reiner Salpetersäure in Uebermaass versetzt und gelinde erwärmt, so nimmt die Auflösung eine grünlichgelbe Farbe an, welche beim Zusatz einiger Tropfen aufgelösten salzsauren Zinnoxiduls keine Veränderung erleidet. War dagegen das Strychninsalz mit Brucinsalz vermengt, so wird die Auflösung beim Erwärmen mit Salpetersäure roth, und bei nachherigem Zusatz von Zinnchlorür violett gefärbt.

§ 577. Ausser dem salpetersauren Strychnin, welches das vorzugsweise in Deutschland gebräuchliche Strychninsalz ist, sind noch nachstehende Strychninverbindungen zur arzneilichen Anwendung, besonders von *Magendie*, vorgeschlagen worden:

1. *Strychnium aceticum* s. *Acetas strychnicus* (*Acétate de Strychnine*, essigsäures Strychnin). Reines Strychnin wird in concentrirtem Essig gelöst und die klar filtrirte Lösung bei gelinder Wärme bis zum Verschwinden aller Flüssigkeit verdunsten gelassen. — Das essigsäure Strychnin krystallisirt schwierig, leichter bei vorwaltender Säure, in weissen, seidenartigglänzenden Nadeln, welche in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. Die Hamburger Pharmakopöe lässt die Auflösung in der Wärme zur Trockne verdunsten, wodurch man es als Pulver erhält, welches wegen Verflüchtigung eines Theils der Essigsäure in Wasser nicht vollständig löslich ist.

Man erkennt das essigsäure Strychnin als solches an den das Strychnin im Allgemeinen charakterisirenden Reactionen, und den sich entwickelnden Essigsäuredämpfen beim Erwärmen mit etwas Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, in einem engen Probircyllinder. Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in Weingeist, und dem vollständigen Verschwinden beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

2. *Strychnium hydriodicum* s. *Hydriodas strychnicus* (*Hydriodate de Strychnine*, iodwasserstoffsäures Strychnin). Man erhält dieses von *Magendie* empfohlene Salz durch Vermischen einer Auflösung von Strychnin in concentrirtem Essig mit aufgelöstem Jodkalium. Es fällt ein weisses krystallinisches Pulver nieder, welches in Wasser nur schwierig löslich ist, viel leichter aber in Alkohol. Es enthält nahe 73 Proc. Strychnin.

Man erkennt das jodwasserstoffsäure Strychnin als solches, an den das Strychnin charakterisirenden Reactionen und der blauen Färbung der mit Stärkekleister vermischten Solution, beim Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure.

3. *Strychnium iodicum* s. *Jodas strychnicus* (*Jodate de Strychnine*, Iodsaures Strychnin). Dieses Salz, welches nach *Magendie* das wirksamste Strychninpräparat sein soll, wird durch Wechselersetzung von schwefelsaurem Strychnin und jodsaurem Natron gewonnen. Es bildet abgeplattete perlmutterglänzende Nadeln, löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Weingeist. Es enthält nahe 59 Proc. Strychnin. In einer Glasröhre erhitzt, detonirt es schwach, setzt Kohle ab, und entwickelt Jod.

4. *Strychnium muriaticum* s. *Murias strychnicus* (*Muriate ou Hydrochlorate de Strychnine*, salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Strychnin). Dieses in der Hannöverschen Pharmakopöe aufgenommene Strychninsalz wird durch Auflösen von reinem Strychnin in reiner Salzsäure und Verdunsten der Lösung bei sehr gelinder Wärme gewonnen. Es bildet zarte, seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. — Man erkennt das salzsaure Strychnin leicht an den das Strychnin und die Salzsäure charakterisirenden Reactionen. Die Reinheit ergibt sich aus der vollkommenen Löslichkeit

in Weingeist und dem vollständigen Verbrennen beim Erhitzen und Glühen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

5. *Strychnium sulfuricum* s. *Sulfas strychnicus* (*Sulfate de Strychnine*, schwefelsaures Strychnin). Verdünnte Schwefelsäure wird mit Strychnin neutralisirt, und die Auflösung in gelinder Wärme verdunstet. Es bildet kleine durchscheinende Würfel, welche nahe 86 Proc. Strychnin enthalten, und gegen 10 Theile Wasser zur Lösung bedürfen.

### SULFUR.

S = 201,165.

*Synonymie.* Sulphur. Soufre. Schwefel.

§ 578. *Vorkommen und Reinigung.* Der Schwefel gehört zur Klasse der einfachen Nichtmetalle, ist in der Natur häufig verbreitet, und kommt theils gediegen, theils durch Sauerstoff gesäuert, theils in Verbindung mit Metallen in mannigfaltigen Formen vor. Der im Handel vorkommende Schwefel wird durch Reinigung des gediegenen und des vulkanischen Schwefels, so wie auch durch Zersetzung natürlicher Schwefelmetalle gewonnen. Man unterscheidet Stängenschwefel (*Sulfur in baculis*) und Schwefelblumen (*Flores Sulfuris* s. *Sulfur depuratum*); ersterer ist meistens mit mehr oder weniger fremden Stoffen (Arsen, Selen, Zinn, Bitumen, erdigen Beimischungen) gemengt, letzterer ist durch Sublimation gereinigt, darf nur allein zum arzneilichen Gebrauche angewandt werden, und wird auch zu diesem Behufe nochmals mit reinem Wasser ausgewaschen (*Flores Sulfuris loti* s. *Sulfur depuratum*). Zu diesem Ende werden die käuflichen Schwefelblumen zuerst mit einer geringen Menge Wassers zu einem gleichförmigen weichen Brei zerrieben, was man durch vorheriges Befechten des Schwefels mit Weingeist sehr erleichtern kann, sodann in einem grösseren Gefässe mit vielem ausgekochten und wieder abgelagertem Wasser, wozu man anfänglich etwas Aetzammoniak zusetzen kann, wiederholt ausgewaschen, dann in einem leinenen Spitzbeutel gesammelt, gut abtropfen gelassen, endlich ausgepresst, getrocknet und durch ein Sieb geschlagen. Der Zusatz von Aetzammoniak zum Waschwasser hat zum Zweck, einen etwaigen Gehalt an Schwefelarsenik zu entfernen.

§ 579. *Eigenschaften.* Der gereinigte Schwefel ist ein schön hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver; der in der Natur krystallisirt vorkommende, sowie auch derjenige, welchen man krystallisirt erhält, wenn eine Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff langsam verdunstet, oder wenn eine heisse Auflösung in Chlorschwefel langsam erkaltet wird, ist durchscheinend bis durchsichtig, und bildet längliche Octaëder mit rhombischer Basis; bis zu 111,5° erhitzt schmilzt der Schwefel zu einer klaren hellgelben Flüssigkeit; wird die Erhitzung über 115° hinaus erhöht, so wird die Farbe dunkler und die Durchsichtigkeit nimmt ab, gleichzeitig erleiden auch andere physikalische Eigenschaften des Schwefels bemerkbare Modificationen, die specifische Wärme nimmt zu, und das specifische Gewicht ab. Lässt man den

Schwefel wieder erstarren, so bilden sich Krystalle, deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist. Diese Krystalle sind auch durchsichtig, aber braun und werden in sehr kurzer Zeit gelb und undurchsichtig. Dieses geschieht augenblicklich, wenn man sie schüttelt, stößt, oder mit einer scharfen Spitze ritzt. Sie sind, nachdem diese Farbenveränderung vor sich gegangen ist, in die erstere Modification übergegangen, und die Undurchsichtigkeit kommt daher, dass sie nur ein Aggregat von unendlich kleinen oktaëdrischen Krystallen bilden, zusammenliegend innerhalb der äussern prismatischen Form. Die durchsichtigen Krystalle haben ein spec. Gew. = 1,982; nachdem sie undurchsichtig geworden sind, hat sich dasselbe erhöht bis zu 2,0454. Wird der dunkelgelbe Schwefel noch weiter erhitzt, so erleidet er innerhalb 250 und 260° abermals eine neue Modification, er erscheint nur ganz dunkelbraun, fast schwarz und während er unter 250° ganz dünnflüssig war, wird er so zähe und dick, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass er herausfließt. Ueber 260° wird er wieder dünnflüssig, behält aber seine dunkle Farbe und durchgeht beim langsamen Erkalten alle beschriebenen Zustände von Neuem. Wird er aber bei starker Erhitzung (z. B. 400°) in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser gegossen, damit er sehr rasch erkaltet, so erhält man nach dem Abgiessen des Wassers eine braune, weiche, zähe, elastische Masse, die ein wenig klebt, nach Belieben zusammengedrückt und geformt werden kann, und welche zu Abdrücken von erhöhten Gegenständen z. B. Medaillen, anwendbar ist, indem nach dem Erhärten die so gebildete Form zum Giessen von Gyps dienen kann. Nach einigen Tagen entstehen nämlich in diesem amorphen Schwefel gelbe Punkte, die sich schnell vergrössern und zuletzt ganz zusammenziehen. Die erhärtete undurchsichtige gelbe Masse ist ein krystallinisches Aggregat von octaëdrischem Schwefel. Diese so verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sind zuerst von *Frankenheim* studirt worden, auch hat derselbe Physiker vorgeschlagen, diese drei ungleichen Zustände mit unterscheidenden Symbolen zu bezeichnen, nämlich  $S_{\alpha}$  für den gelben oktaëdrisch krystallisirten Schwefel,  $S_{\beta}$  für den braunen prismatischen, und  $S_{\gamma}$  für den braunen weichen und zähen amorphen Schwefel.

Bei + 420° geräth der Schwefel ins Kochen und verwandelt sich hierbei in ein dunkelgelbes Gas, welches beim Zutritt der Luft sich entzündet und mit blauer Flamme zu schwefeliger Säure verbrennt.

Der Schwefel ist übrigens in Wasser unlöslich, nur wenig löslich in Alkohol und Aether, in grösserer Menge löslich in ätherischen und fetten Oelen\*). Aus einer heiss bereiteten Lösung scheidet sich ein Theil des Schwefels beim Erkalten in derselben Krystallform aus, welche der natürlich vorkommende krystallisirte Schwefel zeigt. Kau-

\*) Eine Verbindung anderer Art ist der sogenannte Schwefelbalsam (*Balsamum Sulfuris*), welchen man am zweckmässigsten folgendermaassen bereitet. Man erhitzt Leinöl in einem irdenen oder eisernen Gefässe, welches von dem Oele nur bis zu dem achten Theile angefüllt sein darf, bis nahe zum Sieden (280°), entfernt hierauf das Gefäss vom Feuer, indem man es aus dem Ofen nimmt und auf einen heissen Ziegelstein setzt, und fügt nun unter fortwährendem Umrühren

stische fixe Alkalien lösen den Schwefel unter eigener Zersetzung auf, es wird ein unterschwefeligsäures Salz und ein in Wasser lösliches Schwefelmetall erzeugt. Aetzammoniak ist ohne Wirkung, ebenso Metallsalze.

§ 580. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Schwefel leicht an der Farbe und an dem Geruche, welchen es beim Verbrennen entwickelt. — Die Reinheit desselben wird erforscht:

a. durch Erhitzen in einem Porzellantiegel über der Weingeistlampe in freier Luft — es darf kein Rückstand verbleiben;

b. durch Schütteln mit destillirtem Wasser und Prüfen des Filtrats mit Lackmuspapier — es darf davon nicht geröthet werden;

c. durch Digeriren mit der 10fachen Menge einer Mischung aus 1 Th. Aetzammoniakflüssigkeit und 9 Th. Wasser, Abfiltriren, Sättigen des Filtrats mit reiner Salzsäure — es darf weder eine Trübung noch sonst ein Niederschlag entstehen; eine gelbe Trübung würde Arsen verrathen.

§ 581. *Verbindungen des Schwefels.* Der Schwefel ist sowohl ein säuerungsfähiger als auch ein säuernder Körper. Die Verbindungen desselben mit Sauerstoff sind Säuren, in denen der Schwefel das gesäuerte Radical ist, doch nur eine von diesen Verbindungen kann unmittelbar durch Zusammenbringen der beiden einzelnen Bestandtheile dargestellt werden, nämlich die schwefelige Säure (§ 72), welche das Produkt der Verbrennung von Schwefel in atmosphärischer Luft oder Sauerstoff ist und auf 1 At. Schwefel 2 At. Sauerstoff enthält. Auf mehr oder weniger mittelbarem Wege kann die schwefelige Säure mehr Sauerstoff oder mehr Schwefel aufnehmen, woraus die niederen oder die höheren Oxydationsstufen entstehen, deren Zusammensetzungsverhältnisse einschliesslich der schwefeligen Säure den Formeln  $S^2O^2$ ,  $SO^2$ ,  $S^4O^5$ ,  $S^3O^5$ ,  $S^2O^5$  und  $SO^3$  entsprechen. *Berzelius* spricht in der neuesten (5te) Ausgabe seines Lehrbuches die Vermuthung aus, dass mehre von diesen scheinbar abnormen Verhältnissen in gewissen Beziehungen zu den verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels stehen dürften.

Die schwefelige Säure ( $SO^2$ ) entsteht, wie schon erwähnt beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärische Luft; die geschwefelte schwefelige Säure oder die unterschwefelige Säure ( $S^2O^2$ ) entsteht, wenn man die Auflösung eines schwefeligen Salzes mit Schwefel digerirt; die Unterschweifelsäure ( $S^2O^5$ ) wird beim Zusammenbringen von schwefeliger Säure mit in Wasser vertheiltem, höchst fein gepulvertem Manganhyperoxyd gebildet; die geschwefelte Unterschweifelsäure von *Langlois* ( $S^3O^5$ ) entsteht bei der Digestion von zweifach schwefeligen Kali mit Schwefel bei Luftzutritt; die doppelt geschwefelte Unterschweifelsäure von *Fordos* und *Gelis* erzeugt sich beim Auflösen von Jod in einer Auflösung von unterschwefelig-

$\frac{1}{2}$  vom Gewichte des Oeles wohl ausgetrocknete und noch warme Schwefelblumen hinzu. Die Verbindung geht leicht und schnell vor sich; man erhält eine braunschwarze, honigdicke Flüssigkeit (*Corpus pro balsamis*), welche eine Verbindung des veränderten Oeles mit Schwefel ist. — Würde man die Schwefelblumen nicht möglichst trocknen und warm anwenden, so könnte leicht durch die sich daraus entwickelnden Wasserdämpfe ein gefährliches Aufschäumen entstehen.

saurem Natron ( $2 \text{NaOS}^2\text{O}^2 + \text{J}^2 = \text{NaJ}^2 + \text{NaOS}^4\text{O}^5$ ); die Schwefelsäure ( $\text{SO}^3$ ) endlich entsteht unter andern, wenn schwefeligsaurer Salze der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden.

Gegen Wasserstoff und Kohlenstoff verhält sich der Schwefel als säuernder Körper, ebenso auch gegen mehre Metalle, deren Sauerstoffverbindungen ebenfalls Säuren sind, z. B. Arsen, Zinn, Antimon. Solche Verbindungen nennt man Sulfide (Sulfida), so Wasserstoffsulfid (Sulfidum hydricum), Kohlenstoffsulfid (Sulfidum carbonicum). Wenn das säuerungsfähige Radical mehre saure Schwefelverbindungen liefert, so werden sie in ähnlicher Weise, wie die entsprechenden sauren Sauerstoffverbindungen desselben Radicals unterschieden, z. B. antimoniges Sulfid (Sulfidum stibiosum), Antimonsulfid (Sulfidum stibicum). Die mit basischen Eigenschaften begabten Schwefelmetalle heissen Schwefelbasen (Sulfureta), die Verbindungen der sauren und der basischen Schwefelverbindungen bilden die Schwefelsalze (Sulfosalia) z. B. schwefelantimonsaures Schwefelnatrium oder Natriumsulfantimoniat (Sulfostibias natricus). Die weder sauren noch basischen Schwefelverbindungen werden ebenfalls Sulfureta genannt, der Name des Radicals aber als Hauptwort im Genitiv nachgesetzt; sind von einem Radicale mehre solche neutrale Schwefelungsstufen vorhanden, so werden sie durch Vorsetzung von Zahlwörtern, welche die Anzahl der mit 1 Atom von dem Radical verbundenen Schwefelatome angeben, bezeichnet, z. B. Trisulfuretum Kalii.

Von Schwefelmetallen sind nur diejenigen in Wasser löslich, welche ein Alkalimetall zur Grundlage enthalten. Man erkennt ihre Gegenwart in Flüssigkeiten theils durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher sich beim Zusatz einer Säure daraus entwickelt, theils an dem schwarzen Niederschlage, welcher eine ammoniakalische salpetersaure Silberoxydlösung darin hervorbringt. In Wasser unlösliche Schwefelmetalle werden auf trockenem Wege daran erkannt, dass sie beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen und etwas schräg gehaltenen Glasröhre schwefeligsaurer Gas entwickeln; auf nassem Wege durch Behandlung mit Salpetersäure, wobei Schwefelsäure entsteht, welche mittelst Barytlösung in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit erkannt wird.

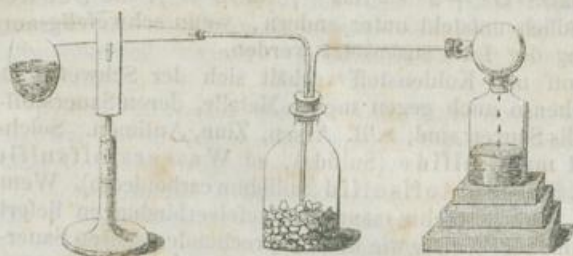
#### SULFUR CHLORATUM.

$\text{SCI} = 422,491.$

*Synonyme.* Chlorum hypersulfuratum, Hypochloretum Sulfuris. *Souschlorure de Soufre.* Chlorschwefel im Maximo des Schwefelgehalts, Unterchlorschwefel, Schwefelüberchlorür.

§ 582. *Bereitung und Eigenschaften.* Der Chlorschwefel ist in letzterer Zeit in arzneilicher Anwendung genommen worden. Man stellt es zu diesem Behufe hinreichend rein dar, mittelst des in der umstehenden Figur dargestellten Apparats. *A* enthält die chlorentwickelnde Mischung, *B* ist ein bis zu  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  des Raums mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stücken von der Grösse einer Nuss gefüllte Flasche zur Austrocknung des Chlorgases bestimmt, *C* ist eine doppelttubulirte





Glaskugel, worin man eine beliebige Menge, etwa vier Unzen, gereinigten Schwefel geschüttet, durch Erwärmen geschmolzen, und durch Umschwenken bis zum Erkalten über die Wandungen her-

um verbreitet hat, *D* ist die zur Aufnahme des herabfließenden Chlorschwefels bestimmte Flasche, und befindet sich in einem Gefässe mit kaltem Wasser, *a* und *b* sind die Verbindungsrohren, die Korke *d* und *e* sind mit Wachs getränkt. Der Vorgang selbst erfordert keine weitere Erläuterung. So wie die Kugel *C* leer erscheint, ist die Operation vollendet, man giesst den flüssigen Chlorschwefel in ein passendes Gefäss mit gut schliessendem eingeriebenen Glasstöpsel, und bewahrt ihn an einem dunkeln Orte auf.

Das Präparat stellt eine gelblichrothe Flüssigkeit von höchst durchdringendem unangenehmen Geruch dar, mehr als anderthalbmal so schwer als Wasser, womit es sich allmählig in Chlorwasserstoff, schwefelige Säure, Schwefelsäure und Schwefel zerlegt, besteht nahe aus gleichen Theilen Schwefel und Chlor ( $S\ Cl$ ), ist aber fähig, noch einmal so viel Chlor aufzunehmen, löst auch Schwefel und Selen und ebenso wasserleere Schwefelsäure auf.

### SULFUR IODATUM.

SI = 990,315.

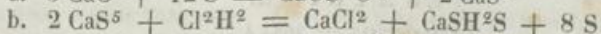
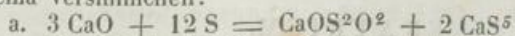
*Synonyma.* Jodum sulfuratum, Jodetum s. Joduretum Sulfuris. Jodure de Soufre, Sulfure d'Iode. Jodschwefel.

§ 583. *Bereitung und Eigenschaften.* Der Jodschwefel ist eine sehr lose Verbindung, welche man bereitet, indem man ein Gemeng aus 4 Theilen Jod und 1 Theil gereinigtem Schwefel in einem Medicinglase im Sandbade allmählig bis zum Schmelzen erhitzt, dann erkalten lässt, hierauf das Glas zerschlägt und das Product in einem Gefässe mit Glasstöpsel gut aufbewahrt. — Es bildet eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse, aus 80 Jod und 20 Schwefel bestehend; Wasser nimmt daraus etwas Jod, Weingeist zersetzt es vollständig in sich auflösendes Jod und zurückbleibenden Schwefel, auch durch Wärme ist es leicht in seine Bestandtheile trennbar; überhaupt ist es eine sehr lose Verbindung. Es riecht nach Jod und bringt, auf die Haut gebracht, ähnliche Flecken hervor.

## SULFUR PRAECIPITATUM.

*Synonyme.* Lac Sulfuris, Magisterium Sulfuris. *Soufre précipité, Magistère de Soufre.* Präcipitirter Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelniederschlag.

§ 584. *Bereitung.* Man übergiesst in einem passenden eisernen Kessel 5 Theile gebrannten Kalk mit so viel Wasser, als erforderlich ist, um denselben zum Brei zu löschen, den gebildeten Kalkbrei verdünnt man hierauf mit 50 Th. Wasser, erhitzt die Mischung bis zum Sieden und fügt nun unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so viel gepulverten Schwefel zu, als davon aufgelöst wird. Man wird ungefähr, je nach der Güte des Kalks, 8—10 Theile bedürfen. Man leert den Kessel in einen grossen Schwefelsäureballon aus, lässt absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, übergiesst den Rückstand von Neuem mit Wasser, lässt abermals ablagern, zieht wiederum ab und wiederholt dieses Aussüssen noch einige Male. Die klaren Lösungen werden in einem passenden irdenen oder hölzernen Präcipitirgefässe zusammengegossen und verdünnte eisenfreie Salzsäure unter fortwährendem Umrühren in einem dünnen Strahl zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch blässgelb gefärbt erscheint, aber dann nicht weiter. Sollte man jedoch soviel Salzsäure zugesetzt haben, dass alle gelbe Farbe verschwunden wäre und die Flüssigkeit nur noch milchig-trübe erschiene, so muss etwas Schwefelcalciumlösung zugesetzt werden, daher es gut ist, von Anfang her etwas davon zu diesem etwa-nigen Behufe bei Seite zu stellen. Man lässt absetzen, zieht die Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, sammelt den Niederschlag in einen Spitzbeutel, lässt gut abtropfen, übergiesst ihn von Neuem mit reinem Wasser u. s. w., bis das Abfliessende beim Verdunsten auf Platinblech keinen merklichen Rückstand hinterlässt. Man trocknet endlich den Niederschlag in irdenen unglasirten Schüsseln im Trockenofen vollends aus. -- Der chemische Vorgang bei diesen beiden Operationen, der Lösung und Fällung des Schwefels, lässt sich am besten durch nachstehendes Schema versinnlichen:

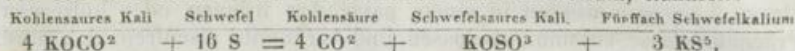


d. h. es entstehen zuerst aus 3 MG. Kalk und 12 MG. Schwefel: 1 MG. unterschwefeligsaurer Kalk und 2 MG. Fünffachschwefelcalcium, dann aus diesem letztern und 1 MG. Chlorwasserstoff: 1 MG. Chlorcalcium, 1 MG. wasserstoffschwefeliges Schwefelcalcium und 8 MG. Schwefel, welche in Gestalt von Schwefelmilch niederfallen, während die übrigen Producte sämmtlich gelöst bleiben. Man erhält sonach nur  $\frac{2}{3}$  vom angewandten Schwefel wieder oder noch etwas weniger, weil es, wie gesagt, gut ist, nicht alles Schwefelcalcium zu zerlegen, um alles im rohen Schwefel und auch in der Salzsäure vorhandene Arsenik aufgelöst zu erhalten.

Wenn man genöthigt ist, zum Auswaschen sich eines sehr kalkreichen Brunnenwassers zu bedienen, so muss man dasselbe vor der Anwendung aufkochen und absetzen lassen, oder, wie *Mohr* angiebt, man übergiesst den feuchten Niederschlag, nachdem alle alkalische Reaction verschwunden ist, mit Wasser, welches mit Salzsäure bis zur

merklich sauren Reaction versetzt worden ist, digerirt ihn damit eine Zeitlang, und wäscht so lange mit reinem Wasser aus, bis Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Hierdurch wird aller Kalk und auch das etwa vorhandene aus dem Wasser oder aus der Salzsäure abstammende Eisen entfernt. — Bemerken wollen wir übrigens noch, dass der unterschwefeligsaurer Kalk, welcher bei obigem Prozesse sich anfänglich bildet, während des Kochens zum grössten Theile in schwefeligsaurer Kalk, welcher als sehr schwer löslich zu Boden fällt, und in Schwefel zerlegt wird.

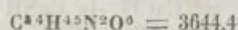
b. Gleiche Theile trockne feingepulverte rohe Pottasche bester Qualität und gepulverter Stangenschwefel werden mit einander vermengt und in einem Gefässe von Gusseisen bei mässigem Feuer erhitzt, bis die Mischung ruhig fliesst, worauf man sie in einer eisernen Schale ausgiesst und gut bedeckt erkalten lässt. Die erkaltete Masse besteht aus schwefelsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium, nämlich:



und enthält ausserdem noch die fremden Einmengungen der rohen Pottasche. Sie wird in Stücken zerschlagen, in einem eisernen Kessel mit der 20fachen Menge Wassers übergossen, aufgelöst, absetzen gelassen und mit der Auflösung wie im Vorhergehenden verfahren, nur dass man sich hier zur Ausfällung der verdünnten Schwefelsäure bedienen kann.

§ 585. *Eigenschaften.* Der präcipitirte Schwefel ist ein zartes, blassgelblich weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, welches sich von den ausgewaschenen Schwefelblumen, ausser durch die feinere Zertheilung, noch durch einen geringeren Rückhalt von Schwefelwasserstoff, welcher sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt (*H. Rose*), unterscheidet, aber in allen übrigen physischen und chemischen Eigenschaften damit übereinstimmt. — Die Erkennungs- und Prüfungsmittel sind dieselben.

#### VERATRUM.



*Synonyme.* Veratrinum s. Veratrina. *Veratine.* Veratrin.

§ 586. *Bereitung und Eigenschaften.* Das Veratrin gehört zur Klasse der organischen Alkalien, findet sich in den Saamen von *Veratrum Sabadilla* und in den Wurzeln von *Veratrum album*, und kann im Wesentlichen nach folgendem Verfahren daraus abgetrennt werden: die zerkleinerten Substanzen werden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist zu wiederholten Malen ausgezogen, der Weingeist dann abdestillirt, der saure wässrige Rückstand mit Thierkohle digerirt, filtrirt, mit gebrannter Magnesia gekocht, erkalten gelassen und der Niederschlag mit Weingeist erschöpft. Der geistige Auszug wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Weingeist verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, die Lösung abermals mit Thierkohle digerirt, filtrirt und durch Aetzammoniak das Veratrin aus diesem Filtrate niedergeschlagen, bei gelinder Wärme getrocknet