

Erster Abschnitt

Wichtige einfache Körper (Fondements) und ihre
einzelnen Verbindungen.

Einfache Körper (Elemente) sind, wie schon früher
angedeutet wurde, solche Körper, die bis jetzt noch nicht
weiter zerlegt werden konnten. Es giebt deren, mit Aus-
nahme des in der geistigen Zeit von Platon und Pythagoras

Zweiter, practischer Theil.

und in metallische Körper (Metalle).

Bei der Vergleichung sowohl des physischen als auch
chemischen Verhaltens der einzelnen Körper hat sich be-
geben, daß die Geschlechter anorganisch nicht metalli-
schen und metallischen Körper, viele Eigenschaften mit
einander gemein haben, und daß mehrere mit einan-
der verbunden vorkommen; dieser führte die Chemiker
zu ein eigenenthümliches Eintheilungsprinzip, nämlich die
in Gruppen einzutheilen. So wurde nach diesem Princip
z. B. der Schwefel, die Selen und das Tellur eine solche
Gruppe, auch Trias genannt, ausmachen, theils wegen
ihres häufigen Vorkommens in Verbindung mit Erden-
salzen in organischen Körpern, theils wegen der Eigenschaf-
ten die sie in mancher Beziehung mit einander gemein
haben. Auch bei manchen noch unvollständigen Namen ge-
geben, wie z. B. diese, Erdenarten, Fluor würden sie
als eine besondere Gruppe Chlor, Brom, Jod und Fluor
bezeichnen können, vorzüglich wegen ihres häufigen Vor-
kommens in den im Meerwasser aufgelösten Salzen, theils
aber wegen ihres Verhaltens. Da diese die Eigenschaft
haben, sich direct mit den Metallen zu verbinden, und
mit ihnen salzartige Verbindungen einzugehen, so hat
man jenen ebenfalls einen eigenenthümlichen Namen ge-
geben und sie Halogene (Salzbildner) genannt.

Das durch die Wirkung der Magnetkraft ...
von ...
...

Dass die ...
...

Zweiter, praktischer Theil.

Die ...
...

...

Erster Abschnitt.

Wägbare einfache Körper (Ponderabilia) und ihre officinellen Verbindungen.

Einfache Körper (Elemente) sind, wie schon früher angedeutet wurde, solche Körper, die bis jetzt noch nicht weiter zerlegt werden konnten. Es giebt deren, mit Einschluss des in der neusten Zeit von Mosander im Cerit entdeckten Lantan's, 55.

Sie werden eingetheilt in nichtmetallische (Metalloide) und in metallische Körper (Metalle).

Bei der Vergleichung sowohl des physischen als auch chemischen Verhaltens der einfachen Körper hat sich ergeben, daß die verschiedenen einfachen nicht metallischen und metallischen Körper viele Eigenschaften mit einander gemein haben, und daß mehrere mit einander verbunden vorkommen; dieses führte die Chemiker auf ein eigenthümliches Eintheilungsprincip, nämlich sie in Gruppen einzutheilen. So würde nach diesem Principe z. B. der Schwefel, das Selen und das Tellur eine solche Gruppe, auch Trias genannt, ausmachen, theils wegen ihres häufigen Vorkommens in Verbindung mit Erzmatalen in sogenannten Erzen, theils wegen der Eigenschaften die sie in mancher Beziehung mit einander gemein haben. Auch hat man ihnen noch besondere Namen gegeben, wie z. B. dieser, Erzeuger. Ferner würden wir als eine besondere Gruppe Chlor, Brom, Jod und Fluor bezeichnen können, vorzüglich wegen ihres häufigen Vorkommens in den im Meerwasser aufgelösten Salzen, theils aber wegen ihres Verhaltens. Da diese die Eigenschaft haben, sich direct mit den Metallen zu verbinden, und mit ihnen salzartige Verbindungen einzugehen, so hat man jenen ebenfalls einen eigenthümlichen Namen gegeben und sie Halogenia (Salzbildner) genannt.

I. Nichtmetallische Körper.

Sie charakterisiren sich vorzüglich durch die ihnen mangelnde Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität, durch ihr geringes specifisches Gewicht, welches das des Wassers nie dreimal übersteigt, ferner dadurch, daß sie mehr oder minder durchsichtig sind. Es sind deren 12:

Sauerstoff,	Brom,
Wasserstoff,	Jod,
Stickstoff,	Fluor,
Schwefel,	Kohlenstoff,
Phosphor,	Bor,
Chlor,	Kiesel.

Diese sind entweder gas- oder luftförmig, wohin folgende: der Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und das Chlor gehören; von diesen sind die drei ersten permanentelastisch, das Chlor hingegen nicht; oder sie sind fest, wie der Schwefel, Phosphor, Jod, Kohlenstoff, Bor und Kiesel, oder endlich tropfbarflüssig; dahin gehört allein das Brom.

Anmerkung. Die Form des Fluor ist bis jetzt noch nicht bekannt, da es noch nicht in seinem isolirten Zustande dargestellt werden konnte.

1) Sauerstoff (Oxygenium) *).

Chemisches Zeichen O = 8,013.

Synonyme. Oxygen (Säure erzeugender Stoff), als Gasart Sauerstoffgas, Lebensluft, reine Luft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft, Wassersäure.

Geschichtliches. Das Sauerstoffgas wurde von Priestley im Jahre 1774 den 1. August dargestellt; die Körper, die er zur Darstellung anwandte, waren Salpeter und rothes Quecksilberoxyd. Fast gleichzeitig, mit den

*) Von den griechischen ὀξύς, εἶα, ὶ (sauer) und γεννάω (erzeugen) benannt, weil man früher glaubte, daß der Sauerstoff allein derjenige Körper sei, welcher die Acidität der Körper bedinge.

Untersuchungen Priestley's unbekannt, wurde es im Jahre 1775 von Scheele und 1786 von Berthollet aus chlorsaurem Kali dargestellt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist der verbreitetste Körper. Im gasförmigen Zustande macht er einen Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft und zwar $\frac{1}{5}$ ihres Volumens, tropfbarflüssig einen Bestandtheil des Wassers und zwar $\frac{8}{9}$ seines Gewichts aus, ferner macht er einen wesentlichen Bestandtheil der Steine, Erden, Salze, sowie auch einen bildenden Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

Bereitung. Zur Darstellung des Sauerstoffgases wählt man theils solche Substanzen, die den Sauerstoff in größter Menge und nur lose gebunden enthalten; dahin gehören die Oxyde edler Metalle, wie das Quecksilberoxyd, ferner die Hyper- oder Superoxyde, wie z. B. das Braunsteinhyperoxyd, endlich mehrere Salze, wie z. B. das salpeter-, chlor-, jod- und bromsaure Kali.

Die ursprünglichste Methode, wie schon angegeben wurde, deren sich Priestley zuerst bediente, bestand im Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes. Zu diesem Zweck wird eine beliebige Quantität von demselben in eine kleine Retorte gebracht, deren Hals mit einem Kork verschlossen wird, durch welchen man luftdicht eine dünne Glasröhre bringt, die mit Hilfe einer Weingeistlampe in eine solche Form gebogen ist, daß das Ende unmittelbar unter den Trichter der Brücke einer pneumatischen Wanne zu stehen kommt. Hierauf wird der Inhalt der Retorte entweder mittelst eines Kohlenfeuers oder einer gut ziehenden Weingeistflamme erhitzt, und zwar anfangs ganz gelinde, so daß erst die in dem Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgetrieben wird und die Entwicklung von Sauerstoffgas beginnt, was man daran erkennt, daß ein unmittelbar vor die Öffnung des Gasleitungsrohrs gehaltener glimmender Holzspan in Flammen geräth. Hierauf wird die Hitze mehr und mehr verstärkt, und so lange erhitzt, bis sich keine Glasblasen mehr entwickeln.

Das so entweichende Gas wird entweder in, mit Quecksilber oder mit Wasser gefüllten, Glocken oder Gläsern aufgefangen, die so über die Mündung des in der Brücke der pneumatischen Wanne befindlichen Trichters gestülpt werden, daß die Sperrflüssigkeit (also entweder das Wasser oder das Quecksilber) ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll über den Rand des Gefäßes zu stehen kommt, welches man zum Aufnehmen des Sauerstoffgases bestimmt hatte. Bei dem Erhitzen des Quecksilberoxydgases zerfällt 1 Atom HgO in gleiche Atome Hg und O , und hatte man 100 Gran zur Bereitung angewendet, so erhält man, nachdem das Gas nach Verlauf einiger Zeit abgekühlt ist, ziemlich genau 16 Cubikzoll Sauerstoffgas; 1 Cubikzoll desselben wiegt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr $\frac{1}{2}$ Gran. Wird der Rückstand in der Retorte, das metallische Quecksilber, gewogen, so findet man, daß dasselbe 92 Gran beträgt. Dieser Versuch zeigt sogleich das quantitative Verhältniß an, daß 100 Gran HgO aus 92 Theilen Quecksilber und 8 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt sind. Ebenfalls sehr rein wird das Sauerstoffgas erhalten, wenn man das chlorsaure Kali *) in seinem zerriebenen Zustande**) in einer ungefähr 3 Zoll langen, an einem Ende zugeschmolzenen Barometerröhre, welche mittelst eines Korkes mit einer Gasleitungsröhre, analog wie bei der aus Quecksilberoxyde beschriebenen Methode, versehen seyn muß, mit einer Weingeistlampe erhitzt; da jedoch das chlorsaure Kali durch die Hitze leicht zersetzt wird, schmilzt, und so eine zu rasche Entwicklung von Sauerstoffgas stattfindet, wodurch ein Zerspringen des Entwicklungs-

*) Statt dessen kann auch jod- oder bromsaures Kali angewandt werden.

**) Wobei die größte Sorgfalt anzuwenden ist, d. h. daß dasselbe nicht zu heftig gerieben oder wohl gar in einem Mörser gestossen wird, wo vorher leicht brennbare Körper, wie z. B. Schwefel u. s. w. gerieben oder mit andern Körpern vermischt worden waren; dadurch würde der Experimentator, selbst bei der größtmöglichen Vorsicht, vor einer Explosion nicht geschützt seyn.

gefäßes leicht stattfindet, so vermischt man, um diesem Übelstande entgegenzukommen, das chlorsaure Kali zuvor mit seinem gleichen Gewichte Braunstein. Hierbei wird das chlorsaure Kali $\text{KO} + \text{ClO}^5$ zersetzt, es entweichen 6 Atome O und als Rückstand erhält man KCl, welches durch Auslaugen mit Wasser von dem Braunstein getrennt werden kann, um so den Braunstein noch zu anderweitigen Bereitungen und Zwecken zu verwenden. 100 Theile chlorsaures Kali liefern bei vollkommener Zersetzung 39 Procent Sauerstoffgas. Ein analoger Proceß findet statt bei der Zersetzung des jod- oder bromsauren Kali's.

Soll es in großen Quantitäten und auf eine billige Weise dargestellt werden, so wählt man dazu Braunstein, eine Verbindung von 1 Atom Mangan und 2 Atomen Sauerstoff; dieser wird in seinem pulverisirten Zustande entweder in einem eisernen Flintenlaufe, oder in einer eisernen Retorte *), welche mit Gasleitungsröhren versehen seyn müssen, mittelst Kohlenfeuer erhitzt. Werden 2 Atome Braunsteinhyperoxyd angewandt $= 2 \text{MnO}^2$, so wird 1 Atom O frei, und als Rückstand bleibt 1 Atom Manganoxyd ($2 \text{Mn} + 3 \text{O}$). Von 1 Pfund Braunstein erhält man nahe an 14 bis 16 Maafs Sauerstoffgas. Gleichfalls erhält man das Sauerstoffgas aus dem Brausteine, wenn man denselben in seinem pulverisirten Zustande in einer tubulirten Retorte mit concentrirter Schwefelsäure übergießt und den Inhalt derselben so lange erhitzt, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Bei diesem Prozesse wird, wenn man gleiche Atome Braunstein und Schwefelsäure auf einander wirken läßt, der Braunstein so zersetzt, daß das zweite Sauerstoffatom gasförmig ausgeschieden wird; es entsteht Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul verbindet, welches als Rückstand in dem Entwicklungsgefäße zurückbleibt $= \text{MnO}^2 + \text{SO}^3 = \text{MnO} + \text{SO}^3 + \text{O}$, $\text{MnO} +$

*) Zu diesem Zwecke eignen sich noch recht gut die eisernen flaschenförmigen Behälter, in welchen das Quecksilber versendet wird.

SO³ (schwefelsaures Manganoxydul bleibt zurück und 1 Atom Sauerstoff entweicht). Gleichfalls erhält man Sauerstoffgas bei dem Erhitzen des Salpeters (KO + NO⁵), und als Nebenproduct bei der Destillation der Salpetersäure; indess ist, wenn das Sauerstoffgas medicinisch angewendet werden soll, sowohl das aus dem Salpeter, als auch das bei der Bereitung der Salpetersäure gewonnene Sauerstoffgas stets auf einen Gehalt von Stickstoffoxydgas zu prüfen und von selbigem zu befreien, was am besten durch Schütteln desselben mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul geschieht. Sehr rein erhält man noch das Sauerstoffgas, wenn man in Wasser die Pole einer galvanischen Kette wirken läßt; dadurch wird, wie schon bei den galvanischen Erscheinungen S. 219 angegeben wurde, das Wasser in seine elementaren Bestandtheile zerlegt, und zwar wird das Sauerstoffgas als der electronegativste Körper an dem positiven Pole, dagegen der Wasserstoff, der electropositive Bestandtheil des Wassers, am negativen Pole auftreten. Endlich erhält man noch das Sauerstoffgas, wie Ingenhoufs gezeigt hat, wenn man Pflanzen in, mit Wasser gefüllte, Glasgefäße bringt und dem Sonnenlicht aussetzt; besonders macht sich diese Erscheinung geltend, wenn man zu diesem Versuch Brunnenwasser*) anwendet. Sennebier bewies, daß diese Erscheinung von der Zersetzung der Kohlensäure herrühre**), welches gleichfalls durch die über diesen Gegenstand angestellten Versuche von Th. de Saussure bestätigt wurde.

Auch strömt selbst Sauerstoffgas an gewissen Stellen unserer Erde aus; diese Annahme scheint nicht ganz unwahrscheinlich zu seyn, wie aus den Untersuchungen des Professor Bischoff hervorgeht. Dieser Naturforscher fand, als er die Luft einiger Kohlengruben der Grafschaft Mark einer chemischen Untersuchung unterwarf,

*) Gekochtes Wasser liefert kein Gas, und Flußwasser nur sehr wenig.

**) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 3. Aufl. VI. Bd. S. 90.

dafs die Luft im Mittel 1,58 Procent Sauerstoff mehr enthielt, als die atmosphärische Luft. Diese Entwicklung von Sauerstoffgas können wir als ein Product der Zersetzung des Wassers ansehen, die mit vieler Wahrscheinlichkeit im Innern unserer Erde durch die verschiedenen Übereinanderlagerungen der Körper auf galvanisch-electrischem Wege stattfindet.

Eigenschaften. Es ist ein beständiges Gas, im reinen Zustande völlig farb-, geruch- und geschmacklos, sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft, welche man bei Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten, ähnlich wie bei tropfbarflüssigen Körpern das Wasser als Einheit annimmt, nach Berzelius, und Dulong's Bestimmungen, wie 1,1026; nach Biot's, wie 1,10359; nach de Saussure's, wie 1,10562 und nach Thomson's, wie 1,111 zu 1,000. 100 Cubikzoll Sauerstoffgas wiegen bei 0° und bei dem Normalbarometerstand = 28 pariser Zoll = 336 pariser Linien, 0,16303 Loth. Er besitzt unter den jetzt bekannten Körpern das geringste Strahlenbrechungsvermögen; es beträgt nach Biot und Arago 0.000560204, und verhält sich zur Strahlenbrechung der atmosphärischen Luft wie 0,86161 zu 1,00. Soll das Volumen des Sauerstoffgases genau bestimmt werden, so mufs, da das Sauerstoffgas in geringerer Menge vom Wasser absorbirt wird, statt dessen als Sperrmittel Quecksilber angewandt werden. Auf die Reactionspapiere (Curcuma- und Lackmuspapier) verhält es sich völlig indifferent. Beim raschen Zusammendrücken wird es leuchtend, wie die atmosphärische Luft und das Chlorgas.

Befestigt man auf die Brücke einer mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne eine brennende Kerze, und stellt über diese eine Glocke, so stellen sich dem Beobachter folgende Erscheinungen dar: die Kerze, welche anfangs mit ziemlicher Intensität brennt, wird, indem sie das aus der atmosphärischen Luft zum Verbrennen nöthige Sauerstoffgas consumirt, immer matter brennen, nach einiger Zeit, wo alles Sauerstoffgas verzehrt und in

Kohlensäuregas verwandelt worden ist, wird endlich das Licht ganz verlöschen. Der Stand des Wassers, welcher anfangs sowohl aufserhalb der Glocke, als auch innerhalb derselben ganz gleich ist, d. h. gleich hoch steht, wird sich verändern, d. h. das Wasser wird in der Glocke in die Höhe steigen, weil bei dem Verbrennen der Kerze auf Kosten des in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoffgases ein dem Sauerstoff gleiches Volumen Kohlensäuregas gebildet, welches von dem Wasser absorbirt (verschluckt) wird, wodurch ein luftleerer Raum entsteht, weshalb das Wasser in der Glocke in die Höhe steigt. Bringt man ferner unter eine Glocke, die mit Wasser abgesperrt ist, auf eine passende Vorrichtung Thiere, so findet man, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert, daß die Thiere nach einiger Zeit matt, kraftlos werden, und wenn man nicht neue Antheile von atmosphärischer Luft hinzutreten läßt, jene Thiere endlich dem Erstickungstode unterliegen müssen; läßt man aber noch zeitig genug neue Antheile von atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas hinzutreten, so werden jene Lebenskräfte von Neuem und zwar durch die atmosphärische Luft langsam, jedoch bei Anwendung von reinem Sauerstoffgas sehr rasch hervorgerufen. Bringt man endlich sogar Thiere in ganz reines Sauerstoffgas, so erreicht der Lebensproceß jener Thiere den Culminationspunct, indess müssen diese Thiere an Entzündungssymptomen unterliegen.

Aus diesen höchst merkwürdigen Resultaten geht hervor, daß das Sauerstoffgas zu jenen Agentien gehört, die sowohl zum Verbrennen brennbarer Körper, als auch zur Erhaltung des thierischen Lebens unbedingt nothwendig sind. Aus diesem Grunde hat man den Sauerstoff auch Feuerluft und Lebensluft genannt. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß das Sauerstoffgas die Lebensenergie steigert, das Bildungsvermögen begünstigt, die Entwicklung beschleunigt, das Bewegungsvermögen irritabler Organe erhöht und ihnen von Neuem wieder ertheilt, wenn sie es verloren haben. Anhaltendes Athmen in Sauerstoff-

gas bewirkt Entzündungsieber, daher ist es besonders Schwindsüchtigen so nachtheilig. Pflanzen wachsen in Sauerstoffgas rascher und Saamen keimen schneller. Untersucht man das venöse Blut solcher in Sauerstoffgas getödteter Thiere, so findet man dasselbe ganz hochroth gefärbt, sehr gerinnbar, eine Erscheinung, die sich uns ebenfalls darstellt, wenn wir venöses Blut in Sauerstoffgas bringen. Darauf beruht das Athmen und die Veränderung, welche das Blut der Thiere bei dem Athmen erleidet. Da ferner bei jedem Verbrennungsproceß eine Temperaturerhöhung stattfindet, so mag wohl auch hier diese Veränderung, Oxydation, welche durch das Einathmen des atmosphärischen Sauerstoffs in den Lungen vorgeht, welcher Proceß als eine langsame Verbrennung anzusehen ist, der Grund der thierischen Wärme zu suchen seyn, welche sich beim Athmen unserm Körper mittheilt.

Ein in Sauerstoff hineingebrachter Holzspan geräth augenblicklich in Flammen und verbrennt sehr rasch. Schwefel, Phosphor und eine mit einem Stückchen glimmenden Schwamm versehene hineingebrachte Stahlfeder verbrennt mit ungemein intensiver Licht- und Wärmeentwicklung; überhaupt kann man annehmen, daß es sich mit jedem Körper, dem Fluor ausgenommen, verbindet, und durch diese seine Verbindung nicht nur neue Formen der Körper bewirkt, sondern auch die glänzendsten Erscheinungen chemischer Thätigkeit hervorgebracht werden.

Jeder Verbrennungsproceß, wohin nicht nur das Verbrennen brennbarer Körper, sondern auch der Athmungs- sowie Verwesungsproceß gehört, ist bedingt durch den in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoff, und wird Oxydationsproceß, Verkalkung genannt, die Producte jener Verbrennung dagegen heißen Oxyde, Kalke. Manche Körper, wie z. B. das Kalium, die metallische Grundlage der Kalisalze u. s. w. verbinden sich mit dem Sauerstoff und sind in diesem Zustande in Wasser löslich, wirken, indem sie dasselbe bräunen, verändernd auf ein hineingebrachtes Stück Curcumapapier, und besitzen dem-

nächst eine alkalische Reaction; andere Körper hingegen, wie z. B. das Kupferoxyd, sind in diesem Zustande unlöslich; im erstern Falle werden sie dann Alkalien, im letztern dagegen basische Oxyde genannt. Viele Körper aber bilden, indem sie sich mit dem Sauerstoffe verbinden, und stellen Körper dar, die 1) das blaue Lackmuspapier röthen, 2) eine eigenthümliche Wirkung auf die Geschmacksorgane ausüben, die wir mit dem Namen Sauer bezeichnen, 3) endlich mit den basischen Oxyden und mit den Alkalien sich verbinden und Verbindungen darstellen, die wir Sauerstoffsalze, oder, nach Berzelius, Amphidsalze nennen. Man nennt diese Körper Säuren (vgl. hierüber auch S. 147 — 150.); so verbindet sich z. B. 1 Mg. S. mit 2 Mg. O und bildet die schwefelige Säure (acidum sulphurosum); ferner 1 Mg. S. mit 3 Mg. O und bildet die Schwefelsäure (acidum sulphuricum).

Es bilden sich demnach, indem sich der Sauerstoff mit den Körpern verbindet, sowohl electropositive als auch electronegative Oxyde, und zwar gehören zu den erstern die Alkalien und überhaupt die basischen Oxyde, zu den letztern dagegen die Säuren. Verbindet sich dagegen ein Körper nur in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe, wie wir dieses bei mehreren Metallen, z. B. bei dem Eisen u. s. w. finden, so nennt man diejenige Verbindung, welche die geringste Menge Sauerstoff enthält, Oxydul, diejenige aber, in welcher der größte Sauerstoffgehalt ist, Oxyd; so würde z. B. die Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Eisen und Sauerstoff Eisenoxydul, hingegen die Verbindung von 1 Mischungsgewicht Eisen und $1\frac{1}{2}$ Mischungsgewichten Sauerstoff, Eisenoxyd genannt werden müssen. Nehmen aber die Oxyde noch mehr Sauerstoff auf, daß sie aufhören Oxyde zu seyn, d. h. als solche sich direct nicht mit den Säuren zu Salzen verbinden können, haben sie hingegen noch nicht soviel Sauerstoff aufgenommen, daß sie als Säuren auftreten, so nennt man sie Hyper- oder Superoxyde. Diese zeichnen sich besonders von den Oxyden noch durch die bereits schon

angedeutete Eigenschaft aus, daß sie sich nämlich nicht eher mit den Säuren und Salzen verbinden können, bevor sie ihren überschüssigen Sauerstoff gasförmig ausgeschieden haben. Darauf beruht, wie wir bei der Darstellung des Sauerstoffs gesehen, die Anwendung der Hyperoxyde zur Darstellung des Sauerstoffs.

Anmerkung. Zu den Oxydationsproducten gehören noch die Häutchen, die sich bei mehreren Metallen bilden, wenn sie der Feuchtigkeit und der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind; z. B. das Blei, Eisen u. s. w. verliert, wenn es diesen Bedingungen ausgesetzt ist, sehr bald seinen eigenthümlichen Glanz. Diese Häutchen werden Suboxyde genannt; sie enthalten so wenig Sauerstoff, daß sie sich nicht eher mit andern oxydirten Körpern verbinden können, bevor sie nicht noch Sauerstoff aufgenommen haben.

Verunreinigungen und Prüfungen. Ist es lange mit Wasser gesperrt in Glocken aufbewahrt gewesen, so kann es Stickstoff, ist es aus Salpeter dargestellt worden, so kann es Stickoxydgas und ebenfalls Stickstoff, ist es endlich durch Glühen aus dem Braunstein dargestellt worden, kann es, indem vielleicht zufällig der Braunstein durch organische Substanzen verunreinigt war, Kohlensäuregas enthalten. Um daher das Sauerstoffgas auf seine Reinheit zu prüfen, läßt man etwa $\frac{1}{2}$ Cubikzoll des fraglichen Gases in eine graduirte Glasröhre und zu diesem genau $\frac{2}{3}$ Cubikzoll reines Wasserstoffgas treten, hierauf läßt man eine gut ausgeglühte, wieder erkaltete, an einem seidenen Faden befindliche sogenannte Platinapille dadurch hineintreten, daß man die Platinakugel unten an die mit Quecksilber abgesperrte Öffnung der graduirten Röhre hält, es wird dann die Platinakugel (bestehend aus 1 Theil Platinaschwamm [so wird das Platina in seinem höchst fein zertheilten Zustande genannt] und 4 Theilen reinem weißen Thon, welcher mit Wasser zu einer Kugel geformt, getrocknet und geglüht wird) als leichterer Körper durch das Quecksilber in die Höhe steigen und so mit dem Gasvolumen in Berührung

kommen. War nun das Sauerstoffgas rein, so wird durch den Contact der Platinakugel mit dem Gasvolumen das Sauerstoffgas bestimmt, sich mit dem Wasserstoffe zu verbinden, Wasser zu bilden, wodurch ein luftleerer Raum entsteht, zufolge dessen das Quecksilber in die Höhe steigt und den Raum einnehmen wird, welchen vorher das Gasvolumen eingenommen hatte. Steigt aber das Quecksilber nicht ganz in die Höhe, d. h. nimmt das Quecksilber nicht ganz die Stelle der Gasarten ein, so ist dieses ein Beweis, daß das Gas entweder Stickoxydgas, Stickgas oder Kohlensäuregas enthält. In diesem Falle zieht man die Platinapille wieder heraus und läßt etwa 1 Loth einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hineintreten und damit schütteln; wird diese Lösung dunkel gefärbt und das Gasvolumen vermindert, so zeigt sowohl diese Verminderung als auch die Färbung der Lösung einen Gehalt von Stickoxydgas an. Findet dieses aber nicht statt, so kann das Sauerstoffgas noch eine Verunreinigung von Kohlensäuregas oder Stickgas enthalten; um dieses zu entscheiden, läßt man in einen andern Theil des zu prüfenden Sauerstoffgases, welches in einer graduirten Röhre mit Quecksilber abgesperrt wurde, trocknes Ätzkali hineinsteigen und etwa 1 Stunde mit diesem in Berührung; entsteht dadurch eine Gasverminderung (welche dadurch entsteht, daß sich das Kali mit der Kohlensäure verbindet und kohlen-saures Kali bildet), so zeigt dieses einen Gehalt von Kohlensäuregas, findet aber keine Verminderung statt, so kann endlich das Sauerstoffgas nur noch Stickgas enthalten.

Anwendung. Schon S. 203 ist gesagt worden, daß bei dem Verbrennen von Wasserstoffgas in Sauerstoffgas die intensivste Hitze entsteht; darauf gründet sich das Sauerstoffgebläse, um die größtmögliche Hitze hervorzubringen, mittelst welcher selbst die strengflüssigsten Metalle geschmolzen werden können. Ferner wendet man das Sauerstoffgas als ein vorzügliches Belebungs-mittel bei Ertrunkenen, Erstickten, Scheintodten u. s. w. an, wozu uns namentlich Sementini (Schweigger's Journal

für Chemie. Bd. II. S. 103.) eine geeignete Vorrichtung angegeben hat, wo das besonders aus chloresurem Kali sich entwickelnde Sauerstoffgas noch warm, mittelst eines Blasebalgs in die Lungen getrieben wird. In gleicher Weise ist noch der von Wurzer verbesserte Gorcy'sche Blasebalg zu erwähnen (Geiger's Magazin f. Pharmacie. Bd. VIII. S. 325.), der ebenfalls zur Wiederherstellung der gehemmten Respiration bei Asphyxien vorgeschlagen wurde. Über die Wirkung des Sauerstoffgases vergl. noch folgende Schriften: Pask. Jos. Ferro, über die Wichtigkeit der Lebensluft. Wien 793—95. *Plates illustrative of the circulat. of the blood, and the effects of oxygen air on the blood.* Mit 4 Kupfert. fol. Lond. 795. Benj. de Witt, *An explanation of the effects of the oxygene on the human body.* Philadelph. 797. 8. M. F. Keutsch, pr. J. S. Saxtorph, *D. de actione Gas oxygenii per pulmon. respirati.* Hafn. 800. (57. S. 4.) E. H. G. Münchmeyer, *de virib. oxygenii in procreand. et sanand. morbis.* Goetting. 801. van Toulon, *D. de princip. oxygenetic., sive elementi acidific. eximia et amplissima in c. h. efficacitate.* Ultraject. 801. 4. G. C. H. Sander, *D. de aëris oxygen. vi ad procreand. et san. morbos.* Goettg. 801. 8. W. A. Lampadius, *Grundr. der Atmosphärologie.* Freiburg 814. 8. Dutrochet in v. Froriep's Notizen XXXIII. N. 724. S. 308. Berthold, *Wirk. des Sauerst. auf d. thierisch. Org.* (in seinem Lehrb. d. Physik d. M. Götting 829. 8.). G. Rees, *Lectur. — on Carbon, Oxygen an Vitality, the three great Agents in the physic. Charact. of Man; with Remarks on Asiatic. Cholera.* Lond. 832. 8. p. 107. K. H. Enzmann, *D. de oxygen. et animal. vita plastic.* Lips. 834. 8.

Verschiedene Ansichten über die Verbrennung.

Ehe wir zur Betrachtung eines andern Körpers übergehen, müssen wir noch einen Blick auf die verschiedenen Theorien der Naturforscher werfen, die man über diesen Proceß festzustellen versucht hat.

Die erste Veranlassung zur Kenntniss der Lehre von der Verbrennung war die Oxydation der Metalle (Verbindung derselben mit dem Sauerstoffe). Jean Rey beobachtete im Jahre 1630, dafs, wenn Zinn und Blei unter Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt werden (calciniert), dieselben an Gewicht zunähmen, was er der aufgenommenen Luft zuschrieb *). Im Jahre 1665 gab ein Engländer, Robert Hooke, in seinem Buche (Micrographia betitelt) folgende Erklärung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff gleicht demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, dafs sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Aus diesen seinen Betrachtungen geht hervor, dafs er nur die gewöhnlichen Brennmaterialien berührt und über das Wesen der Verbrennung schon eine ziemlich klare Vorstellung gehabt hat. Sein Zeitgenosse, John Mayow, schrieb im Jahre 1674 **) über das durch die Oxydation des Bleis und Antimons vermehrte Gewicht. Auch leitete derselbe diese Gewichtszunahme von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Luft her, den er Spiritus nitro-aëreus nannte und glaubte, dasselbe fände auch bei den übrigen Metallen statt. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch.

*) Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. A Bazas 1630.

**) Tractatus quinque medico-physici. Oxford 1669 et 1674.

Fast zu gleicher Zeit versuchte Robert Boyle *) zu beweisen, daß diese Gewichtszunahme von fixirtem Feuer herrühre, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden habe. Im Jahre 1700 versuchte Becher **), ein deutscher Chemiker, das Phänomen des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde oder einem Schwefel abzuleiten. Er nannte diese flüchtige Erde Terra secunda, inflammabilis, pinguis, sulphurea, und nahm an, daß sie sich in allen brennbaren Körpern finde. Diese Idee wurde von seinem Schüler Georg Ernst Stahl weiter verfolgt. Stahl nannte diese Substanz, die von Becher flüchtige Erde u. s. w. genannt wurde, Phlogiston (von φλογίζω, ich brenne), und indem er die Beobachtungen seiner Vorgänger, welche eine Zunahme an Gewicht der verbrannten Körper festgestellt hatten, übersah, nahm er vielmehr an, daß alle Körper aus diesem Phlogiston und einem eignen unverbrennlichen Radical zusammengesetzt seyen. So bestände z. B. nach dieser Annahme das Eisen aus Eisenoxyd und Phlogiston, der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston. Das Phänomen des Feuers selbst besteht nach dieser Annahme in einem Entweichen des Phlogistons und Zurückbleiben des unverbrennlichen Radicals. Die Reduction eines Metalloxydes durch ein anderes Metall oder durch einen brennbaren Körper geschieht durch das Übergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper; daher kamen die Benennungen früherer Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren, und jenes reduciren. Übrigens sah Stahl ***) das Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, daß es Schwere hätte. Mit dieser Annahme erklärte man nun die Erscheinung des Verbrennens, und Stahl wurde somit der Gründer einer chemischen Theo-

*) Boyles Works. Vol. III. pag. 40.

**) Becheri Physica subterranea. Lips. 1703.

***) Stahl's Chymia rationalis, oder gründliche Entwicklung zur Chemie. Leipzig 1720.

rie, der phlogistischen Theorie. So ungereimt nun auch diese Theorie ist, so erhielt sie sich doch fast ein ganzes Jahrhundert hindurch, ja, sie wurde sogar von den besten Chemikern des damaligen Zeitalters unterstützt. Indefs erlitt sie mit der Zeit immer mehr Einschränkungen, indem man zuletzt das Phlogiston als einen Grundstoff des Feuers ansah. J. G. Wallerius, ein früherer Chemiker Schwedens, suchte diese Annahme zu vertheidigen *). Macquer**) sah das Phlogiston mit der Materie des Lichts als identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden. Während sich diese Theorie allmählig über ganz Europa verbreitete, zeigte Joseph Black, ein schottischer Chemiker, sich stützend, auf seine über die Wärme angestellten Forschungen, daß ein Gas, wenn es verdichtet wird, Wärme entwickelt. Crawford, der sich experimentirend mit der specifischen Wärme der Körper beschäftigte, glaubte durch diese seine Versuche ausgemittelt zu haben, daß die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der Körper vermindert werden solle; sie müsse dann eine größere oder geringere Menge Wärme freimachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen habe. Später, im Jahre 1774, bemerkte Bayen, ein französischer Chemiker, daß die Stahl'sche Ansicht nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, daß dessen Kalk auch ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und daß die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, deren Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhalte. In demselben Jahre stellte Lavoisier, auf-

*) De materiali differentia luminis et ignis, in Disp. Acad. Fasc. 1. N. VIII. Halmiae et Lipsiae 1780.

**) Dessen chemisches Wörterbuch. 1. Aufl. 2. Th. S. 354, und 3. Th. S. 76, 77.

merksam gemacht durch die Versuche Bayen's, die ersten Versuche an, das Verschlucken der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Seine Fundamentalversuche bestanden darin, daß er eine bestimmte Menge Zinn in einem gut verschlossenen Gefäße schmolz, abkühlen ließ, und nach Verlauf von 3 Stunden das Gewicht von Neuem bestimmte; indessen fand er, daß das Gewicht des Zinns beim Schmelzen in abgeschlossenen Gefäßen sich nicht vermehre; nachdem er aber das Zinn in offenen Gefäßen schmolz, fand er das Gewicht nach Beendigung des Processes bedeutend vermehrt. Zu gleicher Zeit wurde von Scheele und Priestley das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte, daß die atmosphärische Luft keine einfache, sondern eine zusammengesetzte sei, und zwar aus Stickgas und Sauerstoffgas bestehe. In einer Abhandlung vom Feuer und von der Luft, welche im Jahre 1777 in Leipzig erschien, versuchte er eine Theorie über das Verbrennen aufzustellen. Er fand nämlich, daß der Phosphor im Sauerstoffgas vollkommen verbrenne, und daß das Gefäß, worin er die Verbrennung vorgenommen hatte, luftleer werde, so daß, wenn man es unter dem Wasser öffne, das ganze Gefäß mit Wasser angefüllt werde. Durch dieses Verschwinden des Gases wurde Scheele zu der Vermuthung bestimmt, anzunehmen, daß das Sauerstoffgas sich mit dem Phlogiston verbunden hätte, und in Form von Licht und Wärme entwichen sei. Hätte dieser treffliche Chemiker bei diesem Versuche, als er den Phosphor in Sauerstoffgas verbrannte, den Phosphor vor und nach der Verbrennung gewogen, so würde er gewiß eine Gewichtszunahme desselben beobachtet haben, und gewiß der Schöpfer der Oxydationstheorie geworden seyn. Indessen die Morgenröthe des verflorbenen Zeitalters sollte Lavoisier den heitersten Tag verkündigen; die Nebel und Wolken, welche noch einige fruchtbare Bezirke der Wissenschaft verfinsterten, verloren sich immer mehr und mehr vor dem helleren Lichte der nunmehr aufgehenden Sonne; die Traumbilder des Irrwahns wichen der allein siegenden Macht der Wahrheit.

Lavoisier glückte es nunmehr zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Absorption von Sauerstoffgas bestehe, und daß die Körper bei der Verbrennung gerade um so viel schwerer werden, als sie Sauerstoffgas aufgenommen haben, was ich später an einer andern geeigneten Stelle durch einen genetisch zu beschreibenden und von Jedem leicht auszuführenden Versuch zeigen werde. Später bewies er, daß der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, weshalb er ihm auch den Namen Oxygenium gab. Durch diese seine glücklichen Entdeckungen bekam die Chemie eine andere Richtung. Es wurde nun Stahl's Phlogiston verbannt, das phlogistische System besiegt, an dessen Stelle das Lavoisier'sche anti-phlogistische System als herrschendes trat. Berzelius in der neusten Zeit betrachtete die Licht- und Wärmeentwicklung nach der electro-chemischen Theorie als eine Ausgleichung des electro-polaren Gegensatzes, die erfolgt durch die Berührung der Körper, zufolge dessen sich die entgegengesetzten Electricitäten der Körper ausgleichen.

2) Wasserstoff (Hydrogenium) *).

Chemisches Zeichen $H = 1$.

Synonym e. Als Gasart, Wasserstoffgas. Da es mit dem Sauerstoffe das Wasser bildet, so heißt es auch wassererzeugender Stoff. Brennbar, inflammable Luft.

Geschichtliches. Cavendish war der erste, welcher im Jahre 1766 das Wasserstoffgas aus dem Wasser mittelst Zink, Eisenfeilspänen und Schwefelsäure, oder Zink, Eisen und Salzsäure darzustellen lehrte.

Vorkommen. Im isolirten Zustande wird es nie getroffen, wohl aber in Verbindung mit andern Körpern, namentlich mit Sauerstoff im Wasser, mit Schwefel im gasförmigen Zustande als Schwefelwasserstoffgas **), mit

*) Von τὸ ὕδωρ, das Wasser, und γεννάω, ich erzeuge.

**) Auch Schwefelleberluft genannt, weil dieses Gas aus Schwefellebern bereitet wird.

Phosphor als Phosphorwasserstoffgas, mit Kohlenstoff in den schlagenden Wettern auch Sumpfluft genannt, mit Chlor in der Salzsäure, mit Stickstoff in dem Ammoniak, endlich macht es noch einen Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

Bereitung. Man erhält es, indem man aus einer Retorte Wasserdämpfe durch einen in einem gut ziehenden Windofen befindlichen, mit spiralförmig gewundenem Eisendraht angefüllten Flintenlauf, welcher im Glühen unterhalten werden muß, hindurchstreichen läßt. Der Apparat wird so zusammengesetzt, daß man in die eine Öffnung den Hals der Retorte befestigt, damit das durch das Kochen des Wassers erzeugte Wassergas in dem Flintenlauf mit dem glühenden Eisendraht in Berührung kommen kann, in die andere Öffnung dagegen befestigt man eine Gasleitungsröhre, damit das freiwerdende Wasserstoffgas fortgeleitet und so in, mit Wasser gefüllten, Glocken oder andern beliebigen Gläsern aufgefangen werden kann.

Bei der Berührung des dampfförmigen Wassers mit dem glühenden Eisendraht wird das Wasser bestimmt, in seine elementaren Bestandtheile zu zerfallen, indem das Eisen als leicht oxydirbarer Körper, d. h. der eine beträchtliche Affinität zum Sauerstoff besitzt, sich mit dem einen Bestandtheile, dem Sauerstoffe, verbindet, den andern Bestandtheil, den Wasserstoff, dagegen in Freiheit setzt. Diese Methode ist keineswegs practisch zu nennen, indess verdient sie deswegen berücksichtigt zu werden, da sie schon den angehenden pharmaceutischen Chemiker überzeugt, daß das Wasser nicht, wie man früher glaubte, ein Element, sondern ein zusammengesetzter Körper ist.

Leichter erhält man das Wasserstoffgas, wenn man in einem passenden Gefäße (jedes Medicinglas läßt sich schon dazu gebrauchen), welches mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, Zinkabfälle oder gekörntes Zink, Eisen

mit verdünnter Schwefelsäure *) übergießt. Die Gasentwicklung findet alsdann fast momentan statt; indess sind auch hier die ersten Antheile von Gas entweichen zu lassen, damit die noch in dem Apparat befindliche atmosphärische Luft entfernt wird; ist dieses geschehen, so kann man es alsdann in die auf der Brücke der pneumatischen Wanne befindlichen, mit Wasser gefüllten Glocken oder Gläser hineintreten lassen. Denselben Zweck erreicht man, wenn man, anstatt dafs man hier das Zink oder Eisen mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, mit Salzsäure behandelt.

Kommt das Zink oder Eisen mit Wasser = HO in Berührung, so findet keine Wechselwirkung statt, kommt indess hierzu Schwefelsäure, eine Säure die sich mit dem Eisen oder Zink zu verbinden strebt, so wird, indem sich keine Sauerstoffsäure eher mit einem Metalle verbinden kann, als bis sie oxydirt sind, in Folge dieser Tendenz, das Wasser ebenfalls zersetzt, und zwar so, dafs der Sauerstoff sich mit dem Eisen oder Zink verbindet, und entweder Eisenoxydul oder Zinkoxyd bildet, welche sich dann mit der Schwefelsäure verbinden und als Rückstand in dem Entwicklungsgefäße zurückbleiben, wogegen der andere elementare Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, frei und gasförmig ausgeschieden wird. Wird die rückständige in dem Entwicklungsgefäße befindliche Flüssigkeit bis zum Salzhäutchen abgedampft und zum Erkalten ruhig hingestellt, so erhält man,

*) Das beste Verhältniß der Schwefelsäure zu dem Wasser ist 1:3. Bei dem Vermischen der Schwefelsäure darf jedoch nicht das Wasser zu der Schwefelsäure gesetzt werden, sondern man nimmt einen Glasstab, hält diesen über das zur Verdünnung bestimmte Wasser und läßt die Schwefelsäure langsam auf den Glasstab tröpfeln und so in das Wasser gelangen, wobei die Mischung öfters umgerührt wird, damit sich das Wasser allmählig mit der Schwefelsäure vermische und keine zu große Erhitzung stattfindet, was gewöhnlich der Fall ist, wenn man schnell und große Quantitäten Schwefelsäure zu dem Wasser setzt.

wenn man Zink angewandt hatte, zugleich als Nebenproduct schwefelsaures Zinkoxyd *) (weißen Vitriol), hatte man aber Eisen angewandt, so erhält man schwefelsaures Eisenoxydul (grünen Vitriol, auch Kupferwasser genannt). Hatte man Salzsäure zur Bereitung des Wasserstoffgases angewandt, so ist der freiwerdende Wasserstoff keineswegs ein Zersetzungsproduct des Wassers, sondern vielmehr der Salzsäure anzusehen, indem sich das Chlor der Salzsäure mit dem Eisen oder Zink verbindet und so entweder Eisenchlorür oder Zinkchlorid bildet, welche in aufgelöstem Zustande im Entwickelungsgefäße zurückbleiben, wogegen der andere Bestandtheil der Salzsäure, der Wasserstoff, frei wird und gasförmig entweicht. Beide Processe lassen sich durch folgende Formeln repräsentiren: Zn oder $Fe + SO^3 + HO = FeO + SO^3$ oder $ZnO + SO^3$, H. $Zn, Fe + ClH = ZnCl$ oder $FeCl$, H.

Endlich erhält man das Wasserstoffgas, wie schon beim Galvanismus Erwähnung gethan wurde, wenn man Wasser mit den Polen einer galvanischen Kette in Verbindung bringt, wodurch die Zersetzung des Wassers veranlaßt wird und sich so der Wasserstoff als electro-positiver Bestandtheil des Wassers am negativen Pole ausscheidet.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist es völlig farb-, geruch- und geschmacklos, von Wasser wird es nur in höchst geringer Menge absorbirt; es verhält sich indifferent auf die Reactionspapiere, ist permanentelastisch. Sein specifisches Gewicht, das der Luft als Einheit angenommen, verhält sich nach den Bestimmungen von Berzelius und Dulong wie 0,0688 bis 0,0689 : 1,000, es ist demnach 14 $\frac{2}{3}$ mal leichter, als die atmosphärische Luft und 16 mal leichter als Sauerstoffgas. 100 rheinländische Kubikzolle wiegen 2,42 Gran. Es ist demnach das

*) Daher ist es vorthellhaft, wenn die in den Döbereinerschen, dem Apotheker zur Füllung überbrachten, Feuerzeugen befindliche Flüssigkeit von dem Apotheker gesammelt und zur Bereitung der Flor, Zinci benutzt wird.

Wasserstoffgas der leichteste unter allen Körpern, und deshalb gebraucht man es auch zu Luftschiffahrtsversuchen oder Aëronautik. Schon früher beschäftigte man sich mit dem Wasserstoffe, indessen waren jene Experimente nur Belustigungsversuche; man liefs nämlich mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen in die Höhe steigen, Versuche, die von jedem pharmaceutischen Chemiker angestellt werden können, um die Leichtigkeit dieses Gases zu beobachten. Der erste, welcher einen mit Wasserstoffgas gefüllten Ballon steigen liefs, war Professor Charles in Paris, obwohl schon früher in gleicher Weise von den Eigenthümern einer Papiermühle in Annonay, den Gebrüdern Montgolfier, mit erhitzter Luft Versuche gemacht worden waren. Die ersten, welche sich der Luft anvertrauten, waren Pilâtre de Rozier und der Marquis d'Arlande. Soll ein solcher Ballon in die Höhe steigen, so mus das Gewicht der Luft innerhalb des Ballons, inclusive der ganzen Last des Ballons, weniger seyn, als ein dem Ballon gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Ein Ballon von 20 Fufs Durchmesser hat einen Raum von 4190 Cubikfufs Wasserstoffgas, und trägt aufser dem Ballon selbst noch 255 Pfund inclusive des Gewichts der Schnüre und der Gondel. Auf jeden Cubikfufs Gas ist ungefähr 6 Unzen Eisen, 6 Unzen Schwefelsäure und 30 Unzen Wasser nöthig. Unter den Gasarten besitzt das Wasserstoffgas die stärkste lichtbrechende Kraft, sie verhält sich zu der der atmosphärischen Luft wie 6,61436:1,00000. Es kann weder den Athmungs- noch den Verbrennungsprocefs unterhalten; eine brennende Kerze in dasselbe gebracht verlöscht augenblicklich, wogegen das Wasserstoffgas auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt, wobei es, da es unter den verbrennlichen Körpern bei dem Verbrennen die grösste Quantität Sauerstoff consumirt, einen bedeutenden Hitzgrad erzeugt. Hierauf beruht die Anwendung des Wasserstoffgases in Verbindung mit Sauerstoffgas zum Newmannischen Knallgasgebläse. Läßt man das Wasserstoffgas aus einem Entwicklungsgefäße durch eine feine

ausgezogene Röhre ausströmen, so läßt sich, durch die schnell auf einander folgenden Detonationen, ein eigenthümlicher Ton vernehmen, wenn man nämlich das Gas anzündet und über die Öffnung eine etwas weite Glasröhre hält (chemische Harmonica). Bei diesem Versuch ist jedoch die größte Vorsicht nöthig, da, wenn man die ersten Antheile des sich erzeugenden Gases nicht vollständig entweichen läßt, und die Öffnung der Glasröhre nicht enge genug ist, Knallgas entsteht, welches entzündet mit einer Heftigkeit explodirt. In der neusten Zeit ist die Wasserstoffgasflamme von Geisler *) zur Benutzung als Löthrohrflamme vorgeschlagen worden.

Verunreinigungen und Prüfungen. Das aus dem käuflichen Zink, Wasser und der Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas besitzt immer einen eigenthümlichen Nebengeruch von einem Gehalt an Arsenikwasserstoff und Schwefelwasserstoffgas; erstere Verunreinigung läßt sich schon dadurch nachweisen, wenn man, wie bei der chemischen Harmonika, das Wasserstoffgas aus einer feinen Glasröhre ausströmen läßt, anbrennt, in welchem Falle, wenn es Arsenikwasserstoffgas enthält, man unmittelbar unter der Öffnung der Glasröhre einen glänzenden Metallspiegel, von metallischem Arsenik herrührend, bemerkt; enthält es Schwefelwasserstoffgas, so erkennt man es theils schon an dem ihm eigenthümlichen, nach faulen Eiern riechenden Geruche, oder an der Schwärzung, die ein mit Bleizuckerlösung (essigsauerm Bleioxyd) getränktes, mit dem Gas in Verbindung gebrachtes Papier erhält, wenn selbst das Wasserstoffgas nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoffgas beigemischt enthält. Hatte man endlich zur Bereitung des Wasserstoffgases Stahl oder Gufseisen angewandt, so erhält man ein sehr stinkendes kohlenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas. Als rein ist das Wasserstoffgas anzusehen, wenn man 2 Raumtheile desselben mit 1 Raumtheil Sauerstoffgas in Berührung bringt, und entweder in einem schicklichen Apparate den electrischen Fun-

*) Pharmaceutisches Centralbl. Jahrg. 1839. Nr. 12. S. 189—191.

ken oder, dafs man, wie schon bei der Prüfung des Sauerstoffs S. 247 angegeben wurde, in das Gasgemenge, welches mit Quecksilber abgesperrt ist, feinzertheiltes Platina in Verbindung mit Thon als Platinapille einwirken läfst; in beiden Fällen verschwindet, wenn das Gas rein war, indem Wasser gebildet wird, das ganze Gasvolumen.

Anwendung. Medicinisch ist es bis jetzt noch nicht angewandt worden, indessen soll es die Stimme heller und reiner machen, es darf jedoch zu diesem Zwecke nicht rein, sondern stets mit atmosphärischer Luft vermischt, eingeathmet werden. Nach *Bischoff* soll es erheitern, das Gesicht schärfen, die Muskelkraft und den Puls schwächen, das Blut entsauerstufen, später aber Schwindel verursachen. Häufiger gebraucht man es zu den *Döbereiner'schen* pneumatischen Feuerzeugen, wo das Wasserstoffgas, indem das Ventil geöffnet wird, mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Verbindung kommt, und indem dieses Gasgemenge mit dem Platinaschwamm in Berührung kommt, bestimmt wird, sich mit einander zu verbinden, wobei das Phänomen der Entzündung stattfindet. Ferner kann es von dem angehenden pharmaceutischen Chemiker benutzt werden, um die Bildung des Wassers auf künstlichem chemischem Wege zu studiren. Dieser Zweck wird erreicht, wenn man einen Wasserstoffgasapparat mit einer Kugel, in welcher sich Kupferoxyd befindet, in Verbindung bringt, und an die andere Öffnung

eine] förmige Glasröhre fügt, deren unteres Ende in ein Glas mündet; wird nun der Inhalt der Kugel, wo sich das Kupferoxyd (Sauerstoff und Kupfer) befindet, erhitzt, während man das Wasserstoffgas darüber gehen läfst, so wird dasselbe sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes verbinden, Wassergas bilden, welches in dem kältern Theile der an der Kugel befindlichen Röhre verdichtet und so als tropfbarflüssiges Wasser in das untergesetzte Gefäß abfließen wird, wodurch das Kupferoxyd entsauerstofft (desoxydirt) und dadurch in metallischen Zustand

übergeführt wird. Nachdem wir somit die Bestandtheile des Wassers, sowie auch seine Entstehung kennen gelernt haben, wollen wir nun selbst das Wasser einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Wasser (Aqua).

Chemisches Zeichen $\text{HO} = 9$.

Synonyme. Oxydirter Wasserstoff, Wasserstoffoxyd.

Geschichtliches. In frühern Zeiten (vergl. S. 143 — 144.) nahm man an, das Wasser sei ein Elementarkörper, bis endlich im Jahre 1781 durch die Versuche von Cavendish und Lavoisier dargethan wurde, dafs das Wasser ein zusammengesetzter Körper sei, und zwar, wie schon angedeutet, aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe.

Vorkommen und Bildung. Es bildet sich bei vielen chemischen Processen, namentlich dann, wenn die elementaren Bestandtheile im Entwicklungsmomente auftreten, wie dies z. B. bei der Chlorbereitung der Fall ist, bei der Berührung erhitzter Metalloxyde mit Wasserstoffgas, bei der Einwirkung des electricischen Funkens oder des feinertheilten Platina's mit einem Gasgemenge von 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas, und kommt in allen 3 Formen vor, und zwar fest als Eis an den Polen sowie auch in hohen Luftregionen, tropfbarflüssig als Wasser, und gasförmig macht es einen Hauptbestandtheil der Wolken aus.

Das Wasser kommt in der Natur selten rein vor, sondern es enthält, da man dasselbe als das allgemeinste Lösungsmittel der Körper ansehen kann, gewöhnlich die Bestandtheile aufgelöst, mit denen das Wasser in Verbindung kommt; so enthält z. B. ein Wasser, welches mit Gypslagern in Verbindung kömmt, stets einige Antheile desselben u. s. w. Man theilt das Wasser in Bezug auf seine prädominirenden (vorwaltenden) Bestandtheile:

- 1) in gemeines oder süßses Wasser, wohin namentlich das Flufs-, Quell- und Regenwasser, ferner das Wasser der Landseen und der Teiche gehört;

2) in Meerwasser und endlich

3) in Mineralwasser.

Das Regenwasser sowie auch Schneewasser ist das reinste Wasser, und deshalb zu pharmaceutischen Zwecken meistens ausreichend; man hat nur darauf zu sehen, daß die ersten gesammelten Antheile, welche gewöhnlich noch Staubtheile enthalten, entfernt werden. Außer atmosphärischer Luft, welche jenes Wasser enthält, soll es noch Salpetersäure enthalten, ein Bestandtheil, der sich jedoch nach Liebig's Untersuchungen nur nach einem Gewitterregen in dem Wasser findet. Einige Chemiker wollen sogar Chlorcalcium in dem Regenwasser gefunden haben, ein Bestandtheil, den ich jedoch nie in dem Regenwasser finden konnte; das Vorkommen desselben scheint auch nicht einmal wahrscheinlich zu seyn, da das Chlorcalcium sich nicht verflüchtigen läßt, sondern sich vielmehr als ein feuerbeständiger Körper verhält, wovon man sich leicht durch Glühen desselben in einem Platinalöffel überzeugen kann.

Das Fluß - Brunnenwasser, sowie auch das der Landseen, enthält atmosphärische Luft, Kohlensäuregas, theils frei, theils gebunden an Kalk, Talkerde u. s. w., Bestandtheile, die vorzüglich in dem Brunnenwasser mehr vorwaltend sind, und dem Wasser die Eigenschaft eines harten Wassers deshalb ertheilen, weil es mit einer Seifenauflösung flockige Niederschläge erzeugt, welches als Zersetzungsproducte der Seife, und zwar als stearinsäure und elainsäure Verbindungen anzusehen sind. Außer diesen Bestandtheilen enthält es noch Kieselerde, schwefelsäure Salze u. s. w., und in dem Wasser der Landseen und der Teiche sind vegetabilische und thierische Theile enthalten, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwa 20 Pfund desselben verdampfen läßt und den Rückstand erhitzt, wodurch der Rückstand geschwärzt wird, eine Eigenschaft, die bei den aus dem Mineralreiche abstammenden Körpern nicht stattfindet, und als Unterscheidungsmerkmal der organischen von den unorganischen Körpern festgestellt werden kann. In mehreren

nördlichen Provinzen Schwedens (vergl. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl. I. Bd. S. 404.) ist das Flußwasser fast so rein, wie das Regenwasser. Jahn fand, daß die Reagentien, welche sonst die meisten natürlichen Wasser trüben, auf das Wasser im Fahlunflusse gar nicht wirkten.

Das Meerwasser unterscheidet sich von den bisher betrachteten durch einen eigenthümlichen salzigen, bitteren Geschmack, und durch den Gehalt vieler aufgelöster Salze, als Kochsalz (Chlornatrium), Jod-, Bromnatrium, Calcium oder Magnesium, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. Nach Wollaston soll in dem Meerwasser noch Chlorkalium und schwefelsaures Kali vorkommen. Kochsalz ist indess als der vorwaltende Bestandtheil anzusehen, es enthält in den meisten Fällen $2\frac{2}{3}$ Procent des ganzen Gewichts des Wassers.

Nach Marcey's Untersuchung enthält das Meerwasser in 1000 Theilen folgende Bestandtheile:

Kochsalz (Chlornatrium)	26,6
schwefelsaures Natron	. 4,66
Chlorcalcium 1,232
Chlormagnesium 5,154.

Sollte vielleicht das Meerwasser zum Baden gebraucht werden, so würde man sich ein solches Wasser nach Schwedjauer's Vorschrift*) künstlich bereiten können, und zwar durch Auflösen von

salzsaurem Kali	10 Unzen,
salzsaurem Magnesia	10 Gran,
salzsaurem Kalk	2 Unzen,
schwefelsaurem Kali	6 Gran und
schwefelsaurer Magnesia	6 Gran in 50 Pfund
Fluß- oder Bachwasser.	

Man hat selbst für größere Seereisen viele Versuche angestellt, das Meerwasser trinkbar zu machen; zu diesem Zweck läßt man entweder das Meerwasser durch einen mit Sand gefüllten Trichter laufen, welcher die Form eines

*) Vogel's Notizen. Bd. III. Nr. 3. S. 64.

umgekehrten Hebers hat, und den man etwa von einer Höhe von 12 bis 15 Fuß anfertigen läßt. Hier erhält man zwar Anfangs reines Wasser, indess die letzten Theile gehen so verunreinigt hindurch, daß sie kaum genießbar sind, und man müßte, wenn man einigermaßen seinen Zweck erreichen wollte, den Sand entweder wiederholt mit reinem Wasser auswaschen, oder, um dieses zu umgehen, müßte man neue Antheile von Sand hineinbringen. Besser ist es daher, man benutzt das Feuer, welches auf den Schiffen zum Kochen verwendet wird, und verbindet mit dem Kochherde einen Destillationsapparat, mittelst dessen das Wasser der Destillation unterworfen werden kann.

Mineralwasser, Mineralquellen, Heilquellen, Gesundbrunnen werden besonders diejenigen Wasser genannt, welche sich durch einen eigenthümlichen Geschmack, Geruch u. s. w. von den bisherigen betrachteten auszeichnen, und einen wohlthätigen Einfluß auf den thierischen kranken Organismus ausüben. Schon in den frühesten Zeiten wurden sie zu heilsamen Zwecken angewendet, Hippocrates unterwarf dieselben schon aufmerksamen Beobachtungen und Plinius war der erste, welcher sie zu classificiren versuchte; indess nahm man als Eintheilungsprincip mehr auf das physische Verhalten, als Farbe, Geruch, Geschmack u. s. w., als auf das chemische Verhalten derselben Rücksicht. Erst seit der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, bestimmter aber seit den Entdeckungen der verschiedenen Gasarten, unterwarf man dieselben genauern chemischen Untersuchungen.

Einige Mineralwässer haben mit dem Boden eine gleiche Temperatur, andere haben eine der Siedhitze ähnliche Temperatur *), diese nennt man warme, jene hingegen kalte

*) Der Geysir, ein berühmter heißer Springbrunnen, hat eine Temperatur von $+ 80^{\circ}$ R., der Sprudel zu Carlsbad hat eine Temperatur von $+ 59^{\circ}$ R., die heiße Quelle zu Aachen zeigt eine Temperatur von $+ 40^{\circ}$ R. Über den Ursprung der heißen Quellen sind die Meinungen der Naturforscher getheilt, einige schreiben diese hohe Temperatur den Vulkanen zu, und

Mineralquellen. Nach ihren vorwaltenden Bestandtheilen werden sie eingetheilt in:

- 1) Sauerlinge,
- 2) Schwefelwässer,
- 3) Eisen - oder Stahlwässer und
- 4) salinische Wässer.

Die Sauerlinge enthalten, aufer einer geringen Menge von Chlorcalcium, eine mehr oder minder abweichende Menge kohlenaurer Erdsalze, sowie auch eine oft bedeutende Menge freier Kohlensäure, ein Bestandtheil, welcher besonders diesen Wässern den angenehmen, erfrischenden Geschmack ertheilt, und welcher das Aufschäumen derselben verursacht, welches der Entwicklung der Kohlensäure zuzuschreiben ist, was besonders noch durch rauhe poröse Körper unterstützt wird, daher das momentane Aufschäumen, wenn man z. B. in Selterswasser Zucker einrührt, eine Erscheinung, die sich auch bei jungen Bieren recht gut beobachten läßt. Man erkennt und unterscheidet sie von andern besonders dadurch, daß sie 1) wenn sie mit Lakmustrinctur gemischt werden, dieselben wegen ihres Kohlensäuregehaltes röthen, diese Färbung verschwindet jedoch wieder, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, indem die lakmusröthende, freie Kohlensäure wieder entweicht; 2) daß, wenn ein kleiner Theil

in der That lassen sich die meisten Erscheinungen mit dieser Ansicht in Einklang bringen; so sollen namentlich die Töplitzer Quellen, deren Temperatur zwischen 21 und 32° beträgt, diese hohe Temperatur erst seit dem Lissaboner Erdbeben haben, welches den 1. November 1755 war, auch sollen sie seit dieser Zeit stärker fließen, während desselben trübten sie sich, flossen 1½ Stunde lang dunkelgelb und blieben gegen Mittag 7—8 Minuten lang ganz aus, trieben dann aber plötzlich ½ Stunde lang dickes gelbrothes Wasser hervor. So finden wir am Vesuv und Ätna eine Menge heißer Quellen, das vulkanische Island ist ganz damit erfüllt, ebenso die vulkanischen westindischen Inseln; dasselbe zeigt sich auch bei den Vulkanen auf Java und Japan, wo namentlich bei Ungino kochendheisse Quellen vorkommen. Andere schreiben die erhöhte Temperatur galvanischen Processen zu, die in dem Innern der Erde stattfinden.

derselben mit Kalkwasser (in gewöhnlichem Brunnenwasser aufgelöstes Calciumoxyd) vermischt wird, eine Trübung entsteht, indem sich die Kohlensäure mit dem im Kalkwasser aufgelösten Calciumoxyd verbindet, basisch kohlen-sauren Kalk bildet, welcher im Wasser schwerlöslich ist, und so die Bildung eines weissen Niederschlags verursacht; wird jedoch in dasselbe Glas, wo die Trübung durch wenig kohlen-saures Wasser entstanden war, ein Überschufs des fraglichen kohlen-sauren Wassers hinzugegossen, so wird, indem sich Kalkbicarbonat (eine in diesem Zustande in Wasser lösliche Verbindung) bildet, die Trübung wieder verschwinden, aber wieder hervortreten, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, wodurch ein Theil Kohlensäure entweicht.

Die Schwefelwässer, auch hepatische Wässer genannt, enthalten als wesentlichen Bestandtheil Schwefelwasserstoffgas, und zeichnen sich besonders durch ihre die Geruchsorgane afficirende eigenthümliche Wirkung aus, ein Geruch, den man am besten mit dem fauler Eier vergleichen kann. Chemisch erkennt man sie besonders daran, dafs sie, wenn sie mit einer wäfsrigen Lösung von essigsauerm Bleioxyde (gelöstem Bleizucker) gemischt werden, durch die Bildung von Schwefelblei, einen schwarzen Niederschlag erzeugen *).

Die Eisen- oder Stahlwässer besitzen einen eigenthümlichen, zusammenziehenden Geschmack, und ihr wesentlicher Bestandtheil ist kohlen-saures Eisenoxydul; öfters ist das Eisenoxydul auch an Schwefelsäure gebunden **), und wenn sie zu Tage, folglich mit der at-

*) Über die Bildung und Entstehung, sowie auch Angabe der Bereitung eines künstlichen Schwefelwassers siehe meine tabellarische Übersicht der in der pr. Pharmacop. aufgenommenen Arzneimittel u. s. w. Eisenach bei Bärecke, S. 70 u. 71. Note.

**) Besonders habe ich das schwefelsaure Eisenoxydul in der bei Eisleben befindlichen Riechstädter Quelle aufgefunden, wo sehr bedeutende Kohlenlager mit eingesprengtem Schwefelkies (Schwefel-eisen) vorkommen.

mosphärischen Luft und mit dem in derselben befindlichen Sauerstoff in Berührung kommen, so setzen sie ein braunrothes Pulver (Eisenoxyd) ab. Chemisch erkennt man sie durch den violetten oder schwarzen Niederschlag, welcher entsteht, wenn man sie mit einer wässrigen Galläpfeltinctur vermischt, oder indem man vielleicht 2 Pfund des fraglichen Wassers bis auf $\frac{1}{2}$ Pfund abdampft, dem noch heißen Wasser etwa 16—20 Tropfen chemisch reine Salpetersäure zusetzt, und einen Theil desselben mit einem wässrigen Schwefelcyankalium vermischt, wodurch, selbst wenn das Wasser nur Minima von Eisen enthielt, die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Flüssigkeit blutroth gefärbt wird.

Die salinischen Wässer enthalten aufer etwas Kohlensäure besonders sehr viele salzige Bestandtheile, als Natron-, Kali-, seltner Lithionsalze, Kalk-, seltner Strontianerde-, häufiger aber Bittererdesalze u. s. w., und zeichnen sich besonders entweder durch ihren bitteren, salzigen oder alkalischen Geschmack aus.

Analysen einiger bekannter Mineralquellen.

10000 Theile Geilnauer-, Fachinger- und Selterswasser enthalten nach Bischoff folgende fixe Bestandtheile und zwar das

Geilnauer-, Fachinger-, Selterswasser :

7,9406	21,4036	7,6244 basisches kohlensaures Natron,
0,1173	0,2198	0,3239 schwefelsaures Natron,
0,3875	5,6145	21,2051 Kochsalz,
0,3660	0,0092	0,3579 phosphorsaures Natron,
2,5872	3,2506	2,4313 kohlensauren Kalk,
2,9073	2,2543	2,0772 kohlensaures Eisenoxydul,
0,2094	0,1161	0,2008 Spuren von Manganoxyd; im Selterswasser ist noch etwas Thonerde vorhanden.
0,1434	0,1137	0,3765 Kieselerde.
<hr/> 14,6587	<hr/> 32,9818	<hr/> 34,5971.

Flüchtige Bestandtheile.

30,9588	25,6347	20,2752 bis	
		23,5772	Kohlensäure dem Gewichte nach,
16322	13485	10872 bis	
		12644	Kohlensäuregas, dem Volumen
			nach auf die natürliche Tem-
			peratur des Mineralwassers,
			8,5° R. bei dem Geilnauer Was-
			ser, 8° R. bei dem Fachinger
			Wasser, 13° R. bei den Selters-
			wasser reducirt.

Ferner enthalten 10000 Theile Wasser von Eger- und Marienbad nach Berzelius, und zwar der Franzensbrunnen, der Kreuzbrunnen

zu Eger:	zu Marienbad:
3,1777	4,9630 schwefelsaures Natron,
1,2019	1,7661 Kochsalz,
0,6756	0,9288 kohlsaures Natron,
0,0049	0,0149 kohlsaures Lithion,
0,2344	0,5123 kohlsauren Kalk,
0,0004	0,0005 kohlsaures Strontian,
0,0875	0,3540 kohlsaure Talkerde,
0,0065	0,0050 kohlsaures Manganoxydul,
0,0306	0,0229 kohlsaures Eisenoxydul,
0,0030	0,0000 phosphorsauren Kalk,
0,0016	0,0004 basisch phosphorsaure Thonerde,
0,0616	0,0505 Kieselerde,
5,4848	aufserdem noch Spuren von Flußspath.
	8,6184.

Das Aachner heisse Schwefelwasser von der Kaiserquelle enthält nach Monheim an festen Bestandtheilen in 1000 Theilen folgende:

0,08070	Schwefelnatrium,
2,69736	Chlornatrium,
0,86062	kohlsaures Natron,
0,27615	schwefelsaures Natron,
0,01855	phosphorsaures Natron,
0,00008	phosphorsaures Natron - Lithion,
0,07026	Kieselerde,
0,06240	Fluorcalcium,
0,03024	kohlsauren Kalk,
0,00561	kohlsaures Strontian,
0,01976	kohlsaure Magnesia,
0,03827	organisch - thierische Materie.
4,16000.	

Dieselben Bestandtheile sind fast in gleichen Verhältnissen in dem Wasser der Aachener Quirinus-Rosenbad- und Corneliusquelle, des alten Trinkbrunnens und der Burtscheider Schwefelquellen enthalten.

Die aus der Kaiserquelle frei auftretenden Gasarten bestehen dem Volumen nach aus:

69,5	Raumtheilen (Volumtheilen)	Stickgas,
30,0	— — — —	Kohlensäuregas,
0,5	— — — —	Schwefelwasserstoffgas.

Aus diesem bereits Mitgetheilten geht hervor, dafs die Natur uns das Wasser nie rein liefert. Der Arzt, Chemiker, Pharmaceut bedarf indess zu den meisten seiner Zwecke ein von allen fremdartigen Stoffen befreites Wasser; es muß daher das Brunnenwasser u. s. w. von seinen accessorischen Bestandtheilen gereinigt werden, und diesen Zweck erreicht man, wenn man das Wasser in kupfernen mit zinnernem Helm und Kühlrohr versehenen, oder besser silbernen Gefäßen der Destillation unterwirft, wodurch das Wasser in Wasserdampf verwandelt, welcher in den Kühlapparat gelangend, wieder zu tropfbarflüssigem Wasser verdichtet wird, wogegen die Kalksalze u. a. m. als nicht zu verflüchtigende Substanzen in dem Destillationsgefäße (der Blase) zurückbleiben*). Ein von allen fremdartigen Stoffen befreites, durch Destillation gereinigtes Wasser wird dann Aqua destillata simplex (einfaches destillirtes Wasser) genannt; faulig gewordenes kann durch Kohle dadurch gereinigt werden, dafs man es durch eine Schicht gröblich zertheiltes Kohlepulver laufen läßt. Dieses Verhalten der Kohle wird besonders von den Seefahrern benutzt, um auf langen Seereisen das Wasser genießbar zu erhalten; zu diesem Zwecke wird das Wasser in inwendig verkohlten Fässern aufbewahrt. Auch reinigt man das Wasser, namentlich das Meerwasser

*) Es dürfen höchstens nur $\frac{2}{3}$ von der ganzen der Destillation unterworfenen Quantität Wasser überdestillirt werden, im entgegengesetzten Falle würde es leicht brenzlich riechen.

zum Genuß durch künstliche Eisbildung, oder auch durch Druck und Filtration.

Eigenschaften eines reinen Wassers. Es ist völlig farblos, durchsichtig, geruch- und geschmaklos, verhält sich auf die Reactionspapiere völlig indifferent, das specifische Gewicht desselben wird = 1 angenommen, dient als Norm bei der Erörterung für das specifische Gewicht aller übrigen tropfbaren Flüssigkeiten. Ein Cubikzoll Wasser wiegt bei 12,5° R. 289,34 Gran. Nach Körner (Trommsdorff's n. Journal, Bd. 7. St. 1. S. 260.) wiegt der rheinländische Cubikzoll Wasser bei 10° R. 287,8288 Gran. Bei dem Normalbarometerstand = 28'' siedet es, und zwar bei 80° R., 100° C. oder 212° F., wodurch es als Dampf verflüchtigt wird und einen 1700 mal größeren Raum einnimmt, als das tropfbarflüssige Wasser. Im luftleeren Raume verflüchtigt es sich bei jedem Grad über 0. Die Neigung eines tropfbarflüssigen Körpers, die Gasgestalt anzunehmen, nennt man seine Tension. (Über die Tension des Wassers in Millimetern für jeden Grad des hundertheiligen Thermometers siehe die Tabellen in Biot, *Traité de Physique experimentale et mathématique*, T. I. p. 531, oder Berzelius, *Lehrb. d. Chem.* I. Bd. 3. Aufl. S. 375—378.) Enthält das Wasser Salze aufgelöst, so nimmt seine Tension ab und erfordert dann zum Sieden eine weit höhere Temperatur als reines Wasser; so siedet z. B. ein mit Kochsalz gesättigtes Wasser bei + 109°, eine ebenfalls gesättigte Auflösung von Salpeter kocht bei + 115 $\frac{2}{3}$ ° *). Unter 0° C. und R., oder unter 32° F. verliert es, indem das ausdehnsame flüssigmachende Agens, die Wärme, entweicht, seine tropfbarflüssige Form und wird fest; in diesem Zustande nennt man es Eis. Bei diesem Übergange des flüssigen in den festen Zustand (Eisbildung) nimmt

*) J. Legrand (*Annal. de chim. et de phys.* T. LIII. p. 423., oder Poggendorff's *Annal.* Bd. XXXVII. St. 2. p. 379—390.) über die Veränderungen, welche Salze in dem Siedpunct des Wassers hervorbringen.

das Wasser sowie die übrigen Körper eine regelmässige Form an, d. h. es krystallisirt! Man betrachte nur die schönen mannichfaltigen Figuren, die sich im Winter an den Fensterscheiben zeigen. Die Form der Eiskrystalle ist jedoch verschieden, und hängt von äufsern Ursachen, als von der Schnelligkeit dieser Bildung u. s. w. ab, denn bald krystallisirt es in geraden Nadeln, bald in federartigen Krystallen; hierbei wird die Dichtigkeit des Wassers nicht vermehrt, wie man vielleicht annehmen könnte, sondern seine grösste Dichtigkeit tritt erst bei $+ 4^{\circ},1$ über dem Gefrierpunct ein. Auch zeigt das Wasser bei seiner Formveränderung eine merkwürdige Ausnahme, sein Volumen wird nämlich vermehrt und so specifisch leichter, sein specifisches Gewicht in diesem Zustande beträgt nämlich 0,916, daher schwimmt das Eis auf dem Wasser. Seine Volumvermehrung ist der Grund, weshalb im Winter mit Wasser gefüllte Gefässe zerplatzen. Enthält das Wasser Salze oder Säuren u. s. w. aufgelöst, so gefriert es schwieriger, und dabei wird in der Regel nur das Wasser fest, eine Eigenschaft, die der pharmaceutische Chemiker anwenden kann, um den Essig zu concentriren. Das Wasser läfst sich wenig zusammendrücken, leitet aber die Electricität. Schon früher wurde gesagt, dafs sich auch tropfbarflüssige Körper zu Gasarten capillarisch verhalten, wohin namentlich auch das Wasser gehört, indem es sich eben so wie jeder andere poröse Körper, z. B. wie Kohle, verhält, es nimmt Gasarten auf (absorbirt). Dafs dem so sei, d. h. dafs das Wasser Sauerstoff aufnimmt und enthalten mufs, beweist schon das Leben der Thiere im Wasser; da aber das Wasser nur geringe Mengen von Sauerstoffgas enthält, so scheint daraus hervorzugehen, dafs die im Wasser lebenden Geschöpfe nur wenig Sauerstoff zu ihrer Existenz bedürfen *). Das Ver-

*) Diese Thiere, namentlich die Fische, gehen, wenn sie ihrem Wohnsitze, dem Wasser, entrissen werden, zu Grunde, vielleicht deswegen, weil sie in ein sauerstoffreicheres Medium, in die atmosphärische Luft, kommen, wodurch sie durch Über-

mögen des Wassers, Gasarten aufzunehmen, zu verschlucken, wird unterstützt oder gesteigert, wenn das Wasser möglichst kühl gehalten wird (zu beachten bei der Bereitung des Liquor ammonii caustici, wenn man denselben bereitet, indem man das Ammoniakgas in Wasser leitet), durch öfteres Bewegen der Flüssigkeit, und endlich durch vermehrten Druck.

Ohne Wasser können wir uns gar kein Leben denken, es würde vielmehr Alles starr erscheinen. Der Geschmack wird ebenfalls bedingt durch die Gegenwart des Wassers; je auflöslicher daher ein Körper in demselben ist, desto intensiver wird er auf die Geschmacksorgane wirken, selbst die Verwandtschaft der Körper hängt in den meisten Fällen von der Gegenwart des Wassers, indem es den Cohäsionszustand derselben vermindert, ab; das Wasser gehört demzufolge zu den wichtigsten Körpern.

Das Wasser verbindet sich mit vielen Körpern, und zwar chemisch auf eine solche Weise, daß es durch Wärme von denselben nicht wieder getrennt, und erst unter Mitwirkung anderer Körper, namentlich solcher, die zersetzend auf das Wasser wirken, von denselben befreit werden kann; in diesem Falle nennt man das Wasser Hydratwasser, und die Verbindungen der Körper mit demselben Hydrate, wie z. B. Kalihydrat (Kali causticum), Kalkhydrat (gelöschter Kalk) u. s. w. Andere Körper hingegen nehmen Wasser auf und bilden mit demselben regelmäßig gebildete Körper, Krystalle; man nennt deshalb auch das von denselben aufgenommene Wasser Krystallwasser. Dieses Wasser ist jedoch nicht so festgebunden, wie das Hydratwasser; in den meisten Fällen entweicht dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Krystalle ihre regelmäßige Form verlieren, zerfallen. Dessen Proceß nennt man das Verwittern (Fatesciren). Hierauf beruht das Pulvern des Glauber-

reizung analog wie andere Thiere im reinen Sauerstoffgas unterliegen müssen. Es wäre daher wünschenswerth, daß von Physiologen über diesen Gegenstand Versuche angestellt würden.

salzes, kohlsäuerlichen Natrons u. s. w., welches geschieht, indem man jene Körper warmer Luft aussetzt. Bei dem Krystallisiren einiger Salze, wie z. B. des Kochsalzes, schliessen einige derselben Wasser ein; werden dann solche Salze in die Wärme gebracht, so zerspringen die Krystalle, indem das in ihnen eingeschlossene Wasser Gasgestalt annimmt, und verursachen durch das Zerspringen ein eigenthümliches Geräusch, welches *Decrepitiren* genannt wird, das Wasser selbst aber, welches von den Krystallen mechanisch eingeschlossen wurde, wird *Decrepitationswasser* genannt. Noch andere Körper haben eine solche Neigung zum Wasser, dafs sie das stets in der atmosphärischen Luft befindliche Wasser aufnehmen und dann zerfliessen. Man nennt dieses das *Zerfliessen* (*Deliquescentia*). Darauf beruht die Darstellung des *Ol. tartari per deliquium* (flüssiges kohlsäuerliches Kali), welches man erhält, indem man das kohlsäuerliche Kali auf Schaaln bringt, und dasselbe feuchten Räumen aussetzt, z. B. in den Keller u. s. w. Diejenigen Substanzen, welche eine solche Neigung zeigen, nennt man *hygroscopische Substanzen*, und das aufgenommene Wasser *hygroscopisches Wasser* (von *ὑγρός*, feucht). Solche Substanzen, die das Wasser mit großer Begierde aufnehmen, gewähren nicht allein dem Pharmaceuten, sondern auch dem Chemiker den größten Nutzen; sie sind dem Pharmaceuten z. B. unentbehrlich bei der Entwässerung des Alkohols zur Darstellung des wasserfreien Alkohols, dem Chemiker dagegen bei dem Wägen der Gasarten, um die Gasarten zuvor zu entwässern. Das wohlfeilste Mittel, welches zu diesem Zwecke in der Regel angewandt wird, ist das *Chlorcalcium*, welches als Nebenproduct und zwar als Rückstand bei der Bereitung des *Liq. ammon. caustic.* gewonnen wird, es muß jedoch zu diesem Zwecke zuvor von aller Feuchtigkeit dadurch befreit werden, dafs es geschmolzen wird.

Dem Raume nach besteht, wie schon früher angedeutet wurde, das Wasser aus 2 Volumen Wasserstoffgas

und 1 Volumen Sauerstoffgas. Dem Gewichte nach bestehen 100 Theile aus:

88,9 Sauerstoff und

11,1 Wasserstoff

100,0.

Verunreinigungen und Prüfungen. Ein reines Wasser muß die bereits oben angegebenen Eigenschaften besitzen, es muß vollkommen farb-, geruch- und geschmacklos seyn, sich indifferent auf die Reactionspapiere verhalten, und auf einer Uhrschaale muß es sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Würde das Wasser sauer reagiren, so wäre dieß ein Beweis von dem Vorhandenseyn freier Säuren, würde dagegen das Wasser alkalisch reagiren, so könnte das Wasser freie Alkalien enthalten, bleibt endlich beim Verdampfen des Wassers auf einer Uhrschaale ein Rückstand zurück, so wird ein Theil des Wassers mit oxalsaurem Kalk, ein anderer Theil mit basisch phosphorsaurem Ammoniak vermischt; entstehen in beiden Fällen weiße Niederschläge, so ist im ersten Falle Kalkerde, im zweiten Falle Talkerde vorhanden; erfolgt durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoffammoniak eine Färbung oder wohl gar ein Niederschlag, so beweist diese Erscheinung das Vorhandenseyn metallischer Verunreinigungen. Ebenso dürfen salpetersaures Silberoxyd, sowie auch Chlorbaryum, beide in Wasser gelöst, keine Niederschläge verursachen; im ersten Falle würde dieß das Vorhandenseyn von Chloriden besonders dann anzeigen, wenn sich der durch salpetersaures Silberoxyd entstandene Niederschlag auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht wieder auflöst; erhielt man durch Chlorbaryum einen in Salpetersäure und Salzsäure unlöslichen Niederschlag, so beweist dieß die Gegenwart von Schwefelsäure, dann erhielt das Wasser schwefelsaure Salze; erzeugt endlich Kalkwasser in einem andern Theile des fraglichen Wassers eine Trü-

bung, die besonders auf Zusatz eines Überschusses des fraglichen Wassers wieder verschwindet, so enthält das Wasser freie Kohlensäure.

Anmerkung. Bei der Prüfung des Wassers auf schwefelsaure Salze mit Chlorbaryum, ist der Zusatz der Salz- oder Salpetersäure nicht zu übersehen, da nicht allein die Schwefelsäure, sondern auch die Boraxsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure durch Chlorbaryum gefällt werden; letztere aber unterscheiden sich von der Schwefelsäure dadurch, daß sie mit dem Baryt in Salz- und Salpetersäure lösliche Niederschläge geben, während der von Schwefelsäure herrührende in jenen Säuren unlöslich ist.

Anwendung. Der Nutzen und die Anwendung desselben ist höchst mannichfaltig: einmal dient es, um den vegetabilischen Körpern ihre wirksamen Bestandtheile zu entziehen, sie in denselben aufzulösen, und so gebraucht man es zur Bereitung der destillirten aromatischen Wasser (gebrannte Wässer), Infusionen, Decocten, Extracten u. s. w., als das beste Getränk, äußerlich als Bad, andertheils dient es als Dampf zum Einathmen, besonders bei anfangenden Catarrhen, vorzüglich hat man es in neuern Zeiten mit dem bestem Erfolg zu Dampfbädern als schweißtreibendes, die Hautthätigkeit erhöhendes Mittel bei rheumatischen Übeln angewendet, endlich als Eis, als herabstimmendes Mittel zu Umschlägen.

Nimmt das Wasser noch ein Mischungsgewicht Sauerstoff auf, so erhält man das

W a s s e r s t o f f h y p e r o x y d.

Chemisches Zeichen $\text{HO}^2 = 17$.

Synonyme. Oxydirtes Wasser, Aqua oxygenata.

Geschichtliches. Wurde von Thenard 1818 zuerst dargestellt.

Bereitung. Obwohl es als Arzneimittel noch nicht angewandt worden ist, so darf die Bereitung desselben deshalb nicht umgangen werden, da es mit der Folge wohl bei manchen krankhaften Zuständen angewandt werden

könnte. Die Bereitung ist etwas complicirt. Man erhält es durch Auflösen des Baryumüberoxyd (BaO^2) in Wasser und allmähliges Vermischen dieser Lösung mit Salzsäure (HCl); dadurch entsteht $\text{BaCl} + \text{HO}^2$; hierauf wird Schwefelsäure zugesetzt, um den Baryt als schwefelsauren Baryt ($\text{BaO} + \text{SO}^3$) zu fällen, dieser schwefelsaure Baryt wird dann von der Flüssigkeit abfiltrirt und in der filtrirten Flüssigkeit werden neue Antheile von Baryumüberoxyd aufgelöst. Nachdem nun das Wasser gegen 50 Raumtheile O aus dem Baryumüberoxyde aufgenommen hat, entfernt man die Salzsäure durch schwefelsaures Silberoxyd und die Schwefelsäure durch ätzenden Baryt, jedoch so, daß der Baryt nicht vorherrschend, d. h. nicht zu viel zugesetzt wird, sodann wird filtrirt und unter dem Recipienten der Luftpumpe das überflüssige Wasser entfernt.

Durch den Zusatz des schwefelsauren Silberoxyds wird, indem sich das Silberoxyd (AgO) mit der Salzsäure (HCl) zersetzt, Chlorsilber (AgCl) und Wasser (HO) gebildet, das Chlorsilber scheidet sich dann als ein im Wasser unlöslicher Körper, in Form eines weißen käsigen Niederschlages, ab, und durch den Zusatz des Baryts wird der andere Bestandtheil des schwefelsauren Silberoxyds, die Schwefelsäure, indem eine unlösliche Verbindung gebildet wird, gebunden, und dadurch ebenfalls von dem oxydirten Wasser getrennt.

Eigenschaften. Im concentrirten Zustande bildet es eine farblose Flüssigkeit von syrupsartiger Consistenz, selbst bei -30° behauptet es noch seine flüssige Form, und besitzt einen eigenthümlichen herben, bitteren Geschmack und ekelerregenden Geruch; sein specifisches Gewicht beträgt 1,453. Es zerstört die Pflanzenfarben und auf der Haut erregt es ein brennendes Gefühl; vielleicht ließe sich diese Eigenschaft medicinisch anwenden, um schnell einen örtlichen Reiz hervorzubringen; in diesem Falle würde man es in seinem mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Zustande anwenden. In der Wärme sowie durch den Contact edler Metalle, deren Oxyde und Hyperoxyde, wird es zersetzt, wodurch namentlich die Oxyde edler Metalle re-

ducirt (entsauerstoff) werden. Andere Metalle, und besonders solche, welche mit dem Sauerstoff Säuren darstellen (electronegative Metalle), werden oxydirt, wie das Molybdän, der Wolfram, das Arsenikmetall u. s. w. Dem Raume nach besteht es aus gleichen Raumtheilen Wasser- und Sauerstoffgas. Demnach enthält es in 100 Theilen:

94,11 Sauerstoff,

5,89 Wasserstoff,

100,00.

Anwendung. Bisher ist diese Verbindung noch nicht als Heilmittel angewandt worden, dürfte aber wegen seines Sauerstoffgehaltes wohl mancherlei Anwendungen finden, besonders in solchen Krankheitsprocessen, die durch Carbonisation entstehen, ebenso auch äußerlich bei Lähmungen u. s. w. Derartige Versuche wären daher wünschenswerth. Wegen seiner zerstörenden, oxydirenden Wirkung wird es zum Reinigen beschmutzter Kupferstiche gebraucht, sowie auch um alte unleserlich gewordene Schriften wieder zu restituiren.

3) Stickstoff (Nitrogenium) *).

Chemisches Zeichen N = 14,18.

Synonyme. Salpeterstoffgas, Stickstoffgas, Azotum **).

Geschichtliches. Dieses Gas wurde 1772 von Dr. Rutherford entdeckt, 1774 von Scheele genauer untersucht; Lavoisier nannte es 1775 Azot, und lehrte dasselbe in der atmosphärischen Luft auffinden.

*) Der Name mag wohl von dem griechischen *νιτρον* (was das Mineralalkali Natron bedeutet) und *γενναω* abstammen, da dieser Stoff, wie wir sehen werden, mit dem Sauerstoffe die Salpetersäure darstellt, welche man in Verbindung mit dem Natron in bedeutender Menge in Peru auf der Erdoberfläche ausgewittert vorfindet.

**) Von dem α privativum oder unserem deutschen nicht und $\zeta\acute{o}\omega$, ich lebe; es bezeichnet demnach einen Körper, welcher das Leben thierischer Organismen nicht zu unterhalten vermag.

Vorkommen. Dasselbe macht einen Bestandtheil der Luft aus und zwar dem Volumen nach sind in 100 Theilen 79 Theile enthalten; außerdem macht es einen Bestandtheil vieler vegetabilischer, besonders aber thierischer Körper aus.

Es entbindet sich auch aus Quellen, was namentlich zuerst von Pearson, Gornet, Gimbernat und Monheim, und in neuerer Zeit von Anglada (*Annal. de chim. T. XVIII. p. 113.*) nachgewiesen wurde; Boissingault und Mariano de Rivero fanden es in Quellen in Südamerika und Berzelius in dem Wasser von Porla.

Bereitung. Man erhält das Stickgas 1) aus der atmosphärischen Luft, wenn man solche Substanzen mit derselben in Verbindung bringt, welche ihr den Sauerstoff entziehen, und diesen Zweck erreicht man sehr leicht, wenn man in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten, mit Wasser abgesperrten Glocke Schwefel verbrennt, wodurch der Schwefel auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt, schwefelige Säure bildet, welche dann von dem Wasser verschluckt wird; das rückständige Gasvolumen ist dann Stickgas, noch verunreinigt mit Spuren von Kohlensäuregas, welche stets einen accessorischen Bestandtheil der Luft ausmacht. Anstatt des Schwefels kann auch Phosphor angewendet werden. Oder man schüttelt die Luft mit einer dickflüssigen leichtoxydirbaren Metallmischung, mit Bleiamalgam; denselben Zweck erreicht man auch, wenn man die atmosphärische Luft mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkaliumlösung schüttelt und die der Luft beigemengten Spuren von Kohlensäuregas durch Ätzkali entfernt. 2) Erhält man es durch Zersetzen von Ammoniak NH^3 mit Chlorgas, wobei indefs stets ein Überschufs von Ammoniak vorhanden seyn muß. Bei dem Hineinleiten des Chlorgases in Ätzammoniak wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch das Chlor gebunden, es bildet sich Salzsäure, wogegen der Stickstoff gasförmig entweicht $\text{NH}^3 + 3 \text{Cl} = 3 \text{HCl}, \text{N}$. Ist das Ammoniak bei diesem Prozesse vorwaltend, so entsteht zugleich Chlorammonium ($\text{H}^4 \text{N}$), treten dann hierzu 6 Atome Chlor,

so entstehen 4 Atome Salzsäure, und es bildet sich eine pomeranzengelbe, ölarartige Verbindung, das Knallchlor (NCl^3), welches bei der leisesten Berührung explodirt, und wegen seiner furchtbaren Wirkung auch Hölleöl genannt wird. Nach Döbereiner erhält man es noch durch Glühen von 1 Theil feingepulverten, trocknen, salpetersauren Kali ($\text{KO} + \text{NO}^5$) mit 15 bis 20 Theilen Eisenfeile. Hier entzieht das Eisen der Salpetersäure den Sauerstoff, es entsteht Eisenoxydul, Kali, Bestandtheile, welche in dem Entwicklungsgefäße zurückbleiben, während der N der Salpetersäure gasförmig entweicht; wendet man 100 Theile Salpeter an, so erhält man 36—37 Cubikzoll Stickgas. Gleichfalls auf eine analoge Weise erhält man es als Nebenproduct bei dem Verfahren, welches von mir zur Bereitung des Baryumoxyds aus dem salpetersauren Baryt durch Glühen mit Eisenfeile vorgeschlagen worden ist. Endlich 3) erhält man es durch Behandlung des Muskelfleisches mit verdünnter Salpetersäure.

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande ist es völlig farb-, geruch- und geschmacklos, auf die Reactionspapiere verhält es sich indifferent, ist beständig, nicht brennbar, kann weder den Athmungs *)- noch den Verbrennungsprocess unterhalten, sein specifisches Gewicht = 0,976; es ist demnach leichter als die atmosphärische Luft. Wasser und Alkohol nehmen von demselben nur geringe Mengen auf. Mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers, und zwar mit dem Wasserstoffe, bildet es positiv-electrische Körper, das Amid, Ammoniak und Ammonium, und mit dem andern Bestandtheile, dem Sauerstoffe, bildet es die atmosphärische Luft, das Stickoxydul, das Stickoxyd, die salpetrige Säure und die Salpetersäure. Im Allgemeinen ist seine Verwandtschaft zu andern Körpern sehr gering; es kann sich mit keinem

*) Schon vier Athemzüge von reinem Stickgas erregen bei den Menschen Schwindel und Kopfschmerz, bei fortgesetztem Athmen tritt endlich Asphyxie ein. Insbesondere beschränkt es die Respiration und Blutbildung und greift dadurch das Leben in seiner Centralfunction an.

elementaren Körper direct verbinden, sondern nur im Entwicklungsmomente, wo es aus einer Verbindung auftritt.

Prüfung. Zu den Verunreinigungen gehören insbesondere Kohlensäuregas, Stickoxydgas und Sauerstoffgas; die erste Verunreinigung erkennt man, beim Schütteln des Gases mit Kalkwasser, durch die Trübung, welche entsteht, indem sich die Kohlensäure mit dem in dem Kalkwasser befindlichen Kalk verbindet, die zweite durch gleiche Behandlung mit einer Lösung von Eisenvitriol, wodurch die Lösung dunkel gefärbt wird und eine Gasvolumenverminderung stattfindet, die dritte Verunreinigung aber erkennt man daran, daß man einige Antheile in eine graduirte, mit Quecksilber abgesperrte Röhre bringt, mit einer bestimmten Raummenge Wasserstoffgas in Verbindung setzt und zu dieser Gasgemenge eine Platina-pille treten läßt; entsteht dadurch eine Verminderung des Gasvolumens, so beweist dieses die Gegenwart des Sauerstoffgases.

Anwendung. Seine Anwendung ist sehr beschränkt, jedoch wichtig, da es einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht und die Wirkung des Sauerstoffs depotenzirt.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.

Salpetersäure (Acidum nitricum).

Chemisches Zeichen NO^5 (im wasserleeren Zustande gedacht) = 54,18.

Synonyme. Salpetergeist (spiritus nitri), im verdünnten Zustande Scheidewasser (aqua fortis), Acidum azoticum, Acidum septicum.

Geschichtliches. Geber kannte die wäßrige Salpetersäure schon im 8. Jahrhundert. Raimund Lullius bereitete sie im Jahre 1225 durch Erhitzen eines Gemenges von Thon und Salpeter; dieses Verfahren wurde später von Basilius Valentinus dadurch verbessert, daß er zur Zersetzung des Salpeters statt Thon Eisenvitriol anwandte. Im 17. Jahrhundert lehrte sie Glau-

ber *) zuerst durch Destillation des Salpeters mit rauchendem Vitriolöl bereiten, daher auch die so gewonnene Salpetersäure spir. nitri fumans Glauberi genannt wird, weil sie an der Luft rothe Dämpfe ausstößt, die den erstickenden Geruch der Untersalpetersäure verbreiten. 1784 lehrte Cavendish ihre Bestandtheile kennen und zeigte ihre Entstehung durch synthetische Versuche. Später wurde sie von Döbereiner, Dalton, Gay-Lussac, Berzelius u. A. genauer untersucht.

Vorkommen und Bildung. Bildet sich bei Gewittern, daher das Vorkommen der salpetersauren Salze in Wasser nach einem Gewitterregen, eine Erscheinung, die sich auf chemischem Wege beweisen läßt, wenn man in ein Gasgemenge von Stick- und Sauerstoffgas, welches mit einer Kalilösung abgesperrt wurde, anhaltend electrische Funken einwirken läßt; dadurch wird der Stickstoff bestimmt, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, Salpetersäure zu bilden, welche sich mit dem Kali verbindet zu salpetersaurem Kali. Sie bildet sich ferner, wenn organische, besonders thierische, stickstoffreiche Körper, mit salzfähigen Grundlagen gemischt, der Luft und Wärme ausgesetzt sind und so eine freiwillige Zersetzung erleiden, wodurch dann salpetersaure Salze gebildet werden **). Es bilden sich aber auch häufig salpetersaure Salze selbst an solchen Stellen, die keine thierischen Theile enthalten; in diesem Falle scheinen die porösen Substanzen ähnlich wie der Platinamohr, Ferment u. s. w. als Contactsubstanzen zu wirken. Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Salpetersäure in der Natur nie frei, sondern stets gebunden und zwar als salpetersaure Salze angetroffen wird.

Darstellung. Zur Bereitung der Salpetersäure kann jedes salpetersaure Salz angewandt werden, also sowohl salpetersaures Kali als auch Natron u. s. w.; das am häufigsten angewandte ist indess der Salpeter, eine Ver-

*) Boerhavi Elementa chemiae. 11 Bd. p. 394.

**) Ohne Gegenwart von salzfähigen Grundlagen findet zwischen Stickstoff und Sauerstoff keine Reaction statt.

bindung von gleichen Mischungsgewichten Kali und Salpetersäure *). Soll aber der eine Bestandtheil die Salpetersäure von seinem andern Körper, dem Kali, getrennt werden, so muß der Salpeter mit einer solchen Säure in Verbindung gebracht werden, welche an Verwandtschaft die Salpetersäure zu dem Kali übertrifft, die Stelle der Salpetersäure übernimmt, und so die Salpetersäure ausscheidet; eine solche Säure ist die Schwefelsäure, diese übertrifft mit wenigen Ausnahmen an Verwandtschaft zu den Basen alle übrigen Säuren, und deswegen wendet man auch hier die Schwefelsäure an.

Aber auch die Menge der Schwefelsäure muß in Betracht gezogen werden; es muß nämlich gerade soviel Schwefelsäure angewandt werden, daß das Kali des Salpeters gebunden und neutrales schwefelsaures Kali erzeugt wird; da aber bei diesem Verhältnisse, d. h. Menge der Schwefelsäure, zur Zersetzung des Salpeters einestheils eine hohe Temperatur erforderlich ist, andernteils der Salpeter nicht vollkommen zersetzt wird, so wendet man 2 Mischungsgewichte Schwefelsäure an, so daß also saures schwefelsaures Kali gebildet wird. Würde man aber dagegen eine noch größere Menge Schwefelsäure anwenden, so würde der Salpetersäure alles Wasser entzogen werden, wodurch die Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt werden würde. Daraus geht hervor, daß die Salpetersäure zu ihrem Bestehen Wasser erfordert, und deswegen darf auch die Schwefelsäure nicht in ihrem wasserleeren, sondern muß in ihrem mit Wasser verdünnten Zustande, zur Zersetzung des Salpeters angewendet werden.

Der käufliche Salpeter enthält in der Regel mehr oder weniger Verunreinigungen, besonders Kochsalz, und von diesen muß derselbe, sowie auch von seinem Wasser zuvor befreit werden, was später bei dem Salpeter angege-

*) Vortheilhaft schon sowohl wegen des geringen Preises, als auch wegen seines größern Salpetersäuregehaltes, würde man sich, anstatt des Salpeters, des salpetersauren Natrons bedienen.

ben werden soll. In diesem gereinigten Zustande bringt man den Salpeter in eine tubulirte Retorte und übergießt denselben mittelst eines Trichters mit concentrirter Schwefelsäure; in Ermangelung einer tubulirten Vorlage kann auch eine andere genommen werden, in diesem Falle muß aber, um eine Verunreinigung des Retortenhalses mit Schwefelsäure zu vermeiden, dieselbe mittelst eines langen Trichters eingegossen werden. Auf 100 Theile Salpeter werden 97 Theile Schwefelsäure angewandt. Hierauf wird an den Hals der Retorte eine etwas weite Vorlage gekittet *), und damit die dampfförmig auftretende Säure so schnell als möglich verdichtet wird, umgiebt man die Vorlage noch mit altem Leinenzeug und läßt auf dasselbe fließendes Wasser laufen, und damit bei dem Erhitzen der Retorte der in derselben noch befindlichen atmosphärischen Luft ein Ausweg verstattet wird, befestigt man entweder in die Tubulatöffnung der Retorte eine Welter'sche Sicherheitsröhre, oder man befestigt durch einen Kork luftdicht eine \square_{ab} förmig gebogene Glasröhre, von welcher man den einen Schenkel a in die Vorlage, den andern b aber in ein untergesetztes Glas, welches etwas destillirtes Wasser enthält, münden läßt. Hat man auf diese Weise den Apparat vorgerichtet, so wird der Inhalt der Retorte in einer Sandkapelle mittelst Kohlenfeuer anfangs langsam erhitzt, später aber wird die Hitze vermehrt und so lange fortgesetzt, bis sich rothe Dämpfe zeigen, wo dann der Proceß für beendigt angesehen werden kann. In Frankreich wendet man zur Bereitung der Salpetersäure eiserne Cylinder an. In Fabriken, wo namentlich große Quantitäten Salpetersäure dargestellt werden, werden mehrere Retorten, öfters 12 bis 20, neben einander in Capellen eingelegt, welche sämmtlich durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden (Galeerenofen).

Bei obigem Verhältnisse erhält man 65 Theile concentrirte, etwas noch gelbgefärbte, starke Salpetersäure, die 19,84 Procent Wasser enthält, ein specifisches Ge-

*) Zu diesem Zwecke ist ein fetter Kitt anzuwenden.

wicht von 1,522 besitzt *), und als Rückstand in der Retorte erhält man saures schwefelsaures Kali, welches noch zu anderweitigen Zwecken, wie z. B. zur Darstellung der Essigsäure, benutzt werden kann.

Die so erhaltene Säure ist sehr stark und wird daher auch seltener als solche angewandt, sondern mehr in ihrem verdünnten Zustande. In diesem Zustande erhält man sie, wenn man die Schwefelsäure zuvor mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt und dann in dem oben angegebenen Verhältniß mit dem Salpeter in Berührung bringt, oder daß man Wasser in der Vorlage vorschlägt; hier erhält man 40 procenthaltige Säure, die ein specifisches Gewicht von 1,45 besitzt und farblos erscheint.

Sobald die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure erwärmt wird, zeigen sich zunächst rothe Dämpfe, die von einem Theile zersetzter Salpetersäure herrühren, und hatte man einen kochsalzhaltigen Salpeter angewandt, so geht auch anfangs etwas Salzsäure mit über, daher ist es gut, daß, nachdem die ersten Antheile übergegangen sind, die Vorlage gewechselt wird. Wird bei der Destillation die rauchende Schwefelsäure angewandt, so erhält man je nach der Concentration der Säure die rothe rauchende Salpetersäure (*acidum nitricum fumans*) oder den sogenannten Spiritus Nitri fumans Glauberi. Sie ist als eine Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure anzusehen und wird von einigen Chemikern Untersalpetersäure genannt. Man gewinnt sie noch durch trockne Destillation des salpetersauren Bleioxyds und Auffangen des Destillats in einer unter 0° erkalteten und mit einer Sicherheitsröhre versehenen Vorlage, sowie auch, indem man in die möglichst concentrirte farblose Salpetersäure

*) Nach der pr. Pharmacop. soll sie aus 8 Theilen Salpeter, $4\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, mit 3 Theilen Wasser verdünnt, destillirt werden; in die Vorlage werden 4 Theile Wasser vorgeschlagen und dann wird die so erhaltene Salpetersäure mit salpetersaurem Silber gereinigt. Diese besitzt ein specifisches Gewicht von 1,195—1,205, und dann enthält sie 27,09 bis gegen 28,50 Procent wasserfreie Säure.

so lange Stickoxydgas leitet, bis sie eine dunkelorange-rothe Farbe angenommen hat. Wird indefs diese salpeterhaltige Säure erhitzt, so geht die salpetrige Säure über und die rückständige Salpetersäure erscheint farblos *).

Wird auf ein Mischungsgewicht Salpeter $KO + NO^5$ ein Mischungsgewicht Schwefelsäure angewandt, so entsteht $KO + SO^3$ (neutrales schwefelsaures Kali), und die Salpetersäure wird frei und geht über; wendet man aber zur leichtern und vollständign Zersetzung 2 Mischungsgewichte Schwefelsäure an, so erhält man als Rückstand saures schwefelsaures Kali ($KO + 2 SO^3$).

Eigenschaften. Wenn man die ersten übergegangenen Antheile entfernt hat, so stellt sie eine farblose, höchst saure und ätzende, lakmusröthende Flüssigkeit dar, besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch, zeigt bei 12^0 C. ein specifisches Gewicht von 1,522; in diesem Zustande siedet sie schon bei 69^0 R., und gefriert bei 32^0 R.; wurde aber bei der Destillation der Schwefelsäure $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser hinzugesetzt, so erhält man eine Salpetersäure von 1,42, die erst bei 96^0 R. siedet, sie enthält stets Wasser und ist demnach als ein Hydrat anzusehen. Die rauchende Salpetersäure ist eine Mischung von salpetriger und Salpetersäure, sieht dunkelorange-roth aus und verbreitet an der Luft rothe Dämpfe von salpetriger Säure. Das Hydrat bildet in feuchter Luft weisse Dämpfe, läßt sich sowie die rauchende in allen Verhältnissen mit dem Wasser mischen, wobei das Wasser erwärmt wird, und durch die rauchende anfangs grün, dann blaugefärbt erscheint, setzt man aber noch mehr Wasser hinzu, so

*) Wegen ihres wohlfeilen Preises, für welchen man sie jetzt im Handel bezieht, kann man sie nach Aldefeld (Vogé's Notizen, I. Bd. Jahrg. 1837. S. 93.) reinigen, indem man in die nicht zu sehr verunreinigte Salpetersäure etwas reines Silber bringt, das gebildete Chlorsilber absetzen läßt, die Säure abgießt und der Destillation unterwirft, und enthielte sie auch Schwefelsäure, so fügt man zugleich bei der Rectification etwas Salpeter hinzu. Das Verfahren, die Salpetersäure mit Bleioxyd zu reinigen, ist nicht zu empfehlen.

erscheint sie farblos, und bildet unter Entwicklung von Stickoxydgas, welches aus der atmosphärischen Luft noch 1 Mischungsgewicht Sauerstoff aufnimmt und rothe Dämpfe erzeugt, die gewöhnliche Salpetersäure. Werden bei dem Vermischen der concentrirten Säure mit Wasser auf 1 Theil Salpetersäure 2 Theile Wasser angewandt, so erhält man das Aqua Fortis (das gewöhnliche Scheidewasser). Sie zerstört fast alle organischen Stoffe, färbt sie gelb und wirkt deshalb giftig. Selbst das Einathmen der Dämpfe von rauchender Salpetersäure ruft nach *Cherrier* (*Bulletin de la Societ. méd. d'emul. Octb. 1823.*) und *Desgranges* (*Dict. des scienc. méd., Vol. 2. p. 388.*) schon gefährliche Vergiftungsfälle hervor. Die geeignetsten Gegenmittel, welche man überhaupt bei Säuren anwendet, sind solche, die die Säuren neutralisiren, wohin die kohlensaure und gebrannte Magnesia gehört. In Ermangelung derselben kann auch die Kreide, selbst verdünnte Seifensiederlauge angewandt werden.

Dem Volumen nach ist sie zusammengesetzt aus 2 Volumen Stickgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder dem Gewichte nach enthält sie, wenn man sie sich wasserfrei denkt, in 100 Theilen 26,15 Stickstoff und 73,85 Sauerstoff. Die concentrirte Salpetersäure ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Wasser und Salpetersäure; besitzt sie ein specifisches Gewicht von 1,40, so enthält sie auf 1 Mischungsgewicht Säure 5 Mischungsgewichte Wasser. In der Rothglühhitze wird sie in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt; dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man sie dem Sonnenlichte aussetzt. Von den Metallen wird sie, indem sie dieselben oxydirt, unter Entwicklung von Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet, zersetzt. In manchen Fällen, wie namentlich bei der Behandlung des Zinks mit verdünnter Salpetersäure, bildet sich unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydulgas salpetersaures Ammoniak. Im concentrirten Zustande verhält sich die Salpetersäure gegen Eisen, Zinn, Silber fast indifferent, wird die Säure aber verdünnt, so beginnt eine heftige Reaction zwischen

den genannten Metallen und der Säure. Durch concentrirte Salpetersäure werden die organischen Körper in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, im verdünnten Zustande verwandelt sie sowohl die meisten vegetabilischen als auch thierischen Körper in Oxalsäure, Äpfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich auch in eine Art Fett und in Blausäure. Aus folgender Tabelle ist der Procentgehalt der wässrigen Salpetersäure an wasserfreier zu ersehen:

Spec. Gew.	Säure-Procent.	Spec. Gew.	Säure-Procent.
1,513	85,7	1,300	40,6
1,498	84,2	1,383	38,5
1,478	72,9	1,252	31,2
1,434	62,9	1,234	31,8
1,422	61,9	1,215	29,5
1,376	51,9	1,152	21,5
1,353	48,7	1,122	17,5

Mit den salzfähigen Basen bildet sie die salpetersauren Salze, welche sich durch folgende allgemeine Eigenschaften auszeichnen: sie besitzen, mit Ausnahme der Metallsalze, einen kühlenden Geschmack, sind, mit Ausnahme der basischen Salze, sämmtlich in Wasser löslich. Werden sie mit verbrennlichen Körpern, z. B. Kohle, Schwefel u. s. w. vermischt und bis zum Glühen erhitzt, so verpuffen sie, wobei häufig, besonders wenn grössere Massen verpuffen, Explosionen stattfinden. (Vorsicht beim Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter, das nicht zu große Massen angewandt, und das besonders das Hineinfallen glimmender Kohlenstücke vermieden werde.) Für sich erhitzt zerfallen die salpetersauren Alkalien, unter Zurrücklassung von Oxyden, in Stick- und Sauerstoffgas. Sämmtliche salpetersaure Salze werden unter Ausscheidung von Salpetersäure durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure und Arseniksäure zerlegt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Sie muß völlig farblos seyn, das angegebene specifische Gewicht besitzen, sich vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Wird die Salpetersäure mit 20 Theilen Wasser verdünnt, so darf salpetersaurer

Baryt keinen Niederschlag verursachen, sonst enthielt sie Schwefelsäure, und setzt man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer wenigstens mit 1000 Theilen Wasser verdünnten Salpetersäure, so darf kein weißer Niederschlag von Chlorsilber entstehen, sonst würde dies eine Verunreinigung von Salzsäure anzeigen. In ihrem mit Ammoniak neutralisirten Zustande darf, bei einem Zusatz einer Lösung von eisenblausaurem Kali, kein blauer Niederschlag erfolgen, in diesem Falle würde dies einen Gehalt von Eisen verrathen. Endlich darf weder Schwefelwasserstoffwasser noch Schwefelwasserstoffammoniak eine Trübung verursachen, in welchem Falle sie dann andere metallische Beimischungen enthalten könnte.

Anwendung. Dampfförmig gebraucht man sie besonders als Luftreinigungsmittel in Krankensälen, zur Zerstörung von Miasmen. Zu diesem Zweck wird der Salpeter in seinem pulverisirten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen (*Fumigationes nitricae Smithianae*); diese Räucherungen eignen sich besonders in solchen Fällen, wo sich Brustkranke befinden, welche die gewöhnlichen Chlorräucherungen nicht vertragen können. Im tropfbarflüssigen Zustande gebraucht man sie auch äußerlich als Ätzmittel, sowie auch im verdünnten Zustande innerlich, und in dieser Weise macht sie in Verbindung mit Opium einen Bestandtheil der Hoop'schen Mixtur aus. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Darstellung vieler Präparate, sowie auch in der analytischen Chemie als Auflösungsmittel, und insbesondere die rauchende Salpetersäure zur Analyse der Schwefelkiese (Schwefelmetalle).

Auffindung der Salpetersäure. Ist in einer Flüssigkeit freie Salpetersäure enthalten, so erkennt man sie daran, daß ein mit der Flüssigkeit in Berührung gebrachtes Goldblättchen, wenn man zuvor etwas Salzsäure hinzugesetzt, aufgelöst wird. Ist aber die Salpetersäure gebunden, z. B. an Kalk oder Natron u. s. w., so vermischt man die fragliche Flüssigkeit mit seinem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und fügt ein Stückchen

Kupferblech hinzu, so wird durch die Schwefelsäure das salpetersaure Salz zersetzt, die Salpetersäure wird frei und in dem Augenblicke ihres Freiwerdens wird sie durch das Kupfer unter Entwicklung von Stickoxydgas zersetzt, welches durch Aufnahme von Sauerstoff rothe Dämpfe bildet. Oder man setzt zu der mit Schwefelsäure vermischten fraglichen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol hinzu, wodurch, wenn Salpetersäure vorhanden war, die Flüssigkeit eine braune oder braunrothe Färbung annimmt; nach *Derbanus de Richemont* soll durch dieses Verfahren noch $\frac{1}{241000}$ Salpetersäure in einer Flüssigkeit angezeigt werden.

Salpetrige Säure (*Acidum nitrosum*).

Chemisches Zeichen $\text{NO}^3 = 38,18$.

Wurde von *Dulong* 1816 dargestellt. Sie stellt bei niederer Temperatur eine farblose, tropfbare Flüssigkeit dar, bei gewöhnlicher Temperatur erscheint sie grün, ist sehr flüchtig, besteht dem Raume nach aus 1 Volumen Stickgas und $1\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas. Man erhält sie beim Erwärmen der Salpetersäure mit organischen Substanzen, namentlich wenn man 1 Theil Stärke in 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht auflöst und die sich entwickelnden Gase zuerst durch eine 2 Fuß lange, mit geschmolzenem Chlorkalcium gefüllte, dann durch eine reine, trockne, auf 20^0 erkältete Glasröhre leitet, in welcher sich die Säure verdichtet. Mit den Basen bildet sie die salpetrigsauren Salze, welche zum Theil alkalisch reagiren, und von der Schwefel- und Essigsäure unter Entwicklung von Stickoxydgas zersetzt werden.

Stickoxyd.

Chemische Formel $\text{NO}^2 = 30,18$.

Synonyme. Nitröse Luft, Salpetergas.

Diese Gasart wurde von *Priestley* 1772 einer chemischen Untersuchung unterworfen. Bei völligem Abschlusse der Luft ist es ein farbloses Gas, besitzt einen un-

angenehmen, erstickenden Geruch, zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,0393, an der Luft bildet es rothe Dämpfe, dient deshalb als eudioscopische Substanz zur Auffindung und Bestimmung des Sauerstoffgases in der Luft. Von allen Eisenoxydulsalzen wird es absorbiert und bildet mit jenen dunkelgefärbte Flüssigkeiten; deshalb gebraucht man jene auch zur Auffindung von Stickoxydgas in Gasgemengen.

Stickoxydul.

Chemische Formel $\text{NO} = 22,18$.

Synonyme. Dephlogistisirtes Salpetergas, Luftgas, oxydulirtes Stickgas.

Diese Gasart wurde von Priestley 1776 entdeckt und wird erhalten, wenn man Stickoxydgas mit Eisenfeile in Berührung bringt; dadurch wird dem Stickoxydgase (NO^2) 1 Mischungsgewicht O entzogen, welches an das Eisen tritt, wodurch das Stickoxydgas in Stickoxydulgas (NO) verwandelt wird, oder man erhält es auch durch Auflösen von Zink in sehr verdünnter Salpetersäure, leichter aber erhält man es, wenn man das salpetersaure Ammoniak ($\text{NH}^3 + \text{NO}^3 + \text{HO}$) mit gleichen Gewichtstheilen zuvor ausgeglühten und wieder erkalteten Sandes vermischt, in einen kleinen Kolben bringt, welchen man mit einer Gasleitungsröhre versieht; hierauf wird der Inhalt mit Hülfe einer Weingeistlampe oder mit Kohlenfeuer erhitzt, und das entweichende Gas in, mit gesättigten Kochsalzlösung gefüllten, Gläsern oder Glocken aufgefangen. (Würde man zum Auffangen dieses Gases reines Wasser anwenden, so würde man, da diese Gasart vom Wasser verschluckt wird, einen bedeutenden Verlust erhalten.) Bei der Bereitung und besonders, wenn eine zu hohe Temperatur angewandt wird, bildet sich, indem ein Theil salpetersaures Ammoniak zersetzt, Ammoniak entweicht, die Salpetersäure entsauerstofft wird, Stickoxydgas, eine Beimischung, die besonders dann zu beachten ist, wenn, wie sich gewiss erwarten läßt, das Stickoxydulgas zu medicinischen Zwecken verwendet wird, wo-

durch dann diese Gasart eine nachtheilige Wirkung ausüben würde *). Wird die zur Zersetzung des Salzes und Entwicklung des Stickoxydulgases nöthige Temperatur gehörig geleitet, so werden aus 1 Mischungsgewichte $\text{NH}^3 + \text{NO}^5 + \text{HO}$, indem 4 HO entstehen, 2 NO gebildet, welche gasförmig auftreten.

Eigenschaften. Das Gas ist schwerer als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht beträgt 1,527, es ist farblos und ohne Geruch. Es unterhält den Verbrennungsproceß; ein hineingebrachter glimmender Holzspan verbrennt mit derselben Energie, wie im reinen Sauerstoffgase; wird es eingeathmet, so empfindet man dabei einen eigenthümlichen, angenehmen, süßlichen Geschmack; wird das Gas einige Minuten fort eingeathmet, so entsteht ein sehr behagliches Gefühl, welches man am besten mit einem vorübergehenden Rausche vergleichen kann **). Auch einige neuere Versuche haben die erheiternde Wirkung dieses Gases bestätigt. (Vgl. hierüber v. Froriep's Notizen, Bd. 4. Nr. XI. S. 164.) Dem Raume nach besteht es aus 1 Volumen Stickgas und $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas.

Anwendung. Sowohl die salpetrige Säure als auch das Stickoxydgas sind bis jetzt noch nicht medicinisch angewendet worden, indefs verdient das Stickoxydulgas wegen seiner eigenthümlichen erheiternden Wirkung von dem Arzte gewürdigt zu werden, und es wäre daher wünschenswerth, wenn Ärzte sich diesen Untersuchungen widmeten, und Versuche mit Geisteskranken anstellten. So soll man namentlich schon in Amerika dieses Gas bei melancholischen Personen mit Erfolg angewandt haben. Da das Wasser $\frac{3}{4}$ seines Volumens aufnimmt, verschluckt, so würde

*) Von dieser schädlichen Gasart wird es größtentheils befreit, wenn man es durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hindurchleitet.

***) Vergl. hierüber Humphry Davy's physiologisch-chemische Untersuchungen über das Athmen, besonders über das Athmen des oxydirten Stickgases. Aus dem Englischen mit erläuternden Anmerkungen. Lemgo 1810.

man das Stickoxydulgas in dieser Form am besten anwenden können.

An diese Verbindungen müssen wir noch die

atmosphärische Luft,

welche dem Raume nach in 100 Theilen aus 79 Volumen Stickgas und 21 Volumen Sauerstoff, und dem Gewichte nach aus 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff besteht, als denjenigen Körper anreihen, welcher unsern Planeten von allen Seiten umgiebt *). Aufser diesen erwähnten Bestandtheilen enthält die atmosphärische Luft, und zwar annäherungsweise $\frac{1}{2000}$ ihres Volumens noch andere Gasarten beigemischt, welche in Kohlensäuregas, Wasserdampf bestehen, sowie gewifs noch andere organisch riechende Gasarten, die wir bis jetzt noch nicht zu bestimmen vermochten.

Die atmosphärische Luft verhält sich sowohl auf die Reactionspapiere, Geruchs- und Geschmacksorgane indifferent, ist farblos und 770 mal leichter als Wasser. Wegen ihres Sauerstoffgehalts unterhält sie sowohl das Verbrennen brennbarer Körper (je mehr daher den Körpern bei dem Verbrennen Sauerstoff zugeführt wird, oder je rascher der Wechsel der atmosphärischen Luft geschieht, mit desto größerer Intensität wird der Verbrennungsproceß unterhalten), sowie auch den Athmungsproceß, wie schon S. 243 und 244 Erwähnung gethan wurde, wobei der Sauerstoff derselben consumirt und statt dessen ein ihr gleiches Volumen Kohlensäuregas gebildet wird, eine Gasart, die der atmosphärischen Luft entgegengesetzte Eigenschaften hat; deshalb brennen in einem, mit vielen Menschen angefüllten, Zimmer die Lichter schlecht, die Personen selbst werden von einer Beklemmung, Einge-

*) Einige betrachten die atmosphärische Luft als ein Oxyd des Stickstoffs; da sich indess eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas in dem oben angegebenen Verhältnisse eben so verhält, so müssen wir sie nur als ein inniges Gemenge jener Gasarten ansehen.

nommenheit des Kopfes, Schwindel, Schlafsucht, Ohnmacht u. s. w. befallen, ja selbst wenn die atmosphärische Luft nur mit 10 Procent kohlenurem Gas gemischt ist, bewirkt sie schon Erstickungen, wahrscheinlich wegen mangelnder Oxydation, wodurch die Lungen in ihrer ursprünglichen Function verhindert werden. Wegen ihres Sauerstoffgehaltes zerstört sie, und besonders unter Mitwirkung von Wasser und Wärme, sowohl alle thierischen als auch pflanzlichen Körper, und indem sie jene zerstört, bereitet sie andern Nahrungsmittel und durch dieses Zerstören und Werden unterhält die Natur ihren ewigen Kreislauf.

Obwohl die atmosphärische Luft der Gegenstand vieler Untersuchungen war, so hat man dennoch das oben angegebene Verhältniss stets bestätigt gefunden. Den Theil, welcher sich ausschliesslich mit der Prüfung und Untersuchung der atmosphärischen Luft beschäftigt, nennt man Eudiometrie (von *εὐδίας* und *μετρεῖν*). Die Instrumente dazu werden Eudiometer genannt. Diese bezwecken, theils den Sauerstoffgehalt derselben zu bestimmen, in diesem Falle würde man die anzuwendenden Instrumente Oxygenometer nennen können, theils bezwecken sie, den Kohlensäuregehalt nachzuweisen, in diesem Falle nennt man sie Anthrakometer (von *ὁ ἀνθραξ*, die Kohle), oder sie bezwecken, die in derselben befindliche Feuchtigkeit (Wassergehalt) zu bestimmen, dann nennt man die Instrumente Hygrometer (von *ὕγρως*, feucht, und *μετρεῖν*, messen), endlich um die Elasticität, Spannung, und die davon abhängige Dichtigkeit zu bestimmen, gebraucht man das Barometer (von *βαρος*, die Schwere, und *μετρεῖν*, messen).

Den Sauerstoffgehalt bestimmt man dadurch, dass man eine 8 bis 9 Zoll lange graduirte Glasröhre, von ziemlich dickem Glase und höchstens $\frac{1}{2}$ Zoll innern Durchmesser, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, bei welchem etwa 1 Zoll unter dem zugeschmolzenen Ende 2 Platinadrähte so eingeschmolzen sind, dass dieselben innerhalb der Röhre ungefähr 2 Linien von einander zu

stehen kommen, anwendet; an dem einen Draht wird außerhalb ein feiner Metalldraht befestigt. Soll nun dieses Instrument zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft angewandt werden, so wird die Röhre etwa bis zur Hälfte mit Wasser angefüllt, mit dem Finger verschlossen und unter dem Wasser wieder geöffnet; hierauf läßt man die Hälfte des Volumens der in der Röhre befindlichen atmosphärischen Luft, Wasserstoffgas, eintreten. Dann wird die Röhre mit der linken Hand etwas in die Höhe genommen, jedoch so, daß die Öffnung der Glasröhre immer noch 2 Zoll im Wasser befindlich ist, und mit der rechten Hand verbindet man den Draht von der graduirten Röhre mit der äußern Belegung einer kleinen geladenen Kleistischen Flasche (vergl. S. 208—209 den von Döbereiner zu diesen Zwecken sehr zweckmäßigen Apparat), und berührt mit dem Metallknopf derselben das andere äußere Ende des Platinadrahtes. Auf diese Weise werden sich dem aufmerksamen Beobachter folgende Erscheinungen darbieten: in dem Augenblicke, wo man den electrischen Funken einwirken läßt, verbindet sich das in der zu untersuchenden Luft befindliche Sauerstoffgas mit 2 Raumtheilen Wasserstoffgas, bildet Wasser, wodurch eine Raumverminderung des Gases eintritt; dividirt man dann in das verschwundene Gasvolumen mit 3, so wird der Quotient genau die Menge Sauerstoff angeben, die in der atmosphärischen Luft enthalten gewesen war. Hatte man z. B. 100 Raumtheile atmosphärische Luft mit 50 Raumtheilen Wasserstoffgas in die graduirte Röhre gebracht, so werden nach Einwirkung des electrischen Funkens 63 Raumtheile Gas verschwinden, in welchem Falle man durch Division mit 3 als Quotient 21 erhält; es enthielten demnach diese 100 Raumtheile atmosphärische Luft 21 Raumtheile Sauerstoffgas. Sicherer und empfindlicher ist das von W. Döbereiner zur Wasserbildung empfohlene Verfahren, wo man feinzerteiltes Platina mit Thon vermischt (als Platinapille), mit der atmosphärischen Luft und dem Wasserstoffgas in Berührung treten läßt, wobei indess als Sperrmittel der Gasarten Quecksilber anzuwenden ist.

Auch hier wird die bereits oben erwähnte Gasverminderung erfolgen, woraus sich dann ebenfalls die Raummengende des atmosphärischen Sauerstoffs durch Division mit 3 ermitteln läßt. Selbst eine inwendig mit metallischem Platina überzogene Glasröhre ist für diesen Zweck schon ausreichend. Außerdem gebraucht man als eudiometrische Substanzen solche Körper, die eine große Affinität zu dem Sauerstoffe zeigen, dahin gehört das von Fontana angewandte Stickoxydgas, der von Berthollet, Achard und Reboul angewandte Phosphor, die von Scheele angewandte wässrige Schwefelkalilösung, die von Davy mit Salpetergas geschwängerte Eisenvitriollösung.

Um den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, wählt man solche Substanzen, die eine große Neigung zeigen, sich mit der Kohlensäure zu verbinden, dahin gehört vorzüglich der Ätzbaryt, das Ätzkali oder der Ätzkalk; diese Substanzen werden entweder im festen oder besser im aufgelösten Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht. Nach Saussure soll die auf Kohlensäure zu prüfende Luft mit Barytwasser geschüttelt werden, und aus dem so erhaltenen kohlen-sauren Baryt, welcher sich als ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag absetzt, die Kohlensäure berechnet werden. Bei dieser Verbindung der Kohlensäure erfolgt zugleich auch eine Gasverminderung; die Kohlensäure kann sonach auch zugleich dem Raume nach bestimmt werden.

Ferner um den Wassergehalt der Luft zu bestimmen, bedient man sich, wie schon oben erwähnt, der Hygrometer. Dazu dienen solche Körper, welche das Wasser capillarisch aufnehmen, wodurch ihr Volumen vermehrt wird; dahin gehören die Haare, Seide, das Fischbein u. s. w. Indessen sicherer sind die Hygrometer in Verbindung mit einem Thermometer. Man läßt nämlich metallene Thermometerkugeln bis auf den Grad erkalten, wo sie anfangen in freier Luft mit Feuchtigkeit zu beschlagen, und berechnet dann aus dem Unterschiede der Lufttemperatur

und der Temperatur des Thermometers den Gehalt des Wassergases *).

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoffe.

A m i d, $\text{NH}^2 = 16,18$.

Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden, man kennt sie nur in Verbindung mit andern Körpern, namentlich mit dem Radical der Benzoesäure als Benzamid, mit Kohlenoxyd im Oxamid, welches sich bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks bildet, sowie auch mit Kalium und Natrium verbunden, als Kalium- und Natriumamid, Verbindungen, welche entstehen, wenn man Natron oder Kalium in trockenem Ammoniakgas (NH^3) erhitzt, wodurch dem Ammoniak 1 Mischungsgewicht H entzogen wird; auf diese Weise erhält man eine farblose krystallinische Masse, und hatte man Kalium angewandt, so erhält man Kaliumamid $\text{K} + \text{NH}^2$, welches durch Wasser in Kaliumoxyd (KO) und Ammoniak NH^3 zersetzt wird.

Ammonium $\text{NH}^4 = 18,18$.

Diese von Berzelius und Pontin 1808, zu gleicher Zeit von Seebeck in Verbindung mit Quecksilber, als eine dem Amalgam ähnliche dargestellte Mischung, verhält sich ganz wie ein Metall, und würde sonach bei den alkalischen Metallen, dem Kalium und Natrium, eine passendere Stelle erhalten haben, indessen knüpfen sich jetzt schon manche Eigenschaften daran und deshalb soll es hier kurz abgehandelt werden.

Man erhält es, wenn man ein mit Wasser befeuchtetes

*) Vergl. hierüber, sowie auch über andere gebräuchliche Hygrometer, Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. I. Bd. S. 382—386, und Bunsen, Enumeratio ac descriptio Hygrometrorum, quae inde a Saussurii temporibus proposita sunt. Gottingae MDCCCXXX.

Ammoniaksalz, wie z. B. Salmiak (Chlorammonium), in den Kreis der galvanischen Säule bringt; dadurch wird der Salmiak zersetzt, am + Pole scheidet sich das Chlor aus, am — Pole schwillt das Quecksilber an, indem sich das Ammonium mit dem Quecksilber verbindet und eine bleigraue Masse darstellt, die beim Erkalten krystallisirt. Auch mittelst Chlorammonium und Kaliumamalgam kann man diese Verbindungen darstellen. Das Ammoniumamalgam erleidet jedoch schon an der atmosphärischen Luft eine spontane Zersetzung, schneller erfolgt dieselbe durch Wasser. Es zerfällt unter Entwicklung von Wasserstoffgas, Ammoniakgas wieder in metallisches Quecksilber.

Ammoniak *) (Ammoniacum) NH^3 .

Synonyme. Flüchtiges Alkali (Alkali volatile), alkalische oder urinöse Luft, Ammonia, Ammonium.

Geschichtliches. Black unterschied 1756 das reine zuerst von dem kohlensauren; Scheele zeigte, daß Stickstoff ein Bestandtheil dieses Körpers sei; Priestley stellte es zuerst in Gasform dar, lehrte seine Zusammensetzung, welche Berthollet bestätigte.

Vorkommen und Bildung. Das Ammoniak findet man mit Salzsäure verbunden als Salmiak in der Nähe der Vulkane, ferner in manchen thierischen Flüssigkeiten, z. B. mit Phosphorsäure in dem Harn. Lassaigne fand es in den Eisenoxyderzen, Vauquelin im Rost, Bouis in Thonfossilien. Es bildet sich bei der Behandlung des Zinns, Eisens u. a. Metallen mit Salpetersäure. Überhaupt bildet es sich in der unorganischen Natur bei den meisten Oxydationsprocessen; wo Wasser und Luft gleichzeitig auf den oxydirenden Körper wirken, wie z. B. nach Chevalier's Versuchen, wenn man befeuchtete Eisenfeilspäne der Luft aussetzt, oder nach Faraday,

*) Von der Provinz Ammonien in Afrika so genannt, wo der Salmiak (Sal ammoniacum) verfertigt wird. Plinius erzählt in dem 31. Buche, Cap. 39, daß das Salz in der Gegend von Cyrene im sandigen Boden gefunden werde, woher auch der Name Sal ammoniacum komme, welches ein Sandsalz bedeutet.

wenn gewisse sauerstoffhaltige Körper durch Kalium zerlegt werden. Ferner bildet es sich bei dem Verwesen sehr stickstoffreicher Körper, beim Ausschluss der Luft oder wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt sind. Auch bildet es sich (Journal f. pract. Chemie XV. S. 318—319), wenn Alkohol mit salpeterhaltiger Kalilauge gewaschen und das Gemisch mit Platinaschwarz in Verbindung gebracht wird. Es entstehen dann einerseits Essigsäure und acetylige Säure, welche sich mit dem Kali verbinden, andererseits Ammoniak, welches frei wird.

Bereitung. Zur Darstellung des Ammoniakgases können alle Ammoniaksalze angewandt werden, das gewöhnlichste aber, welches in der Regel angewandt wird, ist der Salmiak ($\text{NH}^2 + \text{Cl}$), oder nach der ältern Ansicht eine Verbindung von Ammoniak (HN^3) und Salzsäure (HCl), welcher mit einem mächtigern Alkali, einer Substanz in Verbindung gebracht wird, die eine gröfsere Verwandtschaft zum Chlor oder zu der Salzsäure hat, als das Ammoniak besitzt; dahin gehören das Kali, Natron, indess wendet man wegen seines wohlfeilen Preises stets den gebrannten Kalk (CaO) an. Betrachtet man den Salmiak = $\text{NH}^2 + \text{Cl}$ (als Chlorammonium), so wird bei dem Contact desselben mit gebranntem Kalk 1 Theil H des Ammoniaks sich mit dem O des CaO zu HO verbinden, das Chlor des $\text{NH}^2 + \text{Cl}$ tritt an das Ca des CaO und bildet CaCl , welcher als Rückstand zurückbleibt, wogegen das NH^3 als Ammoniakgas frei wird und an dem, dem Ammoniakgas eigenthümlichen stechenden Geruche zu erkennen ist. Betrachtet man aber den Salmiak als eine Verbindung von NH^3 und HCl , so bildet der eine Bestandtheil desselben die HCl mit dem CaO salzsauren Kalk ($\text{CaO} + \text{HCl}$), wogegen das NH^3 ebenfalls frei wird. Als Gas erhält man es, wenn man 2 Theile geriebenen ungelöschten Kalk mit 1 Theil ebenfalls zerriebenen Salmiak in eine mit einer Gasleitungsröhre versehene tubulirte Vorlage bringt und das Gemenge noch mit einer Schicht Ätzkalk bedeckt, damit sich durch die namentlich zuletzt gesteigerte Hitze der Salmiak nicht unzersetzt ver-

flüchtigen kann. Der Inhalt der Retorte wird anfänglich langsam, später stärker mit einem Kohlenfeuer erhitzt, und zwar so lange, als sich noch Gasblasen von Ammoniakgas zeigen. Das so entweichende Gas mufs, da es vom Wasser verschluckt wird, über Quecksilber aufgefangen werden.

Eigenschaften des Ammoniakgases. Dasselbe ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen stechenden Geruch und scharfen brennenden Geschmack, ein specifisches Gewicht von 0,59, ist nicht permanent elastisch, d. h. es kann in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt werden; schon bei $+ 10^{\circ}$ kann es nach Faraday durch einen $6\frac{1}{2}$ Atmosphären *) entsprechenden Druck condensirt werden, es färbt das rothe Lakmuspapier blau, das gelbe Curcumapapier braun, reagirt demnächst alkalisch, indessen ist die Färbung nicht beständig, sondern das braungewordene Curcumapapier wird nach einiger Zeit wieder gelb, indem das Ammoniak sich wieder verflüchtigt und sich durch diese Eigenschaft von den fixen Alkalien, dem Kali, dem Natron u. s. w. unterscheidet. Es kann weder den Verbrennungs-, noch den Athmungsprocess unterhalten und wird eine mit Ammoniakgas gefüllte, mit Quecksilber abgesperrte Glasröhre in reines Wasser gebracht, die Röhre unter Wasser geöffnet, so dafs das Quecksilber herausfliefsen kann, so wird das Gas augenblicklich von dem Wasser aufgenommen, absorbirt, und zwar absorbirt Wasser von 10° 670 Raumtheile Ammoniakgas, und bildet mit diesem das ätzende flüssige Ätzammoniak, den

Liquor Ammoniaci caustici.

Synonyme. Spiritus salis Ammoniaci causticus cum Calce viva paratus (ätzender Salmiakgeist), Ammonia pura liquida, Aqua Ammoniac, Alkali volatile fluor le Sage.

Bereitung. Zur Darstellung wähle man einen ku-

*) 1 Atmosphäre ist = dem Druck einer 28 Zoll oder 336 pariser Linien hohen Quecksilbersäule.

pfernen Behälter, ähnlich wie eine kleine kupferne Blase geformt, ausgenommen, daß sie mit keinem Helm versehen ist, sondern statt dessen mit einem Deckel von ziemlich starkem Eisenblech versehen seyn muß, welcher in der Mitte eine Öffnung hat, damit in dieselbe mittelst eines Korkes die Gasleitungsröhre angebracht werden kann. Der ganze Apparat muß so eingerichtet seyn, daß er in einen Windofen paßt, doch so, daß der Apparat ungefähr 1 Zoll von den innern Wänden des Ofens zu stehen kommt; der ganze Apparat kann $1\frac{1}{4}$ Elle hoch und $\frac{3}{4}$ Ellen breit seyn, je nach der Quantität des Liquor ammonii caustici, welcher darin bereitet werden soll. In diesen beschriebenen Apparat bringt man dann ungefähr 19 bis 20 Unzen gut gebrannten Kalk, übergießt selbigen mit 20 bis 25 Unzen Wasser, und nachdem diese Mischung erkaltet ist, fügt man zu derselben 24 Unzen gepulverten Salmiak, welchen man vorher mit 20 Unzen Wasser angerührt hat. Hierauf wird der Apparat mit einem fetten Kitt verstrichen, in die obere Öffnung ein Gasleitungsrohr befestigt, dessen anderer Schenkel in die erste Öffnung einer Woulf'schen Flasche, in welcher sich ungefähr eine einen Zoll hohe Schicht Wasser befindet, mündet, doch so, daß sie kaum einen Zoll tief in dieselbe hineinragt; in die zweite Öffnung befestigt man eine Welter'sche Sicherheitsröhre, so daß sie ungefähr 4 bis 5 Linien unter den Wasserspiegel zu stehen kommt; in die dritte Öffnung befestigt man wieder ein \square_a förmig gebogenes Gasleitungsrohr, daß der andere Schenkel b durch die zweite Öffnung einer Woulf'schen Flasche, in welcher 24 Unzen destillirtes Wasser vorgeschlagen wurden, so in das Wasser hineinragt, daß ungefähr zwischen dem Boden der Woulf'schen Flasche und der Öffnung der Glasröhre $1\frac{1}{2}$ Zoll Zwischenraum bleibt; endlich wird in die dritte Öffnung noch eine solche \square_b Gasleitungsröhre befestigt, deren Schenkel b in eine dritte mit einer Schicht destillirtem Wasser angefüllte Woulf'sche Flasche geht. Hat man den Apparat so vorgerichtet, so wird derselbe

Anfangs gelinde mit Kohlenfeuer erwärmt, zuletzt aber etwas stärker. Es ist bei diesem Apparat nur wenig Feuermaterial nöthig, die Ammoniakgasentwicklung erfolgt in kurzer Zeit und vollständig. Der Rücksand in dem Apparat kann noch auf Chlorcalcium benutzt werden.

Anmerkung. Da bei der Absorption des Ammoniakgases eine Temperaturerhöhung stattfindet, wodurch ein Verlust von Ammoniakgas erfolgt, so müssen die zur Verdichtung des Ammoniakgases anzuwendenden Woulf'schen Flaschen in Gefäße mit kaltem Wasser gestellt werden.

Auf diese Weise gewinnt man $4\frac{1}{2}$ Pfund reine Ätzammoniakflüssigkeit von 0,94 specifischem Gewicht. Die in der ersten, sowie in der letzten Woulf'schen Flasche befindliche Ätzammoniakflüssigkeit kann ebenfalls noch benutzt werden. Dieses Verfahren eignet sich besonders für pharmaceutische Laboratorien, namentlich auch wegen seines geringen Kostenaufwandes, da der so dargestellte Liquor ammonii caustici noch billiger zu stehen kommt, als der, welcher von Fabriken bezogen wird.

Nach der preussischen Pharmacopöe soll der Liquor ammonii caustici ein specifisches Gewicht von 0,965—0,975 besitzen; in diesem Falle müssen auf 1 Pfund Salmiak $2\frac{1}{2}$ Theile Wasser zur Absorption des Ammoniakgases angewandt werden, und schlägt man auf 6 Theile Salmiak 8 Theile Weingeist von 0,820 specifischem Gewicht vor, so wird das Ammoniakgas ebenfalls absorbirt und bildet den Liquor Ammonii vinosus, welcher auch durch Vermischen von 1 Theil Liquor ammonii caustici mit 2 Theilen höchst rectificirtem Weingeist dargestellt werden kann.

Auch kann der Salmiak selbst ohne Zusatz von Wasser mit ungelöschtem Kalk zerlegt werden, indess erfordert die Zerlegung des Salmiaks längere Zeit und mehr Feuermaterial. Andere vortheilhafte Darstellungen des Liquor ammonii caustici von Mitscherlich siehe in Buchn. Repertor. d. Pharmac. 2. R. Bd. 8. H. 1., oder Vogé't's Notizen 1. Bd. S. 174—176.

Eigenschaften desselben. Seine Form aus-

genommen, stimmen dieselben ganz mit denen des gasförmigen überein. Ist das Wasser vollkommen mit Gas gesättigt, so zeigt die Flüssigkeit ein spezifisches Gewicht von 0,872. Läßt man die Ammoniakflüssigkeit langsam bis zu -40° erkalten, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Nadeln. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Aussetzen an die Luft, entweicht das vom Wasser aufgenommene Ammoniakgas, daher muß derselbe stets in gut verschlossenen Gefäßen und in kühlen Räumen aufbewahrt werden. Noch schneller entweicht das Ammoniakgas, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Fette Öle werden von derselben verseift, deswegen benutzt man sie zur Darstellung des *Linimentum volatile*, welches durch Vermischen von 2 Theilen *Ol. olivar.* und 1 Theil *Liq. ammonii caustici* erhalten wird, löst man vorher in dem *Ol. olivar.* etwas *Camphor* auf, so erhält man das *Linimentum volatile camphoratum*. Dem Raume nach besteht das von dem Wasser absorbirte Ammoniakgas aus 1 Volumen Stickgas und 3 Volumen Wasserstoffgas. Durch die Absorption des Ammoniakgases wird das Volumen des Wassers vermehrt und nimmt mit dem Grade der Absorption des Ammoniakgases an seiner eigenthümlichen Schwere ab, daher läßt sich auch durch die Erörterung des spezifischen Gewichts der Ammoniakflüssigkeit die Stärke, d. h. der Gehalt des Ammoniakgases nachweisen. Die bestimmtesten Angaben hierüber sind folgende von H. Davy (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht d. Auflösung.	Ammoniak- gehalt.	Spec. Gewicht d. Auflösung.	Ammoniak- gehalt.
0,8720 *	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054 *	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,0255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9699	10,17
0,9385	15,88	0,9519	9,60
0,9435	14,53	0,9692 *	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17.

Verunreinigungen und Prüfungen. Derselbe muß den ihm eigenthümlichen durchdringenden Geruch nach Ammoniak besitzen, darf nicht brenzlich riechen. Der zum medicinischen Gebrauche angewandte muß ein specifisches Gewicht von 0,965—0,975 besitzen, sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auf einer Uhrschale verflüchtigen lassen, und wird derselbe mit Salpetersäure neutralisirt, so darf in der mit destillirtem Wasser verdünnten Flüssigkeit weder eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, noch salpetersaurem Baryt, oxalsaurem Ammoniak, noch Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung erfolgen. Würde durch den Zusatz des 1., 2., 3. Reagens eine weißse Trübung entstehen, so würde dies im ersten Falle auf einen Gehalt an Salmiak, im zweiten auf einen Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak und im dritten auf einen Gehalt von Kalk deuten. Wäre durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung entstanden, so enthielte der fragliche Liquor ammonii causticus metallische Verunreinigungen. Erfolgt endlich in der mit Wasser verdünnten nicht neutralisirten Ammoniakflüssigkeit auf einen Zusatz von Kalkwasser ein weißer Niederschlag, so deutet dieser auf einen Gehalt von Kohlensäure.

Anwendung. Derselbe wird sowohl innerlich, als äußerlich angewandt, macht einen Bestandtheil vieler Arzneimittel aus, namentlich mit Weingeist und Anisöl des Liq. Ammonii anisatus, mit Fenchelöl und Weingeist des Liq. Ammonii foeniculatus, äußerlich als Belebungs mittel zum Riechen, mit fetten Ölen, als Linimentum volatile. Ferner gebraucht man denselben als Reagens zur Unterscheidung des gelben Schwefelkadmiums, von dem des Schwefelarseniks. Vermischt man nämlich eine schwach angesäuerte Lösung von weißem Arsenik (arsenige Säure) und eine Lösung eines Kadmiumsalses mit Schwefelwasserstoffwasser, so erfolgt in beiden Fällen ein gelber Niederschlag, setzt man aber zu beiden etwas Ätzammoniak, so wird der gelbe Niederschlag von Schwefelarsenik wieder aufgelöst, während der vom Schwefelkadmium nicht aufgelöst wird; ferner gebraucht man das Ammoniak zur

Auffindung des Kupfers. Setzt man z. B. zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anfänglich wenig Ammoniak, so entsteht, indem sich schwefelsaures Ammoniak bildet, ein grünlicher Niederschlag, setzt man aber einen Überschufs hinzu, so wird, indem sich schwefelsaures Kupferoxydammoniak bildet, der grünliche Niederschlag wieder aufgelöst, wodurch man eine schöne lasurblaue Flüssigkeit erhält. So bedient man sich desselben mit Vortheil, um in Flüssigkeiten den Säureüberschufs zu neutralisiren.

Auch das Ammoniak verbindet sich mit den Säuren und bildet mit ihnen farblose Salze, die einen stechenden salzigen Geschmack besitzen, und sämmtlich in Wasser, zum Theil auch im Weingeist löslich sind. Sie werden von den stärkern Basen, als Kali, Natron, Kalk u. s. w. unter Entwicklung von Ammoniakgas zerlegt *), eine Eigenschaft, die man anwendet, um das Vorhandenseyn der Ammoniaksalze in Verbindungen nachzuweisen; enthält indefs irgend eine fragliche Substanz nur geringe Mengen von Ammoniaksalz, so dafs man das Ammoniakgas nicht mehr mit den Geruchsorganen nachweisen kann, so hält man über die mit Kali, Natron u. s. w. in Verbindung gebrachte Ammoniakverbindung ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen, wodurch sich, indem sich Salmiak bildet, augenblicklich weisse Nebel bilden. In der Hitze werden sie zum Theil, wie der Salmiak, unzersetzt verflüchtigt, zum Theil aber auch unter Freiwerden von Ammoniak, wie z. B. das phosphorsaure Ammoniak; aus diesem Grunde reagiren die rückständigen Flüssigkeiten

*) Z. B. Salmiak ($\text{NH}^+ + \text{Cl}$) mit Kalilauge (wäßrige Lösung von $\text{KO} + \text{HH}$) übergossen, entzieht dem Ammonium (NH^+) 1 Mischungsgewicht H , welches sich mit dem O des $\text{KO} + \text{HO}$ zu HO vereinigt, während das Cl des $\text{NH}^+ + \text{Cl}$ sich mit dem K des $\text{KO} + \text{HO}$ zu KCl vereinigt, während das NH^3 gasförmig entweicht und dann an seinem ihm eigenthümlichen stechenden Geruch zu erkennen ist; deswegen müssen aber auch bei der ärztlichen Anwendung der Ammoniaksalze stärkere Basen vermieden werden.

stets sauer, und es ist deshalb bei der Bereitung der Ammoniaksalze, besonders bei dem Verdampfen, Vorsicht nöthig; andere, wie z. B. das salpetersaure Ammoniak (Nitrum flammans), werden bei dem Erhitzen in NO und HO gänzlich zersetzt. Ammoniaksalze (die wasserstoffsäuren Ammoniaksalze, wie z. B. der Salmiak u. a. ausgenommen) bedürfen zu ihrem Bestehen stets Wasser. Der Sauerstoff desselben verhält sich demnach stets zu dem der Säure, wie der Sauerstoff einer jeden Basis, wodurch dieselbe Säure neutralisirt wird; der Wasserstoff dagegen beträgt gerade so viel, dafs man sich dadurch das Ammoniak in Ammonium verwandelt denken kann. Betrachtet man den Wasserstoff als zum Ammoniak gehörend, so sind die vom Ammoniak gebildeten Sauerstoffsalze, in Übereinstimmung mit den Salzen anderer Basen, Verbindungen der Säure mit einem Oxyd, dem Ammoniumoxyd $NH^+ O$. Die Wasserstoffsäuren dagegen vereinigen sich in einem solchen Verhältnisse, dafs der Wasserstoff der angewandten Säure sich mit dem Ammoniak zu Ammonium verbindet. Wird demnach z. B. Ammoniak mit Salzsäure in Verbindung gebracht, so verbindet sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Ammoniak zu Ammonium, welches sich dann mit Chlor zu Chlorammonium vereinigt und so den Salmiak darstellt. Sämmtliche Ammoniaksalze geben mit dem Chlorplatin gelbe Niederschläge.

Officinelle Ammoniaksalze.

Salzsaures Ammoniak (Ammoniacum muriaticum).

($NH^3 + HCl$ nach der ältern Ansicht) $NH^+ + Cl = 55,2$.

Synonyme. Chlorammonium, Salmiak, Chloreum Ammonii, Sal Ammoniacum oder Ammoniacum.

Geschichtliches. Derselbe war schon in den frühesten Zeiten bekannt, indefs in Deutschland wurde die erste Salmiakfabrik von den Gebrüder Gravenhorst 1759 errichtet.

Vorkommen. Derselbe findet sich in der Nähe der

Vulkane, sowie auch in vielen thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. in dem Harn u. s. w.

Bereitung. In den pharmaceutischen Laboratorien wird er nicht bereitet, sondern in chemischen Fabriken, und zwar aus dem durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltenen noch unreinen kohlensauren Ammoniak, durch Sättigen mit Salzsäure, Reinigen mit Kohle und mehrmaliges Umkrystallisiren, oder man sättigt mit Schwefelsäure vermischt das schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz und unterwirft diese Mischung der Sublimation. Im ersten Falle wird durch den Zusatz der Salzsäure das kohlensaure Ammoniak unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, der Wasserstoff der Salzsäure tritt zu dem Ammoniak, bildet Ammonium, welches sich mit dem Chlor der Salzsäure verbindet und Chlorammonium darstellt. Im zweiten Falle dagegen wird durch den Zusatz von Schwefelsäure schwefelsaures Ammoniak gebildet, welches mit Kochsalz gemischt und der Sublimation unterworfen sich durch doppelte Wahlziehung so zersetzt, daß schwefelsaures Natron und Chlorammonium gebildet wird, welches sich verflüchtigt, an dem kältern Theil des Sublimirgefäßes als Salmiak verdichtet, während das schwefelsaure Natron als ein nicht zu verflüchtigendes Salz auf dem Boden des Sublimationsgefäßes zurückbleibt. In Wien gewinnt man ihn aus gestandenem Harn, welcher wiederholt der Destillation unterworfen wird, wodurch man eine kohlensaure Ammoniakflüssigkeit erhält, die mit gemahlenem Gyps (schwefelsaurem Kalk) zerlegt wird, wodurch man schwefelsaures Ammoniak erhält, welches mit Kochsalz gemischt und der Sublimation unterworfen wird. Der im Handel vorkommende Salmiak muß, wenn er zu medicinischen Zwecken verwendet werden soll, durch mehrmaliges Umkrystallisiren erst gereinigt werden.

Eigenschaften. Derselbe ist in gleichen Theilen kochendem und in 2,7 Theilen kaltem Wasser löslich, ebenso auch in Alkohol; wird die heiße concentrirte Lösung ruhig zum Erkalten hingestellt, so krystallisirt er in Octaedern mit den Flächen des Würfels heraus, die sich

an einander reihen, wodurch er biegsam wird und deswegen schwer zu pulverisiren ist. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,45. Wird er bis zum Rothglühen erhitzt, so verflüchtigt er sich; diese Dämpfe verdichten sich und setzen sich an den kältern Theilen des Sublimirgefäßes an, d. h. er läßt sich sublimiren. Von den reinen und kohlen sauren Alkalien wird er unter Entwicklung von Ammoniakgas zersetzt. Als salzsaures Ammoniak betrachtet, besteht der Salmiak nach Berzelius in 100 Theilen aus 31,95 Ammoniak und 68,05 Salzsäure, und als Chlorammonium aus 33,822 Ammonium und 66,178 Chlor. Im Handel kommt er entweder in hohlen durchscheinenden weißen Scheiben vor, die in der Mitte ein Loch haben, oder als Braunschweiger Salmiak krystallisirt in Zuckerhutform. Er besitzt einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack und ist luftbeständig.

Verunreinigungen und Prüfungen. Er muß die oben angeführten Eigenschaften besitzen, nicht gefärbt seyn, sich vollkommen in Wasser lösen, und, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, vollkommen verflüchtigen lassen. In einer wässrigen Lösung darf 1) weder durch Chlorbaryum, 2) Galläpfelinctur, 3) eisenblausaures Kali noch 4) durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erfolgen. Im ersten Falle würde es einen Gehalt von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen, im zweiten einen Gehalt von Eisen (durch den schwarzen oder blauen Niederschlag), im dritten Kupfer (durch den braunrothen Niederschlag), im letzten überhaupt einen Gehalt von metallischen Verunreinigungen anzeigen. Blieb ferner bei dem Verdampfen ein Rückstand, der dann in Wasser gelöst durch salpetersaures Silberoxyd, kohlen saures Kali mit Chlorbaryum und einer wässrigen Glaubersalzlösung vermischt, eine Veränderung erlitt, so beweist dieß, und zwar im ersten Falle, eine Verunreinigung von Kochsalz, im zweiten Talkerde, im dritten Glauber- oder Bittersalz, im letzten hingegen eine Verunreinigung von Chlorbaryum. Entsteht ferner in der wässrigen Salmiaklösung durch Gold-

auflösung eine violette Färbung oder ein Niederschlag, so beweist dieses eine Verunreinigung von Zinn. Endlich leitet man in einen Theil der wässrigen Salmiaklösung Chlorgas hinein und schüttelt die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit mit Äther, wird letzterer dadurch merklich braun gefärbt, so beweist dieses eine Verunreinigung von Brom, und setzt man zu einem andern Theile der mit Chlorgas geschwängerten Salmiaklösung etwas Amylonkleister, wodurch eine blaue Färbung entsteht, so beweist dies eine Verunreinigung von Jod.

Anwendung. Derselbe wird sowohl äußerlich als innerlich in Pulver, Pillen und flüssiger Form angewendet, wobei ich auf die oben erwähnten Eigenschaften verweise. Äußerlich in Verbindung mit Salpeter, Essig und Wasser dient er als Kälte erregendes Mittel (Fomentatum frigidum Schmuckeri). Außerdem dient er zur Bereitung des kohlensauren Ammoniaks, den Färbern als Beizmittel, sowie auch zum Verzinnen der kupfernen Geschirre.

Kohlensaures Ammonium (Ammonium carbonicum).

Synonyme. Alkali volatile siccum, trocknes kohlensaures Ammonium.

Das Ammoniak verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen *) mit der Kohlensäure, indefs das im Handel vorkommende und officinelle ist nach Berzelius betrachtet als eine Verbindung von $1\frac{1}{2}$ kohlensaurem Ammoniumoxyd = $\text{NH}^4 \text{O} + 1\frac{1}{2} \text{CO}^2$, oder auch als gewässertes kohlensaures Ammoniak anzusehen, welches nach Ure in 100 Theilen aus 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlensäure und 15 Wasser besteht.

Dieses Salz erhält man als Nebenproduct bei der trocknen Destillation thierischer Theile, als Haare, Knochen, Sehnen, Klauen u. s. w.; in diesem Zustande erhält man

*) Vergl. hierüber die schätzenswerthe Abhandlung von H. Rose in Poggendorff's Annal. XLVI. S. 353—411., oder pharm. Centralb. Jahrgang 1839. Nr. 21 u. 22. S. 321—344.

es jedoch nicht rein, sondern es enthält noch Cyanammonium und brenzliches Thieröl, Bestandtheile, die diesem Salze den ihm eigenthümlichen Geruch und eine gelbe Farbe ertheilen, in welchem Zustande es Ammonium carbonicum pyro-oleosum (brenzlich-öliges kohlen-saures Ammoniak) genannt wird, auch wird es *Sal volatile cornu cervi* (flüchtiges Hirschhornsalz) genannt, weil man es früher fast ausschließlich nur durch trockne Destillation des Hirschhorns darstellte. Hier tritt es theils in fester, theils aber auch in flüssiger Form (*Liquor Cornu Cervi foetidus*) auf. Wird der erhaltene *Liquor Cornu Cervi foetidus* nach Abscheidung des empyreumatischen fetten Öles, welches durch Filtriren durch ein genäßtes Filter geschieht, einer nochmaligen Destillation unterworfen, d. h. rectificirt, so erhält man den gleichfalls officinellen *Spiritus Cornu Cervi rectificatus* *). Soll nun aus diesem Ammonium carbonicum pyro-oleosum das Ammonium carbonicum purum dargestellt werden, so ist es von jenen riechenden, öligen, brenzlichen Theilen zu befreien. Dieser Zweck wird erreicht, wenn das unreine Salz mit Gyps (schwefelsaurem Kalk) oder Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) zersetzt und so in schwefelsaures Ammoniak verwandelt wird, welches auf die bei dem Salmiak erörterte Weise mit Kochsalz der Sublimation unterworfen wird, wodurch das schwefelsaure Ammoniak in Chlorammonium verwandelt wird. Von diesem so erhaltenen Salmiak wird 1 Theil in seinem pulverisirten Zustande mit 2 Theilen fein pulverisirter, zuvor gut ausgetrockneter Kreide vermischt, in eine Retorte gebracht, deren Hals mit einer etwas geräumigen Vorlage so in Verbindung gebracht, angekittet wird, daß derselbe ziemlich bis in die Mitte zu stehen kömmt, und damit beim Erwärmen der atmosphärischen Luft ein Ausweg gestattet ist; wird zwischen den Hals des Retortenhalses eine kleine Glasröhre zugleich mit in das Lutum

*) Nach Jost (Berl. Jahrb. XXII. S. 147.) soll der rohe Hirschhornspiritus etwas Schwefelwasserstoff enthalten.

gekittet, so daß die eine Öffnung in die Vorlage mündet, das andere aber auferhalb zu stehen kommt. Hierauf wird der Inhalt der Retorte in einem Sandbade mit Kohlenfeuer anfänglich gelinde erwärmt, später aber stärker, so daß zuletzt der Boden der Retorte in's Glühen geräth.

Bei dem Glühen dieses Gemenges giebt das Chlorammonium sein Chlor an das Calcium der Kreide (kohlen-sauren Kalk) ab, verwandelt es in Chlorcalcium, während dadurch kohlen-saures Ammoniumoxyd gebildet, welches in Dampf verwandelt wird, in die Vorlage übergeht, und hier sich als eine weiße Salzmasse verdichtet, während das Chlorcalcium mit einem Antheile Kreide (nach Döbereiner als phosgen-saurer Kalk) als nicht zu verflüchtigende Masse in der Retorte zurückbleibt. Wird der hier erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt, so löst sich das Chlorcalcium auf und kann als solches noch zu anderweitigen Zwecken verwendet werden.

Eigenschaften des reinen kohlen-sauren Ammoniaks. Das durch Sublimation dargestellte erscheint in weißen durchscheinenden Broden, löst sich in 2 Theilen kaltem und in gleichen Theilen heißem Wasser; läßt man die Lösung erkalten, so krystallisirt es in Rhombenoktaedern heraus. Wird 1 Theil reines kohlen-saures Ammoniak in 5 Theilen Wasser gelöst, so erhält man den officinellen *Liquor Ammonii carbonici*, welcher ein specifisches Gewicht von 1,050 bis 1,060 haben soll. Bei der Lösung in heißem Wasser wird das Salz unter Abgabe von $\frac{1}{4}$ Ammoniak in neutrales kohlen-saures Ammonium verwandelt. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn die Lösung in nicht gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Wird die wäßrige Lösung des Salzes mit höchst rectificirtem Alkohol vermischt, so erhält man einen salzigen Niederschlag (*Offa Helmontii*). Das Salz besitzt einen stechenden Geruch, alkalischen Geschmack, reagirt alkalisch und in der Hitze verflüchtigt es sich. Die Eigenschaften des brenzlich-ölig kohlen-sauren Ammoniaks stimmen ganz mit denen des reinen kohlen-sauren Ammoniaks überein; es unterscheidet sich nur von letzterem

durch einen Gehalt von Thieröl, von welchem es durchdrungen ist, weshalb es selten weiß, sondern stets gelblich erscheint und einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Es muß farblos und trocken seyn; ist es feucht, so enthält es Chlorcalcium, eine Verunreinigung, die bei dem Erhitzen als eine feuerbeständige Substanz zurückbleibt. Wird ein Theil mit Salpetersäure neutralisirt, so darf es weder durch Schwefelwasserstoffwasser (mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes destillirtes Wasser), durch Blutlaugensalz, durch einen Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, durch salpetersauren Baryt, noch durch schwefelsaures Kupferoxyd eine Veränderung erleiden. Im ersten Falle würde dies eine Verunreinigung von Blei anzeigen, namentlich dann, wenn der Niederschlag schwarzbraun erscheint; erfolgte im zweiten Falle eine blaue Färbung der Flüssigkeit oder ein blauer Niederschlag, so würde dies auf einen Gehalt von Eisen deuten; erscheint der Niederschlag durch Blutlaugensalz braunroth, so deutet dies auf einen Gehalt von Kupfer; erfolgen durch das 3. und 4. Reagens weiße Niederschläge, so deutet dies im ersten Falle auf einen Gehalt von Chlor; in diesem Falle enthielt das kohlen-saure Ammonium einen Gehalt von Salmiak, im andern hingegen wäre Schwefelsäure oder vielmehr schwefelsaures Ammonium vorhanden; wird endlich durch den Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd die blaue Farbe desselben in eine blaß schmutzgrüne verwandelt, und geht dessen Farbe durch den nach einiger Zeit sich bildenden pulverigen, gelblichen Absatz, bald in's Bräunliche über, so deutet dies auf einen Gehalt von unterschwefelichter Säure.

Das Hirschhornsalz darf nicht braun, sondern nur gelblich gefärbt seyn, übrigens ist es auf dieselbe Weise zu prüfen, wie das reine kohlen-saure Ammonium.

Anwendung. Das reine kohlen-saure Ammonium dient zur Darstellung aller übrigen Ammoniaksalze, dagegen das brenzlich-ölig kohlen-saure ausschließlich nur zur

Darstellung des *Liquor Cornu Cervi succinatus*. Das reine, sowie das brenzlich-ölige, kohlen-saure Ammonium wird sowohl in Pillen-, Pulver- und flüssiger Form angewendet, letztere ist jedoch den erstern vorzuziehen. Wird es in Pulverform angewendet, so muß es in Wachspapierkapseln abgegeben werden, oder besser in gut verschlossenen Gläsern. Übrigens müssen die Substanzen bei der ärztlichen Anwendung vermieden werden, die bei dem Salmiak S. 307 sowie bei dem Verhalten der Ammoniak-salze S. 304 im Allgemeinen angegeben worden sind *).

Bernsteinsaures Ammonium (*Ammonium succinicum*).

Dieses von den Ärzten so geschätzte Arzneimittel ist lange schon im Gebrauche gewesen. Es wird nur in seinem flüssigen Zustande als *Liquor Cornu Cervi succinatus* (*Spiritus Cornu Cervi succinatus*), angewendet, und ist als eine neutrale Verbindung von Ammoniak und Bernsteinsäure, nebst einem Gehalt von empyreumatisch-ölgigen Theilen des Bernsteins und der thierischen Substanzen anzusehen.

Bereitung. Man erhält dieses Präparat, indem man eine beliebige Menge reiner zerriebener Bernsteinsäure in destillirtes Wasser trägt und so lange brenzlich-öliges kohlen-saures Ammoniak hinzusetzt (wobei die Flüssigkeit gelinde erwärmt werden kann), bis die Flüssigkeit völlig neutral ist. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt und mit destillirtem Wasser vermischt, bis die Flüssigkeit das von der Pharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. zeigt (nach der pr. Pharmacopöe soll der Liquor ein spec. Gew. von 1,045 bis 1,055 zeigen, und nach deren Vorschrift durch Auflösen von 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Theilen destillir-

*) Übrigens verweise ich bei der Anwendung der Arzneimittel auf meine tabellarische Übersicht der in der preussischen Pharmacopöe aufgenommenen chemischen Präparate, mit Angabe der Mittel, wodurch sie zersetzt werden und welche daher bei der Anwendung vermieden werden müssen. Eisenach, bei Bärecke 1839.

tem Wasser, Zusetzen von soviel brenzlich-öligem, kohlen- saurem Ammoniak bis die Flüssigkeit völlig neutral ist und Filtriren bereitet werden). Bei der Berührung der Bernsteinsäure mit dem brenzlich-ölig kohlen- sauren Ammoniak verbindet sich die Bernsteinsäure mit dem Ammonium, während die Kohlensäure gasförmig ausgeschieden wird; zugleich scheidet sich etwas brenzliches Öl aus, ein anderer Theil bleibt indess mit der bernsteinsauren Ammoniakflüssigkeit verbunden, darf auch nicht gänzlich ab- geschieden werden, da sich annehmen läßt, daß dieses Öl wesentlich zur Wirksamkeit dieses Mittels beiträgt.

Eigenschaften. Derselbe stellt eine weingelbe Flüssigkeit dar, besitzt einen brenzlichen Geruch und brenzlich - salzigen bitterlichen Geschmack, läßt sich leicht verflüchtigen.

Verunreinigungen und Prüfungen. Dieses wirksame Arzneimittel ist nicht selten ein Gegenstand absichtlicher Verfälschungen, und man hat wegen des zu theuren Preises der Bernsteinsäure statt derselben Wein- steinsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. angewen- det, oder man hat auch den Liquor zu sehr mit Wasser verdünnt. Es muß also demnächst der Liquor das vorge- schriebene spec. Gew. von 1,050 bis 1,060 haben und völlig neutral seyn. Wird der Liquor bis auf den dritten Theil verdampft, so darf sich auf Zusatz von concentrirter Schwe- felsäure kein Geruch nach Essig- oder Salzsäure zeigen, und setzt man zu einem andern Theile der bis zur Hälfte verdampften Flüssigkeit Essigsäure, wodurch ein weißer krystallinischer Niederschlag entsteht, so enthält der Li- quor weinsteinsaures Kali. Die Weinsteinsäure erkennt man durch den weißen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd erfolgt, oder, daß man die Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft und den Rückstand stark erhitzt, wobei sie den eigen- thümlichen Geruch der verbrennenden Weinsteinsäure un- ter Hinterlassung einer voluminösen Kohle verbreitet. Fer- ner dürfen salpetersaures Silberoxyd und essigsaurer Ba- ryt keine weißen in Salpetersäure unlöslichen Nieder-

schläge hervorbringen, im entgegengesetzten Falle würde diefs, und zwar im ersten Falle, auf einen Gehalt von Salmiak, im andern auf einen Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak deuten. Sie ist vorzüglich dann als rein anzusehen, wenn Eisenoxydsalze einen braunrothen Niederschlag, und essigsäures Bleioxyd einen weissen, in Essigsäure auflöselichen Niederschlag bewirken.

Anwendung. Als Arzneimittel innerlich, wobei Eisenoxydsalze, sowie die reinen Alkalien vermieden werden müssen, da der Liquor in diesem Falle eine Zersetzung erleidet. Man gebraucht diesen Liquor auch in der analytischen Chemie zur quantitativen Bestimmung des Eisenoxyds *).

Essigsäures Ammonium (Ammonium aceticum).

Wird wie die bernsteinsäure Ammoniakflüssigkeit nur im flüssigen Zustande als *Liquor ammonii aceticum* als Arzneimittel angewendet, ist als eine neutrale Verbindung von Ammoniak und Essigsäure anzusehen, und 1732 zuerst von Boerhave angewandt worden.

Bereitung. Man erhält es durch Neutralisiren des Ätzammoniaks oder des kohlen-sauren Ammoniaks mit concentrirtem Essig, Filtriren, Zusatz von Wasser bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gewichte, welches nach der preussischen Pharmacopöe 1,030 bis 1,040 betragen soll. Nach der preussischen Pharmacopöe erhält man es, indem man 3 Theile reines kohlen-saures Ammoniak zerreibt, in eine Porcellanschale giebt und so lange unter stetem Umrühren concentrirte Essigsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit neutral ist, wobei die Flüssigkeit, um die Kohlensäure zu entfernen, gelinde erwärmt werden muß; hierauf wird der filtrirten Flüssigkeit so viel destillirtes Wasser hinzuge-

*) Als Ersatzmittel des theueren *Liquor Cornu Cervi succinatus* wurde früher der *Liquor Ammonii tartarici*, welcher ganz auf dieselbe Weise wie die bernsteinsäure Ammoniakflüssigkeit dargestellt wurde, nur daß man anstatt der Bernstein-säure Weinsäure anwandte, gebraucht.

setzt, bis das Gewicht der Flüssigkeit 24 Unzen beträgt. Wird diese Flüssigkeit mit gleichen Theilen, oder nach der Pharmacopoea militaris mit 3 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, so erhält man den Spiritus Mindereri. Durch die Berührung des kohlensauren Ammoniaks mit concentrirtem Essig wird das kohlensaure Ammoniak unter Entwicklung von Kohlensäuregas und Bildung von essigsauerm Ammonium zersetzt.

Eigenschaften. Derselbe bildet eine wasserhelle, völlig neutrale, nicht brandig riechende, gelind salzig-schmeckende Flüssigkeit, wird von den stärkern Basen, Kali, Natron u. s. w. unter Entwicklung von Ammoniakgas zersetzt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Er muß das oben angegebene spec. Gew. und die erwähnten Eigenschaften besitzen, muß sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen, darf weder durch essigsaurer Silberoxyd, essigsaurer Baryt, noch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erleiden. Kali causticum muß denselben unter Entwicklung von Ammoniakgas und Schwefelsäure unter Entwicklung von Essigdämpfen zersetzen. In diesem Falle ist er als rein anzusehen.

Salpetersaures Ammonium (Ammonium nitricum).

Chemische Formel $\text{NH}^3 + \text{NO}^5 + \text{HO} = 83,6$.

Synonyme. Salpetersaures Ammoniak, Nitrum flammans (brennbarer Salpeter). Wurde im 17. Jahrhundert von Glauber entdeckt.

Bereitung. Man erhält es durch Neutralisiren des kohlensauren Ammoniaks oder reinen Ammoniaks mit Salpetersäure, Filtriren und Verdampfen bis zum Krystallisationspunct, woraus es beim Erkalten in farblos durchsichtigen, sechsseitigen Säulen mit 6 Flächen zugespitzt krystallisirt.

Eigenschaften. Es stellt ein weißes, leicht lösliches und zerfließliches Salz dar, besitzt einen scharfen,

salzigen, bitterlich kühlenden Geschmack. Wird es in einer offenen Glasröhre erhitzt, so entflammt es, daher der Name Nitrum flammans, wobei das Salz in Wasser und Stickoxydulgas zersetzt wird.

Anwendung. Als Arzneimittel wird es nicht mehr angewendet, dient aber zur Bereitung des Stickoxydulgases (Lustgases).

Oxalsaures Ammonium (Ammonium oxalicum).

Chemische Formel $\text{NH}^3 + \bar{\text{O}} + 2 \text{HO} = 68,9$.

Wird erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Ammoniak, Neutralisiren desselben mit Oxalsäure, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation, woraus es beim Erkalten in glänzenden Prismen herauskrystallisirt. Im Wasser ist es schwer löslich, im Alkohol ganz unlöslich. Bei diesem Prozesse verbindet sich die Oxalsäure mit dem Ammoniak, während der andere Bestandtheil des kohlen-sauren Ammoniaks, die Kohlensäure, entweicht. Als Arzneimittel wird es nicht angewendet, wohl aber als Reagens zur Entdeckung und insbesondere zur Fällung der Kalkerde, mit welcher die Oxalsäure eine in Wasser unlöslichen, wohl aber in Mineralsäuren löslichen weissen Niederschlag giebt. Ferner gebraucht man es als Scheidungsmittel des Kalks von der Bittererde. Wird nach Dumas dieses Salz einer trocknen Destillation unterworfen, so wird das Salz zersetzt; man erhält zuerst Wasser, dann Ammoniak, darauf sublimirt sich kohlen-saures Ammoniak, es entwickelt sich ferner Kohlenoxyd-gas und Cyangas, und dabei sublimirt sich, unter Hinterlassung von Kohle, ein fester Körper zu 4 oder 5 Procent vom Gewicht des angewandten Salzes, welcher von Oxalsäure und Ammoniak den Namen Oxamid erhalten hat.

Schwefelsaures Ammonium (Ammonium sulphuricum, Sal ammoniacum secretum Glauberi).

Chemische Formel $\text{NH}^3 \text{O} + \text{SO}^3 + \text{aq.} = 75,18$.

Findet sich in vulkanischen Gegenden, in den Seen von Toscana und wird von den Mineralogen Mascagnin

genannt. Wird als Arzneimittel nicht angewendet, wohl aber dient es zur Darstellung des Salmiaks, und wird in Fabriken durch Zersetzen des gefaulten Harns oder aus dem durch trockne Destillation der Knochen gewonnenen noch unreinen kohlensauren Ammoniak mittelst Gyps oder Eisenvitriol dargestellt. Über wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak vergl. H. Rose, Pharmac. Centralbl. Jahrg. 39. Nr. 35.

Schwefelwasserstoffsäures Ammonium (Ammonium hydrothionicum).

Synonyme. Liq. ammonii hydrothionici, Liq. ammonii sulphurati, Schwefelwasserstoffammoniak, nach Berzelius einfaches Schwefelammonium.

Bereitung. Im trocknen Zustande wird es erhalten, wenn man gleiche Vol. Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas in eine Glocke treten läßt, im flüssigen Zustande aber, daß man in Ätzammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis der Ammoniakgeruch verschwindet und der des Schwefelwasserstoffgases vorwaltet, oder so lange hineinleitet, bis eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) nicht mehr dadurch zerlegt wird. Hierauf muß es in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da durch den hinzutretenden atmosphärischen Sauerstoff ein Theil Schwefelwasserstoff zersetzt wird, wodurch sich ein Theil Schwefel ausscheidet, indefs von dem übrigbleibenden Schwefelwasserstoffammoniak wieder aufgelöst wird, wodurch die vorher farblose Flüssigkeit gelb erscheint, eine Eigenschaft, die die Anwendung desselben, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle zu fällen, nicht beeinträchtigt. Bei dem Contact von 1 M.G. Ammoniak mit 2 M.G. Schwefelwasserstoff wird $\text{NH}^4\text{S} + \text{SH}$ gebildet. Zweckmäßig ist es, wenn es nur in geringen Quantitäten dargestellt und in mehreren kleinen Gläsern aufbewahrt wird.

Eigenschaften. Der Liquor ammonii hydrothionici stellt anfänglich eine wasserhelle, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechende Flüssigkeit dar, die später

durch den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs gelb gefärbt wird; es besteht aus gleichen M.G. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas; seine chemische Formel ist daher $\text{NH}^4 \text{S} + \text{SH}$.

Prüfung. Es muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen, auf Zusatz von Säuren unter Aufbrausen Schwefelwasserstoffgas entwickeln, ohne dabei milchig zu werden, eine Erscheinung, die schon eine begonnene Zersetzung desselben ankündigen würde. Öfters hat dieses Präparat einen sehr starken Bodensatz von ausgeschiedenem Schwefel, und die darüber befindliche Flüssigkeit sieht farblos aus; in diesem Falle ist es gänzlich zu verwerfen.

Anwendung. Als Arzneimittel wird es nicht angewendet, wohl aber als ein Reagens zur Fällung der Metalle aus ihren Auflösungen, namentlich solcher, die aus sauern Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt werden; das Schwefelwasserstoffammoniak wirkt daher nicht allein vermöge seines Schwefelwasserstoffs, sondern auch wegen seines Ammoniakgehaltes. Einige Metalloxyde verhalten sich zu dem Schwefelwasserstoffammoniak indifferent, d. h. sie werden nicht gefällt, dahin gehören die Oxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden, als: Kali, Natron, Lithionoxyd, Baryt, Strontianerde, Kalkerde, Bittererde. Andere werden vom Schwefelwasserstoffammoniak als Oxyde gefällt, dahin gehören folgende: Thonerde (Alaunerde), Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirkonerde, Titansäure, Chromoxyd, Tantalsäure. Andere werden aus ihrer Auflösung als Schwefelmetalle gefällt, und auf Zusatz eines Überschusses von Schwefelwasserstoffammoniak nicht wieder aufgelöst, dahin gehören folgende: Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyd, Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Palladiumoxyd, Rhodiumoxyd, Osmiumoxyd. Noch andere werden durch Schwefelwasserstoffammoniak gefällt, aber durch einen Überschufs wieder aufgelöst, dahin gehören folgende: arsenige Säure, Arseniksäure, selenige Säure,

Antimonoxyd, Zinnoxid, Goldoxid, Platinoxid, Iridiumoxyd, Molybdänoxid, Wolframoxid, Vanadinnoxid, Telluroxyd.

Anmerkung. Sämmtliche durch Schwefelwasserstoffammoniak erzeugte Niederschläge unterscheiden sich von denen durch Schwefelwasserstoff entstandenen durch einen größern Gehalt von Schwefel, und deshalb erscheinen sie auch meistens heller von Farbe.

Beguin's flüchtiger Schwefelgeist (Spiritus Sulphuris volatilil Beguini).

Synonyme. Hydrothionigsures Ammoniak (Ammoniacum hydrothionosum), Boyle's rauchende Flüssigkeit (Liquor fumans Boyli).

Geschichtliches. Diese Verbindung wurde im 17. Jahrhundert zuerst von Beguin und Boyle dargestellt.

Bildung und Bereitung. Die Verbindung bildet sich, wenn wasserleeres Schwefelammonium mit noch mehr Schwefel in Verbindung kommt, und überhaupt bei der Destillation der Schwefelungsstufen des Kaliums mit Salmiak. Gewöhnlich wird es bereitet, indem man Schwefelwasserstoffammoniak so lange mit Schwefel schüttelt, als sich noch solcher aufzulösen vermag, und nach der ältern Beguin'schen Vorschrift erhält man denselben durch Destillation eines innigen Gemenges von 2 Theilen Salmiak, 3 Theilen Kalk und 1 Theil Schwefel; oder indem man dieses Gemenge in eine Retorte giebt, an dieselbe eine Vorlage fügt, in welcher sich 3 Theile destillirtes Wasser befinden. Der Inhalt der Retorte wird dann so lange erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Bei dem Erhitzen dieser Mischung bildet sich Anfangs reines Ammoniak, dann hydrothionsaures Ammoniak in Krystallen, welche sich in der darauf folgenden übergehenden Flüssigkeit auflösen und mit dieser die rauchende Flüssigkeit darstellen. Als Rückstand erhält man hierbei Gyps, Chlor- und Schwefelcalcium.

Eigenschaften. Dieser Liquor stellt eine gelbe Flüssigkeit von öli ger Consistenz dar, besitzt einen durch-

dringenden, widerlichen, der Hydrothionsäure ähnlichen Geruch, welche an der Luft raucht, eine Erscheinung, die der raschen Oxydation zuzuschreiben ist, wodurch das hydrothionsaure Ammoniak in unterschwefeligsäures Ammoniak verwandelt wird. Diese Verbindung vermag noch mehr Schwefel aufzulösen und bildet mit jenem noch höhere Schwefelungsstufen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit desselben hängt von oben erwähnten Eigenschaften ab. Besonders müssen Säuren denselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung eines reichlichen weissen Niederschlages von Schwefel zersetzen.

Anwendung. Wird als Arzneimittel angewandt, ebenso kann man dieses Präparat auch anwenden zur Fällung der Metalle als Schwefelmetalle.

4) Chlor.

Chemisches Zeichen Cl = 35,4.

Synonyme. Oxydirte Salzsäure, Chlorine, Hologen, dephlogistisirte Salzsäure (d. h. ihres Brennstoffs beraubte Salzsäure), Bleichsäure, oxygenirte Salzsäure (Acidum muriaticum oxygenatum).

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt und von ihm dephlogistirte Salzsäure genannt.

Vorkommen und Bildung. Das Chlor kommt in der Natur nie frei, sondern stets gebunden vor, und zwar 1) mit Metallen als Chlormetalle, z. B. mit Natrium als Koch-, Stein-, Meer- oder Seesalz, mit Quecksilber, Blei, Silber, Calcium, Kalium, Magnesium u. s. w.; 2) mit Wasserstoff als Salzsäure in dem Magensaft. Nach Sprengel sollen auch Seepflanzen Chlor entwickeln, ferner soll nach Hugo Reinsch (vergl. dessen Schrift über die wahrscheinliche Zusammensetzung der chemischen Grundstoffe, Hof und Wunsiedel 1839.) durch die Einwirkung galvanischer und electricischer Kräfte auf Wasser, Chlor künstlich gebildet werden.

Bereitung. Es wird dargestellt, indem man in

eine ziemlich geräumige, mit einer Gasleitungsröhre versehene Retorte oder einem Kolben ein Gemenge von $5\frac{1}{2}$ Unzen Braunsteinpulver, 8 Unzen trockenem Kochsalz giebt, und dieses Gemenge mit einer erkalteten Mischung von $16\frac{1}{4}$ Unzen Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser übergießt, den Inhalt der Retorte Anfangs vorsichtig, später stärker erhitzt, und das so freiwerdende Chlorgas, da es von kaltem Wasser absorbirt wird, so muß es entweder in, mit heißem Wasser oder concentrirter Kochsalzlösung gefüllten, Gläsern oder Glocken aufgefangen werden. Übrigens ist bei der Entwicklung dieses Gases die größte Vorsicht nöthig, da das Chlorgas eingeathmet höchst nachtheilig werden kann; es müssen daher, noch ehe selbst zu diesem Prozesse geschritten wird, mehrere mit heißem oder warmem Wasser gefüllte Gläser vorrätbig seyn, damit kein Aufschub bei dem Wechseln der Gläser stattfindet; auch versehe man sich zugleich mit etwas Ätzammoniak, damit man sogleich, wenn die Geruchsorgane zu sehr von dem auftretenden Chlorgas afficirt werden, etwas auf die Hand gießen kann, um so die Geruchsorgane vor der schädlichen Wirkung des Chlorgases zu schützen. Auch wirkt es nachtheilig auf die Augen; um daher allen diesen nachtheiligen Folgen des Chlorgases möglichst vorzubeugen, würde man am besten das ganze Gesicht mit einer Glasmaske versehen und die am Munde befindliche offene Stelle durch einen mit Ätzammoniak befeuchteten Schwamm verschließen. Soll es nur in kleinen Quantitäten dargestellt werden, so kann es auch schon durch bloßes Erhitzen von 1 Theil gepulvertem Braunstein mit 6 Theilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. bereitet werden. Übrigens müssen auch hier die oben angegebenen Regeln beobachtet werden.

Bei dem Sauerstoffe wurde schon gesagt, daß wenn Manganhyperoxyd mit Schwefelsäure erhitzt wird das Manganhyperoxyd = MnO^2 in Manganoxydul (MnO) und Sauerstoff (O) zerlegt wird. Ersteres verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul, welches als solches zurückbleibt, während der Sauerstoff gasförmig

auftritt; ist aber zugleich auch Kochsalz, eine Verbindung von Natrium und Chlor, vorhanden, so verbindet sich der so von dem Manganhyperoxyde freiwerdende Sauerstoff im Augenblicke seiner Entwicklung mit dem einen Bestandtheile des Kochsalzes, dem Natrium, bildet Natriumoxyd (Natron), welches sich mit einem andern Antheile Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, welches nebst dem schwefelsauren Manganoxyd in dem Entwicklungsgefäße zurückbleibt, während der andere Bestandtheil des Kochsalzes, das Chlor, frei wird und gasförmig auftritt. Wendet man aber bei der Bereitung nur Manganhyperoxyd und Salzsäure an, so werden, wenn man auf 1 M.G. MnO^2 2 M.G. Salzsäure (HCl) anwendet, indem die 2 Sauerstoffantheile des Braunsteins an 2 M.G. Wasserstoff treten, 2 M.G. Wasser gebildet, die 2 Antheile Chlor der Salzsäure werden frei, in dem Augenblicke aber ihres Freiwerdens tritt 1 M.G. desselben an das Mangan, bildet Chlormangan, welches in dem Entwicklungsgefäße zurückbleibt, während das 2te M.G. Chlor frei wird und so gasförmig aufgefangen werden kann.

Eigenschaften. Läßt man es in weissen Gläsern oder Glocken auftreten, so kann man seine dem Chlorgas eigenthümliche gelblichgrüne Farbe erkennen; daher hat es auch von dem griechischen *χλωρός* (gelblichgrün) seinen Namen Chlor erhalten. Es besitzt einen eigenthümlichen, die Respirationsorgane höchst afficirenden Geruch, und indem es eingeathmet wird, bewirkt es einen Reiz auf die Schleimhäute; selbst wenn es nur in geringer Menge eingeathmet wird, bewirkt es heftigen Husten und Schnupfen, wird es in gröfsern Quantitäten eingeathmet, so bewirkt es Bluthusten, Beklemmungen, Ohnmachten. Ebenso soll es nach Christison und Turner (Edinb. medic. and surgic. Journ. Bd. 28. p. 461., und Christison's toxicologisches Werk S. 819.) nachtheilig auf den Vegetationsproceß wirken. Als das beste und schnellwirkendste Gegenmittel müssen wir das von Hünefeld *) und

*) Horn's Archiv 1829. Septbr. u. Octbr.

Pleischl *) empfohlene Schwefelwasserstoffgas deswegen oben anstellen, weil es ungemein rasch auf das Chlor wirkt; auch neuere Versuche von Tott **) und Franz Simon ***) haben die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases ebenfalls sehr wirksam gefunden. „Ohne Erfolg dagegen,“ sagt Simon, „wurde das von Hermbstädt empfohlene Ammoniak angewendet.“ Sein spec. Gew. beträgt 2,47, kann, wie Faraday gezeigt hat, bei einem mächtigen Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. verdichtet werden †). Es wirkt überaus energisch auf alle organische Körper, sowohl thierischen als vegetabilischen Ursprungs ein, indem es jenen den Wasserstoff entzieht, zerstört sie denselben. Deshalb gebraucht man es auch zum Bleichen und betrachtet es als das kräftigste Desinfectionsmittel zur Zerstörung der Miasmen und fauler Effluven, zu welchem Zwecke es zuerst von Guyton-Morveau empfohlen und angewandt wurde. Um daher das Chlor als Luftreinigungsmittel in Krankensälen anzuwenden, wird die oben angegebene Mischung von Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure auf eine Schale gebracht, die auf ein Kohlenbecken gestellt wird, welches man in das Zimmer oder den Raum bringt, wo eine Desinfection (Luftreinigung) beabsichtigt wird. Bei Brustkranken muß es indess mit Vorsicht angewandt werden, obwohl man sogar das Einathmen desselben, mit atmosphärischer Luft vermischt, in neuerer Zeit nicht ohne günstigen Erfolg bei Schwindsüchtigen angewandt hat. — Es ist weder brennbar, noch kann es das Verbrennen brennbarer Körper unterhalten, besitzt eine ungemeine Verwandtschaft zu den Metallen und übertrifft in dieser Hinsicht in der Regel die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den Metallen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich die meisten derselben mit dem Chlor unter

*) Kästner's Archiv. Bd. 4. S. 422.

**) Allgemeine medicinische Zeitung 1834. Nr. 90.

***) Simon's und Sobernheim's Toxicologie. S. 424.

†) Vergl. Mohr's Verfahren (Annal. d. Pharmac. Mai 1837.), tropfbarflüssiges Chlor zu bereiten.

Feuererscheinung; dieß läßt sich durch einen schönen Versuch beweisen, daß man feinzerteiltes Antimonmetall in ein mit Chlorgas gefülltes Glas nach und nach einträgt. Durch diese seine Verbindungen mit den Metallen erhält man Verbindungen, die Chlormetalle genannt werden. Einige Metalle, wie das Eisen, Quecksilber u. s. w. verbinden sich in mehrfachen Verhältnissen mit dem Chlor. Man nennt nun diejenigen Verbindungen, welche die geringste Menge Chlor enthalten, wie z. B. 1 M.G. Quecksilber und $\frac{1}{2}$ M.G. Chlor (Calomel), Chlorüre, diejenigen aber, welche das Chlor in größerer Menge wie der Sublimat (eine Verbindung von gleichen M.G. Quecksilber und Chlor) enthalten, Chloride. Es entsprechen demnach die Chlorüre hinsichtlich ihres Chlorgehaltes den Oxydulen, und die Chloride den Oxyden, d. h. es würde, wenn z. B. ein Oxydul oder ein Oxyd in ein Chlorür oder Chlorid umgewandelt werden sollte, sowohl das Oxydul als auch das Oxyd eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Chlor aufnehmen, z. B. das Eisenoxydul besteht aus gleichen M.G. Eisen und Sauerstoff, soll dieses in Chlorür umgewandelt werden, so wird es 1 M.G. Chlor aufnehmen müssen. Sämmtliche Verbindungen des Chlors mit den Metallen haben eine salzähnliche Beschaffenheit, man nennt daher das Chlor, wie auch das Brom, Jod und Fluor, da sie sich direct mit den Metallen zu salzartigen Verbindungen vereinigen können, Salzbildner, Halogenia (von τὸ ἄλς, das Salz, und γεννάω, ich erzeuge), und die Producte derselben, d. h. die Verbindungen derselben (als Chlor, Brom, Jod und Fluor) mit den Metallen, Haloidsalze. Läßt man das in Glocken oder Gläsern über heißem Wasser aufgefangene Chlorgas längere Zeit auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehen, so wird das Gasvolumen nach und nach verschwinden und an die Stelle wird Wasser treten, das Chlorgas wird demnach von dem Wasser verschluckt, absorbirt, und zwar nimmt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. auf und bildet mit diesem das officinelle

Chlorwasser (Aqua chlorata).

Synonyme. Bleichwasser, wässrige oxydirte Salzsäure, Aqua oxymuriatica.

Bereitung. Zum pharmaceutischen Gebrauch erhält man es, wenn man das Chlorgas in mit Wasser gefüllten Gläsern auffängt, so daß ungefähr das Gas $\frac{2}{3}$ des Raumes des Glases beträgt, worauf dann die Öffnung des Glases mit dem Finger fest verschlossen und gut umgeschüttelt wird; hierauf wird das so erhaltene mit Chlor gesättigte Wasser entweder in gelben Gläsern oder in vor dem Zutritt des Lichtes geschützten Räumen aufbewahrt. Das Chlorwasser besitzt den Geruch, Geschmack und die Farbe des Chlorgases, sowie auch die übrigen erwähnten Eigenschaften. Wird es einigen Graden unter 0 ausgesetzt, so scheiden sich gelbe krystallinische Blättchen (Chlorhydrat) aus; wird es erwärmt, so entweicht das Chlor. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird das Chlorwasser unter Entwicklung von Sauerstoffgas in verdünnte Salzsäure umgewandelt. Bei der ärztlichen Anwendung desselben müssen alle weiteren Zusätze, als Infusionen, Extracte, Syrupe u. s. w. vermieden werden, da dieselben, sowie überhaupt alle thierischen und vegetabilischen Substanzen von demselben zerstört werden. Das Chlor entzieht nämlich jenen den Wasserstoff, es entsteht Salzsäure, wodurch die Flüssigkeiten sauer reagiren.

Prüfung. Es muß die oben erwähnten Eigenschaften besitzen, einen starken Geruch nach Chlor zeigen und eine Indigolösung, welche durch Behandlung des Indigos mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, schnell entfärben.

Anwendung. Man bedient sich sowohl des Chlorgases als auch des Chlorwassers äußerlich und innerlich, besonders als Luftreinigungsmittel, zur Reinigung der Krankenwäsche, Verbandstücke, sowie auch überhaupt als Präservativ gegen Ansteckungsstoffe, theils solcher, welche durch die Luft verbreitet werden (Miasmen), theils solcher, welche durch unmittelbare Berührung anstecken

(Contagien). Von v. Humboldt und Einhof wurde das Chlorwasser als keimungsbeförderndes Mittel alter Saamen vorgeschlagen.

Verbindungen des Chlors mit dem Wasserstoff.

Salzsäure (Acidum muriaticum).

Chemische Formel $\text{HCl} = 36,4$.

Synonyme. Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloricum), Hydrochlorsäure, und da sie aus dem Kochsalz dargestellt wird, wird sie auch Kochsalzsäure genannt.

Geschichtliches. Basilius Valentinus lehrte sie im 15. Jahrhundert durch Destillation des Kochsalzes mit Eisenvitriol darstellen; dieses Verfahren wurde von Glauber 1652 dadurch verbessert, dafs er zur Zersetzung des Kochsalzes Schwefelsäure vorschlug. Im gasförmigen Zustande wurde sie 1774 zuerst von Priestley dargestellt. Im Jahre 1810 zeigte Davy, dafs es eine Wasserstoffsäure sei und dafs sie aus gleichen Vol. Chlor- und Wasserstoffgas bestehe.

Vorkommen und Bildung. Frei kommt sie in der Nähe der Vulkane, sowie auch in dem Magensaft vor, und es scheint die Salzsäure ein wesentliches Agens des Verdauungsprocesses zu seyn. Sie bildet sich, wenn gleiche Raumtheile Chlor- und Wasserstoffgas bei dem Lichte einer Kerze in eine Glocke geleitet und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Die Verbindung beider Gasarten erfolgt stets unter Explosion. Endlich bildet sie sich, wenn Chlorwasser dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so wie auch überhaupt bei der Einwirkung des Chlors auf thierische und vegetabilische Körper.

Darstellung. Als Gas erhält man dieselbe, wenn Kochsalz mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt wird, und das so auftretende Gas, da es vom Wasser schnell absorbirt wird, über Quecksilber auffängt. — Wird das Kochsalz (eine Verbindung von Natrium und Chlor) mit Schwefelsäurehydrat (Schwefelsäure und Wasser) behan-

delt, so wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium, bildet Natriumoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) verbindet, welches in dem Entwicklungsgefäße zurückbleibt und als solches benutzt werden kann, namentlich dann, wenn man auf 1 MG. Kochsalz 1 MG. Schwefelsäurehydrat angewandt hatte, während der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, sich mit dem Chlor des Kochsalzes verbindet, mit diesem Salzsäuregas bildet, welches gasförmig auftritt, und in diesem Zustande ein farbloses Gas von 1,256 spec. Gew. darstellt, einen eigenthümlich stechenden, erstickenden Geruch besitzt, weder brennbar ist, noch den Verbrennungs- und Athmungsprocess zu unterhalten vermag. Es röthet Lakmuspapier und kann nach Faraday bei 10° C. durch einen Druck von 40 Atmosphären zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Zu dem Wasser zeigt es große Verwandtschaft, weshalb das farblose, salzsaure Gas an der Luft augenblicklich weiße Nebel bildet und von dem Wasser in großer Menge absorbiert wird, und zwar nimmt letzteres bei 20° 46½ Vol. Salzsäuregas auf und bildet mit jenen die

tropfbarflüssige Salzsäure,

welche in concentrirtem Zustande Acidum muriaticum fumans, und im verdünnten Acidum muriaticum dilutum oder Spiritus salis communis genannt wird. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sie, indem in einem geräumigen Kolben 10 Theile Kochsalz mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden war und erkaltet ist, übergossen werden, die Öffnung des Kolbens mit einem Specksteinstöpsel verschließt, in welchem sich 2 Öffnungen befinden, in deren eine eine Welter'sche Sicherheitsröhre, in die andere dagegen eine solche  Glasröhre befestigt wird, daß der eine Schenkel a in die Öffnung des Kolbens, der andere Schenkel b in die erste Öffnung einer kleinen Woulf'schen Flasche reicht, in welcher sich ungefähr 4 bis 6 Unzen Wasser

befinden, der Schenkel darf jedoch nur 1 Zoll über das Wasser zu stehen kommen. In die zweite Öffnung dieser Woulf'schen Flasche befestigt man wieder eine solche Glasröhre, doch so, daß der Schenkel etwa 1 bis 2 Zoll über das Wasser zu stehen kommt, den andern Schenkel dagegen läßt man durch die Öffnung einer Flasche gehen, in welcher sich ungefähr 9 bis 10 Pfund destillirtes Wasser befinden, so daß der Schenkel 3 Zoll tief in das Wasser reicht. Der Kolben wird in ein Sandbad gestellt, die Gasleitungsröhre und der Specksteinstöpsel müssen mit einem fetten Kitt, aus Thon und Leinölfirnis, verstrichen werden, die übrigen Öffnungen der Woulf'schen Flasche können mit guten Korkstöpseln verschlossen werden. Ist der Apparat auf diese Art vorgerichtet, so wird der Inhalt des Kolbens mit Kohlenfeuer anfänglich gelinde, später stärker erhitzt. Das freiwerdende salzsaure Gas wird von dem Wasser aufgenommen, verdichtet. — Das zur Verdichtung des Salzsäuregases bestimmte Gefäß muß stets kühl dadurch erhalten werden, daß es entweder in ein anderes mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gestellt wird, oder man läßt einen Strahl kaltes Wasser auf das zur Verdichtung des Salzsäuregases bestimmte Gefäß laufen. Bemerkt man nach einiger Zeit, daß die Gasblasen von Salzsäuregas aus dem zur Verdichtung desselben bestimmten Wasser unverändert in die Höhe steigen, so kann man das Wasser als mit Salzsäuregas gesättigt betrachten, und dann kann das Gefäß weggenommen und durch ein anderes ersetzt werden, in welchem sich etwa noch 1 Pfund destillirtes Wasser befindet, wodurch endlich noch die letzten Antheile von Salzsäuregas verdichtet werden. Die in der ersten Woulf'schen Vorlage befindliche Salzsäure ist in der Regel nicht rein, sondern gefärbt, und ist daher für pharmaceutische Zwecke nicht anwendbar, wohl aber zu anderweitigen technischen Zwecken in der Färberei u. s. w. Die Salzsäure in der zweiten Flasche dagegen ist als chemisch rein anzusehen, und kann mit Wasser vermischt zu einer Salzsäure von beliebigem spec. Gew. verdünnt werden. Als Rückstand erhält man saures

schwefelsaures Natron, welches zur Bereitung anderer Säuren, z. B. der Essigsäure aus dem essigsauren Natron, Kali oder Bleioxyd u. a. Säuren vortheilhaft angewandt werden kann. — Auch die käufliche Salzsäure, welche in der Regel mit schwefelichter Säure verunreinigt ist, kann zur Darstellung einer reinen Säure angewandt werden, wenn sie einer nochmaligen Destillation unterworfen wird, wobei die schwefelichte Säure durch einen Zusatz von Braunstein in Schwefelsäure verwandelt werden muß; und damit die so gebildete Schwefelsäure gebunden werde, wird zugleich bei der Rectification in die Retorte etwas Kochsalz zugesetzt. Auf 1 Pfund käuflicher Salzsäure können ungefähr 3vj Braunstein und 3ß Kochsalz angewandt werden.

Eigenschaften. Im concentrirtesten Zustande besitzt die Salzsäure bei $+ 15^{\circ}$ ein spec. Gew. von 1,18, stößt an der Luft weiße Nebel aus, indem sie das stets in der atmosphärischen Luft befindliche Wassergas condensirt. Bei dem angegebenen spec. Gew. enthält sie nahe an 36,36 Proc. Säure. Wird sie in diesem Zustande erhitzt, so entläßt sie 1 Theil ihres salzsauren Gases, und zwar wird dieses so lange entweichen, bis sie ein spec. Gew. von 1,09 angenommen hat; in diesen Fällen enthält sie nur noch 18 Proc. Salzsäuregas und kocht bei 110° . Wird das bei dieser Temperatur übergehende Destillat für sich gesammelt, so erhält man eine völlig geruchlose Salzsäure. Nach der preussischen Pharmacopöe muß die Salzsäure ein spec. Gew. von 1,110—1,120 besitzen. Von den leicht oxydirbaren Metallen, als Eisen, Zink u. s. w., wird sie, indem sich das Chlor derselben mit jenen Metallen verbindet, Chlormetalle bildet, unter Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt. Wird das freiwerdende Wasserstoffgas dem Raume nach bestimmt, so läßt sich, da die Salzsäure aus gleichen Vol. H und Cl Gas besteht, die Salzsäure quantitativ bestimmen. Die meisten Metalloxyde erzeugen mit der Salzsäure unter Bildung von Chlormetallen Wasser. In den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze, Bleisalzen und Silbersalzen erzeugt sie weiße voluminöse

Niederschläge (Chlormetalle), und zwar bildet sich Quecksilberchlorür, Chlorblei und Chlorsilber, auch Hornmetalle genannt, weil sie im geschmolzenen Zustande eine hornähnliche Masse darstellen; deshalb gebraucht man namentlich die wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als das empfindlichste Reagens zur Auffindung der Salzsäure und aller löslichen Chlormetalle, z. B. des Kochsalzes, Chlorkalium u. s. w. Wird der in diesem Falle entstehende weisse, käsige Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüßt, getrocknet und gewogen, so läßt sich durch proportionale Berechnung die Quantität der Salzsäure und die der löslichen Chlormetalle bestimmen. Von den Hyperoxyden wird die Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas zersetzt. Auf organische Substanzen, besonders vegetabilischen Ursprungs, wirkt sie, indem sie ihnen das Wasser entzieht, zerstörend.

Werden 2 Theile starke rauchende Salzsäure mit 1 Theil Salpetersäure vermischt, so erhält man eine Flüssigkeit, die das Gold, Platina u. s. w. zu lösen vermag; da man das Gold früher als den König der Metalle betrachtete, so wurde auch nach diesem die Säuremischung Königswasser (Aqua regia), oder richtiger Acidum nitrico - muriaticum (Salpetersalzsäure) genannt. Nach der Vermischung nehmen die vorher farblosen Säuren eine gelbe Farbe an, und waren die Säuren concentrirt, so zeigt sich nach der Vermischung ein Geruch von Chlor und salpetriger Säure, Körper, von welchen die gelbe Färbung derselben bedingt wird. — Diese Mischung wird ausschliesslich nur zur Auflösung des Goldes und Platina's, sowie auch in der analytischen Chemie zur Oxydation und Auflösung der Schwefelmetalle angewandt. Die Auflösung des Goldes, sowie des Platina's beruht lediglich darauf, dafs die Salpetersäure in Verbindung mit Salzsäure grösstentheils ihres Sauerstoffs beraubt wird, salpetrige Säure sich bildet, welche beim Erwärmen als rothe Dämpfe entweicht, während der übrige Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffe der Salzsäure verbindet, und das

Chlor in Freiheit setzt, welches auflösend auf die genannten Metalle wirkt.

Aus folgender von Edmund Davy entworfenen Tabelle läßt sich durch Erörterung des spec. Gew. der Procentgehalt einer Salzsäure bestimmen:

Spec. Gew.	Chlorwasserstoff- säure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff- säure in Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,28	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Verunreinigung und Prüfung der Salzsäure. Sie muß das angegebene spec. Gew. besitzen, muß wasserhell, nicht gelb gefärbt seyn, in welchem Falle sie freies Chlor enthielt, welches durch Auflösen eines hineingebrachten Goldblättchens zu erkennen ist. Rührte die gelbe Färbung vom Eisen her, so besitzt sie einen eigenthümlichen safranartigen Geruch, welches durch Blutlaugensalz durch die Bildung eines blauen Niederschlages erkannt werden kann. Rührte die gelbe Färbung vom Jod oder Brom her, so erfolgt auf Zusatz von etwas Amylonkleister, im ersten Falle eine blaue, im letztern Falle eine orangegelbe Färbung. Sie muß sich vollkommen verflüchtigen lassen. Auf Zusatz von Chlorbaryum, nachdem die Säure zuvor mit Wasser verdünnt wurde, darf kein weißer Niederschlag erfolgen, sonst würde sie Schwefelsäure, oder wenn bei dem Verflüchtigen ein Rückstand hinterblieb, so könnte sie auch schwefelsaure Salze enthalten. Einen Gehalt von Arsenik erkennt man durch den gelben Niederschlag, welcher beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas, oder auf einen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht. Wird sie mit Ätzammoniak neutralisirt, so scheiden sich, wenn sie Eisen enthält, braunrothe Flo-

cken ab, und enthielt sie Kupfer, so wird auf einen Zusatz eines Überschusses von Ätzammoniak die Flüssigkeit, je nach dem Gehalt des Kupfers, blau gefärbt erscheinen. Endlich die schwefelichte Säure erkennt man schon an ihrem eigenthümlichen stechenden Geruche.

Anwendung der Salzsäure. Dieselbe wird sowohl äußerlich als innerlich in der Medicin angewendet, wobei, wie überhaupt bei allen Säuren, basische Zusätze vermieden werden müssen, sowie auch solche Substanzen, mit denen das Chlor unlösliche Verbindungen eingeht. Außerdem findet sie in den Künsten und Gewerben, sowie auch in der analytischen Chemie die mannichfaltigste Anwendung.

Schon bei den Eigenschaften wurde gesagt, daß sie von den oxydirten Metallen unter Bildung von Wasser und Chlormetallen zerlegt wird. Sämmtliche Chlormetalle sind in Wasser, zum Theil auch in Alkohol auflöslich.

Zu dem Sauerstoff zeigt das Chlor nur geringe Verwandtschaftskräfte. Man kennt bis jetzt genau 4 Oxydationsstufen des Chlors: die Überchlorsäure, Chlorsäure, chlorige Säure und unterchlorige Säure. Das von H. Davy 1811 dargestellte Chloroxydul, auch Euchlorine genannt, ist nach Versuchen von Soubeiran (vergl. Annal. der Pharmac. Bd. 1. S. 258.) nur als ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure anzusehen.

Chlorsäure (Acidum chloricum).

Chemische Formel $\text{ClO}^5 = 75,4$ (im wasserleeren Zustande).

Synonyme. Acidum muriaticum hyperoxygenatum (hyperoxydirte Salzsäure).

Geschichtliches. 1786 entdeckte Berthollet die Salze dieser Säure, 1814 wurde die Säure zuerst als Hydrat von Gay-Lussac dargestellt.

Bildung und Bereitung. Sie entsteht, wenn man auf reine oder kohlen saure Alkalien Chlor einwirken läßt. Mit Kali, als chlorsaures Kali (Kali muriaticum hyperoxydatum s. Kali chloricum), wird sie erhalten, wenn

man in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat oder kohlen-saures Kali anhaltend Chlorgas hineinleitet. Denkt man sich z. B. 6 M.G. Kali (KO) und 6 M.G. Chlor (Cl) in Wechselwirkung, so verbindet sich 1 M.G. Chlor mit 5 M.G. O von 5 M.G. KO, es entsteht Chlorsäure, welche sich mit den 6ten unzersetzt gebliebenen M.G. Kali zu chlorsaurem Kali verbindet, welches sich im Laufe der Operation als schwerlösliches Salz in blättrigen Krystallen aus der Flüssigkeit abscheidet, wogegen die 5 rückständigen M.G. entsauerstofften Kali's, also Kaliumantheile mit den 5 übrigen M.G. Chlor verbinden, Chlorkalium bilden, welches als eine leicht lösliche Verbindung in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und von dem gebildeten chlorsauren Kali abfiltrirt werden kann. Aus diesem chlorsauren Kali erhält man dann die Chlorsäure, wenn eine heifse wäsrige Lösung desselben mit Fluor-Siliciumwasserstoffsäure vermischt wird, wodurch sich in Wasser schwerlösliches Fluorsiliciumkalium bildet, welches sich zu Boden setzt, während in der überstehenden Flüssigkeit die Chlorsäure aufgelöst bleibt und durch langsames Verdampfen an der Luft concentrirt werden kann.

Eigenschaften. Im concentrirten Zustande stellt sie eine gelbliche Flüssigkeit von öartiger Consistenz dar, besitzt einen sauren zusammenziehenden Geschmack, röthet das Lakmuspapier, ohne es zu bleichen. Wird nach Serullas die bis zur Syrupsconsistenz verdampfte Chlorsäure der Destillation unterworfen, so erhält man die vom Grafen v. Stadion 1815 entdeckte

Überchlorsäure (Acidum perchloricum), Acidum chloricum oxygenatum (oxydirte Chlorsäure),

welche im concentrirten Zustande ein spec. Gew. von 1,65 zeigt, tropfbarflüssig, geruchlos ist, einen reinen angenehmen sauren Geschmack besitzt, und das Lakmuspapier, ohne seine Farbe zu zerstören, röthet.

Sowohl die Chlorsäure als auch die Überchlorsäure bilden mit den salzfähigen Basen Salze.

1) Charakter der chlorsauren Salze. Sie

lösen sich zum Theil in Wasser, werden beim Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Chlormetalle verwandelt. Die schmelzbaren chlorsauren Salze, wie z. B. das chlorsaure Kali, verpuffen, wenn sie mit brennbaren Körpern, z. B. Schwefel, Phosphor u. s. w. gemischt werden, schon durch bloßen Schlag, mit Phosphor schon durch leises Reiben (darauf beruht die Anwendung des chlorsauren Kali's in Verbindung mit Phosphor zur Bereitung der Congresschen Zündhölzchen), mit Schwefelsäure dagegen verpuffen sie schon durch die bloße Berührung.

2) Charakter der überchlorsauren Salze. Die Verbindungen der Überchlorsäure mit den salzfähigen Basen sind, mit Ausnahme der mit Kali *) und Ammoniak, leicht in Wasser löslich, in der Hitze weniger leicht zersetzbar und verpuffen mit verbrennlichen Körpern nur schwach. Wird das chlorsaure Kali im geschmolzenen Zustande vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 40° R. erwärmt, so wird das chlorsaure unter Bildung von überchlorsaurem Kali und Entwicklung von

chloriger Säure (acidum chlorosum)

Chloroxyd, zersetzt, eine Verbindung, die 1814 vom Grafen v. Stadion entdeckt, später von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran genauer untersucht worden ist. Das Gas muß, da es vom Wasser absorbirt wird, über Quecksilber aufgefangen werden.

Eigenschaften. Das Gas besitzt eine orangegelbe Farbe, ein spec. Gew. von 2,7, und läßt sich durch Druck und Kälte zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. Es besitzt einen eigenthümlichen etwas gewürzhaften Geruch und einen unangenehmen widerlichen Geschmack, wird vom Wasser absorbirt, feuchtes Lakmuspapier wird gebleicht, und es zerstört, wie das Chlor, alle organischen Pigmente. Es besteht aus 2 Atomen Chlor und 4 Atomen Sauerstoff; seine chemische Formel ist daher = $\text{Cl}_2 \text{O}_4$.

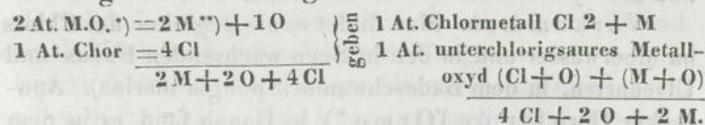
*) Deshalb wendet man auch die Überschlorsäure zur Unterscheidung des Natron vom Kali, sowie auch zur Trennung desselben an.

Unterchlorige Säure (Acidum hyperchlorosum).

Chemische Formel $\text{Cl}^2 \text{O} = 77,8$.

Geschichtliches und Bildung. Diese Säure bildet sich, wenn man in verdünnte Lösungen kohlen-saurer Alkalien Chlorgas einwirken läßt; sie wurde von Berthollet zuerst dargestellt, und von diesem Chemiker, wegen ihrer zerstörenden Einwirkung auf die Pigmente Bleichsalze genannt und für oxydirt salzsaure Salze gehalten. Von Balard (Annal. d. Pharmac. XIV. S. 167.) 1835 wurden ihre Eigenschaften sowie ihre Zusammensetzung einer genauern Prüfung unterworfen und von ihm unterchlorige Säure genannt.

Darstellung. Man erhält sie in Verbindung mit oxydirten Körpern und Chlormetallen gemischt, wenn man z. B. in Kalkmilch oder in eine verdünnte Lösung von kohlen-saurem Kali Chlorgas hineinleitet, wodurch sich Chlormetalle und unterchlorigsaurer Salze bilden, und zwar nach Liebig's Schema in folgender Weise:



Soll sie rein dargestellt werden, so vermischt man ihre wäßrige concentrirte Lösung mit trockenem, salpetersaurem Kalk, einer Verbindung, welche ihr das Wasser entzieht, das freiwerdende Gas wird dann über einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kalk aufgefangen.

Eigenschaften. Es besitzt eine noch dunklere Farbe, als das Chlorgas, explodirt mit Phosphor, Schwefel, Selen, Kohle, Arsenik, Metallen u. a. Körpern, wird von dem Wasser rasch absorbirt, und bildet mit demselben die wäßrige unterschlorige Säure, welche schwach gelblich gefärbt ist, einen eigenthümlichen starken durchdringenden Geruch besitzt, organische Körper bleicht und zerstört. — Mit den Basen bildet sie die unterchlorig-

*) Bedeutet Metalloxyd.

**) Bedeutet Metall.

sauren Salze (Bleichsalze), welche als Verbindungen von Chlormetallen und unterchlorigsaurigen Salzen anzusehen sind, wohin der Chlorkalk u. s. w. gehört. Sie sind wichtig, da sie als die kräftigsten Desinfectionsmittel anzusehen sind, ferner zur Reinigung faulichter und brandiger Geschwüre, gelb gewordener und cariöser Zähne, um den übelriechenden Athem zu verbessern, und zur Zerstörung von ansteckenden in der Luft verbreiteten Krankheitsstoffen angewandt werden. Die gebräuchlichen sogenannten Präservativ- oder Riechflaschen sind Mischungen von gleichen Theilen Chlorkalk und saurem schwefelsaurem Kali.

5) Jod (Jodum) Jodine.

Chemisches Zeichen J = 126,57.

Geschichtliches. Dasselbe wurde im Jahre 1811 von Courtois, einem Sodafabrikanten in Paris, entdeckt, seine Eigenschaften aber wurden später von Gay-Lussac und Davy' erforscht und beschrieben.

Vorkommen. Man findet es als Begleiter des Chlors im Meerwasser und in den in Seen wachsenden Fucus- und Ulvenarten, in dem Badeschwamm (*Spongia marina*). Apotheker Hupfer de l'Orme *) in Hanau fand es in dem röthlich-gelb-braunen Berger Leberthran (*Ol. Jecoris Aselli*), in Verbindung mit Brom in *sphaerococcus crispus* **). Nach Fuchs kommt es in dem Steinsalz in Tyrol vor, in mehreren Salzsoolen, namentlich zu Sülz und Halle, ferner in mehreren Mineralwässern. Vauquelin fand es in einem mexicanischen Erze an Silber gebunden. Von Mentzel wurde es in den schlesischen Zinkerzen entdeckt.

Darstellung. In den pharmaceutischen Laboratorien wird es nicht bereitet, sondern wird in Fabriken dargestellt. Man gewinnt es aus der Kelp- oder Varecasche (welche durch Einäschern der Seegewächse erhalten

*) Hufeland's und Osann's Journal u. s. w., und in den Annal. der Pharmac. Bd. 21. H. 1.

***) Pharmac. Centralbl. Nr. 10. 1839, sowie auch Vogét's Notizen Bd. III. Nr. 9. S. 209.

wird), indem sie zunächst von ihren krystallisirbaren Salzen dadurch befreit wird, dafs man sie einer mehrmaligen Krystallisation unterwirft, und die nicht krystallisirbare Mutterlauge, in welcher das Jod an Natrium, Calcium oder Magnesium gebunden ist, um das gleichzeitig noch in derselben befindliche Kochsalz und Schwefelnatrium zu zersetzen, ungefähr mit der Hälfte Schwefelsäure vermischt und in einer Abdampfschale gelinde erhitzt, wodurch Salzsäuregas und Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, welche als solche entweichen. Hierauf wird die ganze Masse mit Braunstein gemischt und in einer bleiernen Retorte, woran eine geräumige Vorlage befestigt ist, der Destillation unterworfen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die jodhaltige Mutterlauge werden Jodwasserstoffsäure und schwefelsaure Salze erzeugt; durch den Zusatz des Braunsteins (MnO^2) wird die Jodwasserstoffsäure, indem der Wasserstoff derselben sich mit dem 2. M.G. O des Braunsteins zu Wasser verbindet, zersetzt, Jod wird frei und verdichtet sich in der Vorlage, während man als Rückstand schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk u. s. w. erhält. Soubeiran vermischt die jodhaltige Mutterlauge mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch ein Niederschlag von Kupferjodür gebildet, welches mit Braunstein und Schwefelsäure zersetzt wird.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint das Jod fest und zwar in schwarzgrauen metallisch glänzenden Blättchen, welche an Farbe dem Coaks*) oder dem Graphit (Bleistiftmasse) sehr ähneln. Aus einer concentrirten Lösung von Hydrojodsäure krystallisirt es in rhombischen Octaedern, ist Nichtleiter der Electricität, weich, zerreiblich und besitzt ein spec. Gew. von 4,948. Es besitzt ferner einen scharfen kratzenden Geschmack

*) Ist der Rückstand, welchen man bei der Gewinnung des zur Beleuchtung angewandten Kohlenwasserstoffgases aus der Steinkohle gewinnt.

und einen eigenthümlichen dem Chlor ähnlichen Geruch. Bei 84° R. schmilzt es und bei einer Temperatur von 104° verflüchtigt es sich in schönen violetten Dämpfen (daher sein Name abgeleitet von τὸ ἴορον, das Veilchen). Es zerstört*), obwohl im schwächern Grade als das Chlor, organische Substanzen, die Haut färbt es braun, es wirkt daher giftig; das beste chemische Gegenmittel ist das Amylon (Stärke) oder Waizenmehl, welches mit einer hinreichenden Menge Wasser zu einem Kleister gekocht, in großen Gaben anzuwenden ist. Es ist in 7000 Theilen Wasser löslich, leichter und schneller löst es sich in Alkohol und Äther. Werden nach der Pharm. Borussic. 48 Gr. Jod in 1 $\frac{2}{3}$ Alkohol gelöst, so erhält man die officinelle Tinctura jodi. Vermischt man eine freie jodhaltige Flüssigkeit mit etwas Amylonkleister, so wird die Flüssigkeit blau gefärbt; man benutzt daher auch die Eigenschaft, das Amylon als Entdeckungsmittel zur Auffindung des Jods, sowie auch umgekehrt die Jodlösung zur Auffindung des Amylons. Nach Stromeyer kann auf diese Weise noch $\frac{1}{400,000}$ Jod nachgewiesen werden. Ist aber das Jod an Metalle gebunden, z. B. an Kalium, Natrium, so muß die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorwasser vermischt, damit Chlormetalle gebildet werden (statt des Chlorwassers können auch einige Tropfen Salpetersäure angewandt werden), wodurch das Jod frei wird, und dann ebenfalls durch die blaue Färbung des Amylons erkannt werden kann.

Verunreinigungen und Prüfungen. Das Jod ist wegen seines Preises öfters ein Gegenstand der Verfälschung, namentlich setzt man solche Körper hinzu, die an Farbe dem Jod ähneln, dahin gehören folgende: Graphit, Coaks, Schwefelantimon, Hammerschlag. Auch

*) Die zerstörende Wirkung der Salzbildner überhaupt beruht in der Neigung Wasserstoffsäuren zu erzeugen, wodurch besonders bei Gegenwart von Wasser letzteres zersetzt, Sauerstoff frei wird, und dadurch zugleich auch ein Oxydationsproceß stattfindet.

setzt man, um das Gewicht zu vermehren, Sand hinzu; endlich soll das aus Jodkupfer dargestellte Jod (vergl. Vogét's Notizen III. Bd. Nr. 2. S. 39.) öfters Kupfer, bisweilen aber auch (Aschoff, Anweisung zur Prüfung der Arzneimittel S. 123.) einen bedeutenden Wassergehalt enthalten. Das Jod ist als rein zu betrachten, wenn es sich, in einer kleinen Glasröhre erhitzt, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen läßt, und ebenso in Alkohol ohne Rückstand auflöst.

Anwendung. Das Jod gehört zu den heroischen Arzneimitteln, es erfordert daher bei der Anwendung die größte Vorsicht. Es wird sowohl äußerlich als auch innerlich angewendet, besonders hat man es mit Erfolg angewendet bei Scropheln, Kropf, bei lymphatischen Geschwülsten jeder Art, beim Tripper, selbst acutem, bei chronischer Leukorrhöe, Hodengeschwülsten u. s. w.

Mit dem Sauer- und Wasserstoff geht das Jod wie das Chlor analoge Verbindungen ein.

Verbindung des Jods mit dem Wasserstoffe.

Hydrojodinsäure (Acidum Hydrojodinum).

Chemische Formel $\text{JH} = 127,56$.

Synonyme. Hydrojodsäure (acidum hydrojodicum), Jodwasserstoffsäure.

Darstellung. Als Gas erhält man sie, wenn 1 Theil Phosphor und 16 Theile Jod mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einem pneumatischen Apparate erhitzt und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen wird.

Eigenschaften. Es bildet ein farbloses Gas, zeigt ein spec. Gew. von 4,384, besitzt einen dem Chlorgas ähnlichen Geruch, röthet Lakmuspapier, ist weder brenn-, noch athembar. — Von dem Wasser wird es, wie das Salzsäuregas, absorbirt, und bildet mit diesem die tropfbarflüssige Hydrojodsäure, welche nach Jost durch Übergießen eines Gemenges von 40 Theilen Jod,

eben soviel feinertheiltem metallischem Blei mit 24 Theilen Wasser, Erwärmen und Schütteln bis die Flüssigkeit ihren Geruch verloren hat, und so langes Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, bis das schwerlösliche Jodblei sich vollkommen zersetzt hat, bereitet wird. Die wässrige Säure besitzt die Eigenschaften der gasförmigen. In einer Platinauflösung erzeugt sie eine dunkelbraunrothe Färbung, besonders nach einiger Zeit zeigt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisches Häutchen von metallischem Platina, ein Verhalten, welches als Reagens zur Auffindung des Platinas, sowie auch die Platinalösung zur Auffindung der Hydrojodsäure angewandt werden kann.

Mit den Metalloxyden bildet die Hydrojodsäure, unter Bildung von Wasser, Jodmetalle, oder die sogenannten hydrojodinwasserstoffsäuren Salze, welche zum Theil in Wasser, größtentheils auch in Alkohol auflöslich sind und giftig wirken. In den wässrigen Lösungen erzeugen salpetersaures Quecksilberoxydul einen grünlichgelben, salpetersaures Quecksilberoxyd einen scharlachrothen und Bleioxydsalze einen pomeranzenfarbenen Niederschlag. Sämmtliche Salze werden von Chlor, Brom, Schwefel- und Salpetersäure, unter Ausscheidung von Jod, zersetzt, deswegen müssen auch jene bei der Anwendung der hydrojodsäuren Salze vermieden werden.

Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoffe.

Jodsäure (Acidum jodicum).

Chemische Formel $\text{JO}_3 = 166,56$.

Sie bildet sich auf eine analoge Weise wie die Chlorssäure, wenn man Jod in Ätzkali oder Natronlauge auflöst, wodurch jodsaures Natron oder Kali gebildet wird, welche sich als schwerlösliche Salze ausscheiden, während in der Flüssigkeit Jodkalium oder Jodnatrium aufgelöst bleiben. Aus diesem erhaltenen jodsauren Natron kann nach Sérullas die Jodsäure durch Kieselflussssäure, welche sich mit dem Natron verbindet, dargestellt werden.

Eigenschaften. Im reinen Zustande erscheint sie

in farblosen Krystallen, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf, schmeckt scharf, sauer, zusammenziehend, wird an der Luft nicht verändert. In den Lösungen der Morphiumsalze, sowie auch in denen des reinen Morphiums bewirkt sie augenblicklich eine rothbraune Färbung, deshalb wendet man auch die Jodsäure als Reagens des Morphiums an. Organische Substanzen werden, indem sie oxydirend wirken, von der Jodsäure zerstört.

Sie bildet, wie die Chlorsäure, mit den Metalloxyden die jodsauren Salze, welche in der Hitze, wie die chlorsauren Salze, unter Entwicklung von Sauerstoffgas zerlegt werden, und mit brennbaren Substanzen erhitzt oder gerieben, ebenfalls detoniren. Wird das jodsaure Natron mit unterchlorigsaurem Natron erhitzt, so erhält man die Überjodsäure (JO^2) in Verbindung mit Natron.

Mit dem Stickstoffe bildet das Jod, wie das Chlor, ebenfalls eine fulminirende Verbindung (Jodstickstoff), welche entsteht, indem man Jod mit Liquor ammonii caustici digerirt, oder eine Lösung von Jod in Alkohol mit einem Überschusse von Ätzammoniak vermischt, wodurch lösliches hydrojodsaures Ammoniak gebildet wird, während der Jodstickstoff sich in Form eines schwarzen Pulvers ausscheidet, welches im trocknen Zustande bei der leise-
sten Berührung explodirt.

Mit den Metallen, besonders wenn sie sich im feinertheilten Zustande befinden, verbindet sich das Jod wie das Chlor öfters unter Licht- und Wärmeentwicklung und bildet mit jenen Jodmetalle, welche in der Regel schön gelb oder roth gefärbt sind.

6) Brom.

Chemisches Zeichen $\text{Br} = 78,39$.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieser Körper wurde 1826 von Balard entdeckt und von ihm zuerst in geringer Menge in der Mutterlauge, die bei den Salinen zu Montpellier nach der Krystallisation des Kochsalzes übrig bleibt, aufgefunden. In dem Meerwasser kommt es als Begleiter des Chlornatriums mit Magnesium verbun-

den vor. In bedeutender Menge wurde es in dem Wasser des todtten Meeres aufgefunden, später fand man es in fast allen Salzquellen des Continents, besonders in der zu Theodorshalle bei Kreuznach; vor kurzer Zeit wurde es auch von Brandes *) in nicht unbedeutender Menge in der Soole der Saline zu Rehme aufgefunden.

Darstellung. Das ursprüngliche Verfahren zur Darstellung des Broms von Balard besteht darin, daß man in die bromhaltige Mutterlauge, um dasselbe von seinen Metallen abzuscheiden, Chlorgas **) leitet, wodurch entsprechende Chlormetalle erzeugt werden, das Brom frei und die Flüssigkeit braun gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird hierauf so lange mit neuen Antheilen von Äther geschüttelt, als derselbe noch gefärbt wird. Durch diese Behandlung wird das Brom von dem Äther aufgenommen und die Mutterlauge erscheint farblos, sodann wird der Äther mit Ätzkalilauge geschüttelt und zwar so lange, bis der Äther farblos erscheint. Durch diese Behandlung wird bromsaures Kali und Bromkalium gebildet, welche Flüssigkeit dann von dem Äther getrennt, verdampft, und um das bromsaure Kali zu zersetzen, zuletzt geglüht wird, wodurch man eine Masse von Bromkalium erhält. Dieses wird mit der Hälfte Braunstein gemischt, das gleiche Gewicht Schwefelsäure hinzugesetzt, welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt worden war, und aus einer Retorte mit langem Halse, welcher in eine mit kaltem Wasser zum Theil gefüllte Vorlage taucht, bei gelinder Wärme destillirt, wobei die Vorlage, die zur Verdichtung der Bromdämpfe bestimmt ist, zur schnellern Abkühlung mit einem Netz oder Leinenzeug umgeben wird, worauf man stets einen Strom kaltes Wasser laufen läßt. Ebenfalls erhält man es schon, wenn die bromhaltige Mutterlauge nach dem Hineinleiten von Chlorgas der Destillation unterworfen wird. Andere kürzere Verfahrensarten von

*) *Vogel's Notizen* 2. Bd. S. 352.

**) Ein Überschufs ist zu vermeiden, da Chlorbrom erzeugt wird, wodurch ein Verlust stattfindet.

Löwig, Herrmann, Desfosses s. in Geiger's Pharm. neust. Aufl. 1838. S. 247 — 248., sowie auch Baruel im Journ. de Pharmac. 23. 17, ein Verfahren, zu Folge dessen das Brom sowie auch das Jod aus dem Kelp dargestellt wird.

Eigenschaften. Bei der gewöhnlichen Temperatur stellt das Brom eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 2,99 spec. Gew. dar, bei -16° R. wird es fest und bildet in diesem Zustande eine krystallinische bleigraue Masse. Schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verflüchtigt es sich unter Verbreitung rother, der salpetrichen Säure ähnlichen Dämpfe, deshalb muß es auch stets unter Wasser aufbewahrt werden; bei 36° R. siedet es schon. Es besitzt einen eigenthümlichen, widrig brennenden, stark schrumpfenden Geschmack und einen höchst durchdringenden Geruch (weshalb auch dieser Körper von \acute{o} βρωμῆς den Namen Brom erhalten hat) und wirkt giftig. Der Bromdampf wirkt ähnlich wie das Chlor, indefs minder energisch als das Chlor. Auf organische Körper wirkt es wie das Chlor und Jod zerstörend, deshalb ist es auch von Löwig als miasmenzerstörendes Mittel empfohlen worden. Auf die Epidermis gebracht, erregt es heftiges Brennen und Entzündung. Mit dem Amylon bildet es eine orange gelbe Färbung, deshalb gebraucht man auch das Amylon als Reagens zur Auffindung des Broms. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst. Setzt man Brom mit Wasser einigen Graden unter 0 aus, so scheiden sich hyacinthrothe krystallische Blättchen (Bromhydrat) aus.

Anwendung. In der Medicin ist es als Arzneimittel bis jetzt noch wenig angewandt worden. Von Magendie (vergl. dessen Formulaire 1819.) ist es, sowie überhaupt die Brompräparate, gegen Scropheln u. s. w. empfohlen worden.

Mit dem Sauer- und Wasserstoffe bildet es, wie das Chlor und Jod, Bromsäure und Bromwasserstoffsäure, welche auf eine analoge Weise wie die Jodsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Mit den Metallen verbindet es sich ebenfalls wie das Chlor und Jod, und zwar meistens unter Wärme- und Lichtentwicklung.

7) Fluor.

Chemisches Zeichen Fl = 18,74.

Die Fluorine (Fluorum, Flußspathsäurestoff) bezeichnet einen noch hypothetischen Körper *), welcher den aciden Bestandtheil des Flußspathes (Calcium + Fluor) ausmacht. Es kommt vorzüglich in dem Mineralreiche als Flußspath mit Calcium verbunden, ferner im Topase, Glimmer u. a., sowie auch in geringer Menge im Thierreiche, namentlich in dem Harn und in den Knochen mehrerer Thiere vor.

Wird der kieselfreie Flußspath im pulverisirten Zustande in einem bleiernen oder Platinagefäße mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so beginnt in Folge der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zu den salzfähigen Basen eine Zersetzung des Wassers, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem einen elementaren Körper des Flußspathes, dem Calcium, bildet Kalk (Calciumoxyd), welcher sich im Momente seiner Bildung mit der Schwefelsäure zu Gyps (schwefelsaurem Kalk) verbindet, während der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, mit dem andern elementaren Körper des Flußspathes, dem Fluor, die Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure, auch Phtorinsäure [von φθειρεν, zerstören] genannt) bildet, welche die höchst merkwürdige Eigenschaft besitzt, das Glas zu ätzen, welche sich auf die große Verwandtschaft des Fluors zu dem Silicium, der metallischen Grundlage der Kieselsäure, des electronegativen Bestandtheiles des Glases, gründet. Auf diese Eigenschaft gründet sich zugleich das Verfahren, das Fluor

*) Nach Baudrimont soll das Fluor ein dunkel gelblichbraunes Gas seyn, viele Eigenschaften mit Chlor gemein haben, und durch Zersetzung des Fluor-Borgoses mittelst Mennige dargestellt werden. (?)

in seinen Verbindungen nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden die auf Fluor zu prüfenden Verbindungen fein gerieben und in einer bleiernen oder Platinschale *) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Ehe aber noch die fragliche Verbindung mit Schwefelsäure übergossen wird, muß schon eine mit weißem Wachs überzogene Glastafel in Bereitschaft seyn, wo man einige Schriftzüge eingravirt hatte, so daß also einige unbedeckte Stellen am Glase sichtbar werden. Hierauf wird unmittelbar darauf; nachdem die Verbindung mit Schwefelsäure übergossen wurde, das Gefäß mit dieser Glastafel bedeckt, gelinde erwärmt und nach ungefähr 10 Minuten wieder heruntergenommen, das Wachs von dem Glase abgeschabt und die letzten Antheile mit noch etwas Ätzer weggenommen. Enthielt nun die fragliche Verbindung Fluor, so werden die eingravirten Schriftzüge auf der Glasplatte sichtbar seyn. — Von den Metallen, als Zink, Eisen, Natrium, Kalium u. s. w. wird die Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Fluormetallen zersetzt. Zu medicinischen Zwecken ist das Fluor und seine Verbindung bis jetzt noch nicht angewendet worden, indess verdienen sie alle Aufmerksamkeit, da sie von Berzelius zur Analyse mehrerer Mineralkörper empfohlen und angewandt wurden.

Anmerkung. Bei der Entwicklung der Fluorwasserstoffsäure ist die größte Vorsicht nöthig, da sie eine höchst ätzende Säure ist, welche, auf die Epidermis gebracht, leicht Eiterblasen hervorbringt, und besonders nachtheilig auf die Augen wirkt.

S) Schwefel (Sulphur).

Chemisches Zeichen S. = 16,12.

Geschichtliches und Vorkommen. Derselbe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt (Plin. histor. nat. lib. 35. cap. 15.) Derselbe kommt in der Natur sehr häufig

*) Andere Gefäße kann man nicht anwenden, da sie von dem Fluor angegriffen werden.

und zwar 1) frei in der Nähe der Vulkane, theils derb, theils krystallisirt vor, z. B. zu Sulfatora im Neapolitanischen, im Kirchenstaate, auf Sicilien, Lipari, Island, Guadeloupe und vielen a. O.; 2) gebunden an Metalle, z. B. mit Quecksilber als Zinnober, mit Eisen als Schwefelkies u. s. w. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle werden Blenden, Glanze oder Kiese genannt; 3) mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff in den Schwefelquellen; 4) oxydirt als Schwefelsäure in Verbindung mit Metalloxyden, als schwefelsaure Salze, z. B. Gyps (schwefelsaurer Kalk), Schwerspath (schwefelsaure Baryterde) u. s. w. Ausserdem kommt er noch in geringer Menge im Pflanzen- und Thierreiche vor.

Gewinnung. Man erhält ihn entweder durch nochmalige Destillation oder Ausschmelzen aus dem natürlich vorkommenden Schwefel, oder aus seinen Verbindungen mit Metallen, besonders aus dem Schwefelkiese (eine Verbindung von 1 M.G. Eisen und 2 M.G. Schwefel) durch Destillation in horizontalliegenden halbcylindrischen Röhren. Der so dargestellte Schwefel (Rohschwefel) wird, um ihn von seinen beigemengten Unreinigkeiten zu befreien, durch nochmaliges Umschmelzen gereinigt und in Holzformen gegossen; auf diese Weise erhält man den im Handel vorkommenden Stangenschwefel. Der bei diesem Umschmelzen gewonnene Rückstand, mit erdigen Theilen gemengte Schwefel, wird in den Officinen unter dem Namen *Rofs Schwefel* (Sulphur coballinum) aufbewahrt; statt dessen findet man aber meistens ein Artefact (Kunstproduct), Lehm in Zuckerhutform, äusserlich mit Schwefel überzogen. — Wird dieser Stangenschwefel nochmals in einem eisernen Kessel geschmolzen, so verflüchtigt er sich, mengt sich mit der dieses Schwefelgas umgebenden erhitzten Luft, und indem man diese Dämpfe in einen kühlen Raum gehen lässt, verdichtet sich das Schwefelgas, wodurch man den Schwefel als ein feines Pulver erhält; in diesem Zustande wird dann der Schwefel *Flores sulphuris* (Schwefelblumen, sublimirter Schwefel) genannt. — Bei diesem Übergange des Schwefels aus

seinem festen in den gasförmigen Zustand verbrennt ein Theil Schwefel auf Kosten des in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoffgases, wodurch schwefelige Säure gebildet wird, von welcher die Flor. sulphuris durch Waschen mit lauwarmem Wasser befreit werden müssen, welches so oft wiederholt werden muß, bis das blaue Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Der Schwefel wird dann vorsichtig getrocknet und in diesem Zustande gereinigter Schwefel, Sulphur depuratum, gewaschene Schwefelblumen, Flores sulphuris loti, genannt.

Eigenschaften. Derselbe erscheint bei der gewöhnlichen Temperatur als eine gelbe durchsichtige oder undurchsichtige Masse. Aus seiner Lösung, besonders von Schwefelkohlenstoff (Alkohol Sulphuris), krystallisirt er in Rhombenoctaedern. Sein spec. Gew. beträgt 2,98. Er ist geruch- und geschmacklos, wird er aber in der Hand erwärmt, so verbreitet er einen eigenthümlichen Geruch, wo man zugleich ein Knistern wahrnimmt, leitet die Electricität nicht, wird aber durch Reiben electrisch. Bei $+ 111^{\circ}$ schmilzt er zu einer dünnen, gelben Flüssigkeit; wird er bis zu 160° R. erhitzt, so wird er dickflüssig, zähe und braun; gießt man ihn dann in das Wasser, so bleibt er längere Zeit flüssig; wird er endlich bis zu 252° R. erhitzt, so wird der Schwefel in Gas verwandelt; bringt man in dieses Schwefelgas Metalle in seinem zertheilten Zustande, wie z. B. Eisenfeile, so verbinden sie sich mit dem Schwefel und zwar meistens unter Licht- und Wärmeentwicklung und bilden die Schwefelmetalle. Auch der Schwefel verbindet sich analog wie der Sauerstoff mit den Metallen in mehreren Verhältnissen. Die niedrigern Schwefelungsstufen werden Sulphüre, die höhern Sulphide und die höchsten Schwefelungsstufen der Metalle, d. h. welche den Schwefel in Maximo enthalten, Persulphide genannt. Vom Weingeist, Äther und von fetten Ölen wird der Schwefel gelöst, in Wasser dagegen ist er unlöslich. — Wird 1 Theil feingepulverter Schwefel in 4 Theilen Leinöl unter Erhitzen aufgelöst, so erhält man eine Masse, die in der Kälte eine gelatinöse klebende

Flüssigkeit darstellt, welche in den Officinen unter dem Namen *Ol. lini sulphuratum* aufbewahrt wird, in ätherischen Ölen löslich ist und mit diesen die ätherischen Schwefelbalsame bildet.

Wird zu einer Lösung von fünffach Schwefelkalium, welches durch Zusammenschmelzen von kohlen-saurem Kali mit einem Überschusse von Schwefel, oder durch Auflösen des Schwefels in Ätzkalilauge bereitet wird, sehr verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, so erfolgt eine Zersetzung des fünffach Schwefelkalium (KS^5) und des Wassers, der Sauerstoff des letztern tritt an das Kalium, bildet Kaliumoxyd ($\text{Kali} = \text{KO}$), welches mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit einem Antheile Schwefel verbindet und als Schwefelwasserstoffgas entweicht, während die übrigen 4 Antheile Schwefel sich in höchst feinertheiltem Zustande ausscheiden, wodurch die Flüssigkeit milchig wird. Filtrirt man diese Flüssigkeit, wäscht den auf dem Filter befindlichen feinertheilten Schwefel so lange mit Wasser aus, bis das Abwaschwasser durch Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet und trocknet bei gelinder Wärme, so erhält man den Schwefel in Form eines höchst zarten feinen Pulvers von graulichweisser mehr oder weniger in's Gelbe fallender Farbe, welchen in diesem Zustande Schwefelmilch (*Lac sulphuris*), oder präcipitirter Schwefel (*Sulphur praecipitatum*) genannt wird, welcher nach Rose's*) Ansicht eine geringe Menge Schwefelwasserstoff enthalten soll, und sich von den *Flor. sulphuris* nur durch seine blässere Farbe und durch seine höchst feine Zertheilung, welcher ohne Zweifel der Schwefelniederschlag seine grössere Wirksamkeit zuzuschreiben ist, unterscheidet. Nach Döbereiner erhält man den *Sulph. praecipitat.*, wenn schwefelige Säure mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, denn $\text{SO}^2 + 2 \text{SH}$ geben 2 M.G. HO und 3 M.G. S, welche sich ausscheiden.

*) Poggendorff's Annal. XLVII. S. 164—166., oder pharm. Centralbl. Jahrgang 1839. Nr. 28. S. 411—412.

Verunreinigungen und Prüfung. Die Flor. sulphuris loti dürfen keine freie Säure (schwefelige Säure) enthalten, welche durch Anrühren mit Wasser und Lakmuspapier erkannt wird. Die gefährlichste Verunreinigung, die sehr häufig in den Flor. sulph. vorkommt, ist Arsenik, worauf man ihn prüft, indem man entweder nach Reimann und Geiger die Schwefelblumen mit Ätzammoniak digerirt, nach einiger Zeit die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat (durchgelaufene Flüssigkeit) mit Salzsäure vermischt, wodurch, wenn Arsenik vorhanden war, ein gelber Niederschlag von Schwefelarsenik entsteht, oder man mengt 1 Theil der fraglichen Schwefelblumen mit 4 Theilen Salpeter, trägt die Mischung in einen glühenden Schmelztiigel, nach der Verpuffung wird die Masse in Wasser aufgelöst, filtrirt, und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt; enthielt der Schwefel Arsenik, so entsteht ein braunrother Niederschlag (arseniksaures Silberoxyd), welcher getrocknet, mit Kohlenpulver gemischt, in einem kleinen Glaskölbchen geglüht einen metallischen Beschlag von Arsenik liefert. Auf Selen prüft man die Fl. sulph., indem man sie mit Königswasser digerirt, filtrirt, mit Kali sättigt und mit schwefeligsurem Ammoniak vermischt, in welchem Falle, wenn Selen vorhanden war, sich rothe Flocken ausscheiden. — Der Sulph. praecipitat. muß einmal die oben angegebenen Eigenschaften besitzen, sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen; bleibt hier ein Rückstand, so kann er entweder Magnesia, Thonerde, oder auch Kalkerde, wie auch metallische Verunreinigung enthalten; häufig findet sich sogar derselbe mit Amylon (Stärke) vermischt; diese Verunreinigung wird erkannt, indem ein Theil desselben mit Wasser gekocht und einige Tropfen Jodtinktur zugesetzt werden; enthielt er Amylon, so entsteht, indem sich Jodamylon bildet, eine blaue Färbung. Auf Arsenik wird er auf dieselbe Weise wie die Flor. sulph. geprüft.

Anwendung. Die Flor. sulph. werden sowohl innerlich in Pulverform, als auch äußerlich mit Fett in Sal-

benform, der Sulph. praecipitatum in Pulver- und Pillenform angewendet. Außerdem findet der Schwefel in Künsten und Gewerben die mannichfaltigste Anwendung.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Bis jetzt sind 4 Oxydationsstufen des Schwefels: die unterschwefelige Säure, schwefelige Säure, die Unterschwefelsäure und Schwefelsäure bekannt.

1) Unterschwefelige Säure (Acidum hyper-sulphurosum).

Chemische Formel $SO = 24,12$.

Diese von Vauquelin 1808 entdeckte, und von Gay-Lussac näher untersuchte Säure ist im isolirten Zustande noch unbekannt. Man erhält sie in Verbindung mit Basen, wenn man leicht oxydirbare Metalle in schwefelichter Säure auflöst, ferner bei der Auflösung des Schwefels in wässrigen Alkalien und bei der Berührung wässriger Schwefelleberlösungen an der Luft.

2) Schwefelige Säure (Acidum sulphurosum).

Chemische Formel $SO^2 = 32,12$.

Synonyme. Spiritus sulphuris per campanum, flüchtiger Schwefelgeist.

Geschichtliches, Vorkommen und Bildung. Diese Säure ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Stahl war der erste, welcher sie als eine eigenthümliche Säure betrachtete; 1774 wurde sie von Priestley gasförmig dargestellt und von Gay-Lussac und Berzelius analysirt. — Sie bildet sich beim Verbrennen des Schwefels an der Luft (man erinnere sich nur an den stechenden Geruch, welcher bei dem Verbrennen eines Schwefelfadens entsteht), sowie auch bei der Behandlung der Schwefelsäure (SO^3) mit solchen Körpern, welche derselben das 3te M.G. Sauerstoff entziehen; dahin gehören folgende: Kohle, Kupfer, Quecksilber u. s. w., wodurch SO^2 (schwefelige Säure) übrig bleibt, welche gasförmig

entweicht und über Quecksilber aufgefangen werden kann. In großer Menge wird sie bei dem Abschweifen der Erze gebildet.

Darstellung. Man erhält sie auf eine billige Weise, wenn 5 Theile Braunsteinpulver mit 4 Theilen Schwefel in einer Retorte erhitzt werden. Soll sie wasserfrei und in flüssiger Form dargestellt werden, so muß an dem Retortenhals eine Röhre angekittet werden, in welcher sich geschmolzenes Chlorcalcium befindet, welches zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmt ist; an diese Röhre ist dann eine Vorlage zu verbinden, welche entweder mit einer Kältemischung, oder mit Eis umgeben, damit das so auftretende Gas verdichtet wird. Im wasserhaltigen Zustande wird sie erhalten, wenn so lange schwefelich-saures Gas in kühlgehaltenes destillirtes Wasser hineingeleitet wird, als dasselbe von dem Wasser noch absorbiert wird, wobei dasselbe bei $+15^{\circ}$ R. das 37fache seines Vol. schwefeligsäures Gas aufnimmt. Bei der Einwirkung von 1 M.G. MnO^2 und 2 M.G. S bildet sich 1 M.G. MnS (Schwefelmangan), welches zurückbleibt, während das 2te M.G. S sich mit den 2 M.G. O des MnO^2 verbindet und als SO^2 bildet.

Eigenschaften. Sie bildet ein farbloses Gas, besitzt einen eigenthümlich stechenden, durchdringenden Geruch *) und einen unangenehmen (schwefeligen) Geschmack, zeigt nach Berzelius ein spec. Gew. von 2,247, gehört unter die irrespirablen (nicht einathembaren) Gasarten und ist nicht brennbar. Sie bleicht die thierischen und vegetabilischen Körper, und wird deshalb zum Bleichen besonders solcher Körper angewandt, die von dem Chlor zerstört werden, dahin gehört die Wolle, Seide u. s. w. (hierauf beruht das Schwefeln): Durch Kälte und starken Druck kann sie in die tropfbarflüssige Form über-

*) Gegen den Reiz, welche die schwefelige Säure auf die Respirationswerkzeuge bewirkt, wird von C. F. Hänle das Einathmen der Dämpfe von rauchender Salpetersäure empfohlen; der entstandene Husten läßt augenblicklich nach. (Buchner's Repert. 11. Bd. 1. H. 1835. Schmidt's Jahrb. 1835. S. 10.)

geführt werden; beim Verdampfen erregt sie eine so große Kälte, daß nach Bussy selbst das Quecksilber fest wird. — Vom Wasser wird sie absorbiert und bildet die tropfbarflüssige schwefelige Säure, welche den Geschmack, Geruch der gasförmigen besitzt und an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoffgas in Schwefelsäure verwandelt wird. In der Lösung von Zinnchlorür erzeugt die schwefelige Säure, vorzüglich bei dem Erwärmen, sogleich einen gelben, später dunkler werdenden Niederschlag *), welcher bisher für eine Verbindung von Zinnoxid und Schwefel gehalten wurde, nach den Versuchen von Heringaber (pharm. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 109—110.) als Zinnsulphid angesehen wird.

Anwendung. In Gasform wird sie in der Medicin zu Bädern, namentlich Hautkranker, wozu sich besonders der von Arcet in dem Dumaschen Handbuche der Chemie, Weimar 1829. I. Bd. S. 207 bis 220 beschriebene und abgebildete Apparat eignet, sowie auch in der Technik zum Bleichen angewandt.

Wird das schwefeligsäure Gas in ein Gefäß geleitet, worin sich in Wasser vertheilter, feingepulverter Braunerstein befindet, so wird nebst Schwefelsäure

3) die Unterschweifelsäure,

eine Verbindung von 1 M.G. S und $2\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff, gebildet, welche im Jahr 1819 von Welter und später von Gay-Lussac genauer untersucht wurde.

Sowohl die schwefelige- als Unterschweifelsäure bildet mit den salzfähigen Basen die schwefelig- und unterschweifelsauren Salze. Die Verwandtschaft der schwefeligen Säure zu den salzfähigen Basen ist jedoch nur gering, denn sie werden, mit Ausnahme der Kohlen- und Blausäure, von jeder andern Säure zersetzt, und an der Luft in schwefelsäure Salze umgewandelt. — Die

*) Das Verfahren des Zinnchlorürs zu schwefeliger Säure kann deshalb auch als Reagens, namentlich zur Entdeckung der schwefeligen Säure, in der käuflichen Salzsäure benutzt werden.

Lösungen der unterschwefelsauren Salze werden beim Kochen unter Entweichen von schwefeliger Säure in schwefelsaure Salze verwandelt und verhalten sich gegen die Blei- und Barytsalze indifferent, d. h. sie werden nicht gefällt, wodurch sich die unterschwefelsauren von den schwefelsauren Salzen unterscheiden.

4) Schwefelsäure (Acidum sulphuricum).

Chemische Formel $\text{SO}_3 = 40,12$ (im wasserleeren Zustande).

Synonyme. Vitriolsäure (Acidum vitrioli), Vitriolöl (Oleum vitrioli), im verdünnten wässrigen Zustande Vitriolgeist (Spiritus vitrioli).

Geschichtliches. Basilius Valentinus erwähnt sie schon im 15. Jahrhundert. 1720 fing man in England an, die Schwefelsäure durch Verbrennen des Schwefels zu bereiten, nach andern Angaben soll nach dieser Weise schon 1697 in England Schwefelsäure bereitet worden seyn. 1785 zeigte Dollfus, daß das saure, flüchtige, leicht krystallisirende Princip des Eisenvitriols nichts anderes als Schwefelsäure sei, was später von Döbereiner und Vogel bestätigt wurde. Der von Clement und Desormes zur Umwandlung der schwefeligen Säure empfohlene Salpeter wurde von Chaptal als nothwendiges Erforderniß bestätigt und von Berzelius wurden ihre Bestandtheile ermittelt.

Vorkommen und Bildung. Sie kommt frei in den Quellen und Flüssen in der Nähe activer Vulkane vor. So wurde sie von v. Humboldt in dem Pusambio (Essigflufs) gefunden, welcher in einer Höhe von 10200 Fufs bei den Vulkanen Puracé und Sakara (in der mittlern Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, so viel Schwefel- und Salzsäure enthält, daß kein Fisch darin leben kann. An Basen gebunden kommt sie in den schwefelsauren Salzen, z. B. im Gyps, Schwerspath, Eisenvitriol, Alaune u. s. w., vor. Sie entsteht, wenn schwefelige Säure, Stickoxydgas, atmosphärische Luft oder Sauerstoff mit Wassergas in Wechselwirkung treten, bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Königswasser, sowie

auch bei dem Verwittern der Schwefelmetalle. Ferner nach Rose bei der Zersetzung mehrerer höhern Oxyde der Metalle durch Schwefelwasserstoffgas (vergl. Pogendorff's Annal. XLVII. S. 161 — 164.).

Im Handel werden 2 Sorten unterschieden: 1) die Nordhäuser Schwefelsäure, welche etwas gefärbt ist und an der Luft weisse Nebel ausstößt; 2) die englische Schwefelsäure, welche in der Regel farblos ist und an der Luft nicht raucht.

Darstellung. Die Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure, welche als eine Verbindung von 2 M.G. wasserfreier Schwefelsäure und 1 M.G. Wasser = $2 \text{SO}_3 + \text{HO}$ anzusehen ist, wird aus dem Eisenvitriol, welcher in 100 Theilen aus 25,36 Eisenoxydul, 28,91 Schwefelsäure und 45,73 Theilen Wasser zusammengesetzt ist, dargestellt. Ehe aber eine Zersetzung des Eisenvitriols stattfinden kann, muß der Eisenvitriol zunächst calcinirt (d. h. unter Zutritt der Luft erhitzt) werden, wodurch er 39,18 Proc. Wasser verliert; wird er noch stärker erhitzt, so nimmt das Eisenoxydul noch einhalbmal soviel Sauerstoff auf, als dasselbe enthält, wodurch ein Theil Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure zersetzt wird und man erhält so basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches mit noch etwas Wasser verbunden zurückbleibt. Dieses wird dann in steinerne Kruken vertheilt, welche durch ein gemeinschaftliches Feuer Anfangs gelinde erhitzt werden, sobald aber die Entwicklung von Schwefelsäure beginnt, wird an jede Kruke eine Vorlage angekittet, in welcher sich ungefähr $\frac{1}{4}$ Pfund Wasser befindet; nach Beendigung der ersten Destillation wird die Kruke von Neuem mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd gefüllt, welches so lange wiederholt werden muß, bis die Schwefelsäure den gehörigen Grad der Stärke erreicht hat. Das in der Retorte Zurückbleibende ist Eisenoxyd, eine Verbindung von 1 M.G. Eisen und $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff ($\text{FeO}^{1\frac{1}{2}} = \text{Fe}_2 \text{O}_3$), eine rothbraune Masse, welche von den Alten Calcathor vitrioli, Caput mortuum genannt wurde, im Handel unter dem Namen Englisch-

oder Neuroth vorkommt und zu verschiedenen technischen Zwecken angewendet wird.

Ferner wird, wie schon oben gesagt wurde, Schwefelsäure gebildet, wenn Stickoxydgas, schwefelige Säure, atmosphärische Luft und Wassergas in Wechselwirkung kommen; das Stickoxydgas (NO^2) nimmt, indem es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, 1 M.G. Sauerstoff auf, wodurch das Stickoxydgas in salpetrige Säure (NO^3) verwandelt wird; tritt hierzu gleichzeitig schwefelige Säure (SO^2), so wird die salpetrige Säure, indem sie 1 Theil ihres Sauerstoffs an die schwefelige Säure abgibt, wieder in Stickoxydgas regenerirt, die schwefelige Säure aber in Schwefelsäure verwandelt, welche von dem gleichzeitigen Wassergas verdichtet und so in tropfbarflüssige Schwefelsäure verwandelt wird. Darauf beruht die Darstellung der englischen Schwefelsäure, welche anzusehen ist als eine Verbindung von 1 M.G. Säure und 1 M.G. Wasser; ihre chemische Formel ist daher $\text{SO}^3 + \text{HO}$. Bei der Darstellung derselben wird 1 Theil Salpeter *) mit 8 Theilen Schwefel gemengt, mit etwas Werg geschichtet und in bleiernen Kammern auf Schalen verbrannt, indem man zugleich Wasserdämpfe und atmosphärische Luft hinzutreten läßt; die so erhaltene verdichtete Säure wird dann von dem größten Theile ihres Wassers durch Abdampfen concentrirt, welches anfänglich in bleiernen, später in Platinakesseln geschehen muß.

Eigenschaften. Die Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure sieht in der Regel etwas dunkel gefärbt aus, stößt wegen ihres Gehaltes an wasserleerer Schwefelsäure an der Luft weiße Dämpfe aus, eine Eigenschaft, die der großen Affinität der wasserleeren Schwefelsäure zu dem

*) Anstatt des Salpeters zur Erzeugung des Stickoxydgases kocht man auch den im Handel vorkommenden braunen Zuckersyrup mit gewöhnlicher Salpetersäure, wobei man zugleich als Rückstand in der Retorte eine Flüssigkeit erhält, die bei der Krystallisation Oxalsäure liefert, eine Säure, die zu vielen Zwecken angewendet wird und die die Kosten des Syrups, sowie auch die der Salpetersäure überträgt.

Wasser zuzuschreiben ist, liefert bei der Destillation die wasserleere Schwefelsäure, welche in Form weißer, dicker Dämpfe in die kühlgehaltene Vorlage übergehen, sich in derselben zu einem Haufwerk von kleinen farblosen, seideglänzenden, asbestähnlichen, zähen Krystallen verdichtet, welche mit dem Schwefel braune, grüne und blaue Verbindungen eingeht, durch kleine Quantitäten von Jod tief blau gefärbt wird, an der Luft dicke, weiße Nebel ausstößt, nach Bussy ein spec. Gew. von 1,97 besitzt und mit kleinen Mengen Wasser unter Feuererscheinung und Explosion die wasserhaltige Säure bildet. — Läßt man das rauchende Vitriolöl, welches ein Gemenge des ersten Hydrats mit 6 bis 8 Procent des zweiten Hydrats ist und in diesem Zustande ein spec. Gew. von 1,86 zeigt, unter 0° erkalten, so krystallisirt das erste Hydrat in wasserhellen, blättrigen Krystallen heraus. — Die englische Schwefelsäure dagegen sieht in der Regel wasserhell aus, ist wie die rauchende Schwefelsäure dickflüssig wie Öl, ist als zweites Hydrat anzusehen und besitzt ein spec. Gew. von 1,84 bis 1,85, enthält 18½ Procent Wasser, siedet bei 260° R., gefriert dagegen erst bei — 28° R. Werden 100 Theile dieses zweiten Hydrats vorsichtig mit 18½ Procent Wasser gemischt, so erhält man das dritte Hydrat ($\text{SO}^3 + 2 \text{HO}$), welches ein spec. Gew. von 1,78 besitzt; wird endlich das zweite Hydrat mit 37 Theilen Wasser gemischt, so erhält man das vierte Hydrat ($\text{SO}^3 + 3 \text{HO}$), welches ein spec. Gew. von 1,62 zeigt.

Die Schwefelsäure gehört zu den mächtigsten Säuren, sie übertrifft in der Regel an Verwandtschaft zu den salzfähigen Basen die aller übrigen Säuren, deshalb wird sie auch z. B. bei der Bereitung der Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. angewendet. Sie ist sehr ätzend, stark sauer, zerstört wegen ihrer ungemein großen Verwandtschaft zum Wasser alle organischen Körper, wobei sie verkohlt werden. Mit dem Wasser vermischt, erhitzt sie sich sehr stark, es ist deshalb bei dem Vermischen derselben, wie schon früher angedeutet wurde, die größte Vorsicht nöthig, und es darf dabei das Wasser nicht zur Schwefel-

säure, sondern umgekehrt, die Schwefelsäure zu dem Wasser in kleinen Quantitäten und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe gesetzt werden. — Sowohl die Nordhäuser als englische käufliche Schwefelsäure ist nicht rein, sondern enthält noch schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde, Selen; die englische schwefelsaures Bleioxyd, Salpetersäure, Salzsäure, Gyps und öfters noch Arsenik, weshalb sie zu pharmaceutisch - medicinischen Zwecken von jenen Verunreinigungen durch eine nochmalige Destillation befreit werden muß. Zu diesem Zweck werden etwa 2 Pfund Schwefelsäure in eine Retorte gegeben, an den Hals derselben fügt man eine trockne Vorlage, ohne jedoch dieselbe zu verkitten. Die Retorte wird in eine Sandkapelle gesetzt, und um den schnellen Temperaturwechsel zu verhindern, wodurch leicht ein Zerspringen der Retorte veranlaßt wird, wird dieselbe mit einer Blechhaube bedeckt; hierauf wird der Inhalt der Retorte mit Kohlenfeuer Anfangs gelinde, später stärker erhitzt. Bei dieser nochmaligen Destillation geht Anfangs, wenn man Nordhäuser Schwefelsäure in die Retorte gegeben hatte, wasserfreie Schwefelsäure in weißen Dämpfen über, die sich nach und nach zu einer weißen, krystallinischen, asbestartigen Masse verdichten; hatte man dagegen englische Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so erhält man ein wäsriges Destillat, welches schwefelige Säure, Salzsäure, öfters auch Salpetersäure enthält; um diesen Verunreinigungen daher vorzubeugen, wird die erste Vorlage weggenommen und durch Anlegung einer zweiten ersetzt, hierauf wird das Feuer verstärkt und so lange unterhalten, bis fast alle Säure übergegangen ist. Damit das Sieden und die Destillation schneller vor sich gehe, füge man zugleich in die zu reinigende Schwefelsäure in die Retorte Glassplitter oder besser Platindrath, welcher als Wärmeleiter zugleich das Sieden unterstützt (das Platin wird durch die Schwefelsäure nicht angegriffen, kann daher nach Beendigung der Destillation wieder herausgenommen

und immer von Neuem wieder benutzt werden) *). — Über den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure siehe Ure's Tabelle in Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. S. 20 u. 21.

Prüfung. Eine reine Schwefelsäure muß farb- und geruchlos seyn, das angegebene spec. Gew. besitzen und sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Ein Rückstand würde einen Gehalt von saurem schwefelsaurem Kali, von Thonerde oder Bleioxyd, anzeigen. Anstatt der gereinigten Schwefelsäure kommt nicht sehr selten eine mit Salpetersäure entfärbte Schwefelsäure vor; in diesem Falle entwickelt sich beim Erwärmen mit metallischem Kupfer Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet. Eine Verunreinigung mit Salzsäure erkennt man durch das Freiwerden von Chlorgas, wenn die fragliche Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd erwärmt wird. Entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser in der bis zur schwachsauren Reaction mit Kali neutralisirten Säure nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag, so enthielt die Schwefelsäure arsenige Säure, enthielt sie aber auch zugleich Blei, so erscheint der Niederschlag schwarzbraun. In diesem Falle wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Ätzammoniak digerirt und mit so viel Salzsäure vermischt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; erfolgt dadurch ein gelber Niederschlag, so enthielt die Schwefelsäure zugleich auch Arsenik. Erfolgt ferner auf Zusatz von Blutlaugensalz ein blauer Niederschlag, so enthielt sie Eisen, erscheint aber der Niederschlag rothbraun, so be-

*) Um eine arsenikhaltige Schwefelsäure zu pharmaceutischen Zwecken noch sicher anzuwenden, bemerkt C. A. Bartels (ph. Centralb. Nr. 6. S. 93., u. Vogét's Notiz. I. Bd. S. 144.), „nehme ich 5 Theile aq. destill., füge 1 Theil concentrirte Schwefelsäure hinzu und lasse das Gemisch in den Wintertagen 8 bis 12 Tage lang im geheizten Zimmer ruhig stehen (in den Sommertagen kann man es der Sonne aussetzen). Man gewahrt alsdann, daß sich die Arsensäure mit Eisenoxyd nebst Selen gelblichbraun präcipitirt, welche durch sorgfältiges Filtriren zu trennen ist.“

weist die Gegenwart von Titan. Vermischt man einen Theil der fraglichen Schwefelsäure mit Alkohol oder behandelt sie in der Wärme mit Salzsäure, worauf dann auf einen Zusatz von schwefeligsauren Ammoniak ein rother Niederschlag entsteht, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohre sich unter Verbreitung eines Rettiggeruchs verflüchtigt, so enthielt die Schwefelsäure Selen.

Anwendung. Sie gehört zu den heftigwirkendsten Säuren, als das beste Gegenmittel müssen wir der von Orfila empfohlenen gebrannten kohlensauren Magnesia den Vorzug geben, weil die kohlensaure Magnesia eine zu große Menge Luft im Magen entwickelt, wodurch die Gedärme übermäßig ausgedehnt und dadurch lästige Zufälle herbeiführt werden. Wegen ihrer zerstörenden Wirkung wird sie auch nur in ihrem mit 5 Theilen Wasser verdünnten Zustande als Spiritus vitrioli, acidum sulphuricum dilutum angewendet, wobei theils solche Mittel vermieden werden müssen, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen eingehen, als Baryt-, Kalk- und Bleisalze, theils solche Salze, die eine schwächere Säure als die Schwefelsäure enthalten. In der Pharmacie wird sie zur Darstellung vieler Säuren, sowie auch anderer Präparate, gebraucht, und in der Technik findet sie ebenfalls die mannichfaltigste Anwendung, namentlich gebraucht man das rauchende Nordhäuser Vitriolöl zur Auflösung des Indig's.

Zu den Basen besitzt sie eine beträchtliche Affinität; sie übertrifft in dieser Hinsicht fast alle übrigen Säuren und bildet mit denselben theils basische, theils neutrale und saure, schwefelsaure Salze, von denen die basischen unlöslich, die neutralen zum Theil, die sauren dagegen sämmtlich in Wasser löslich sind. Sämmtliche schwefelsaure Salze werden von Phosphorsäure, Boraxsäure in der Glühhitze zersetzt, ebenso scheidet die Oxalsäure den Kalk von der Schwefelsäure, sowie auch die Traubensäure das Kali. Die Verbindung der Metalloxyde mit Schwefelsäure werden gewöhnlich mit den Namen Vitriole bezeichnet. (Grüner Vitriol [schwefelsaures Eisenoxydul], blauer Vitriol [schwefelsaures Kupferoxyd], weißer Vitriol [schwefelsaures Zink-

oxyd]). In den Lösungen der schwefelsauren Salze erzeugen Blei- und Barytsalze weifse in Wasser und Salpetersäure unlösliche Niederschläge, deswegen gebraucht man jene auch zur Auffindung der Schwefelsäure. Werden sie mit Kohle, einem Körper, welcher der Schwefelsäure sowie auch der salzfähigen Grundlage in der Hitze den Sauerstoff entzieht, geglüht, so werden die meisten schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle verwandelt, z. B. Kohle mit Gyps geglüht giebt Schwefelcalcium, Kohle mit Schwerspath (schwefelsaurer Baryt) giebt Schwefelbaryum u. s. w.

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoffe.

1) Hydrothionsäure (Acidum hydrothionicum).

Chemische Formel HS = 17,12.

Synonyme und Geschichtliches. Schwefel-leberluft, hepatische Luft, Schwefelwasserstoffsäure. Wurde zuerst von Scheele 1772 als eine eigenthümliche Gasart erkannt und genauer untersucht, von Trommsdorf 1800 unter die Säuren aufgenommen und Hydrothionsäure genannt.

Vorkommen und Bildung. In den Schwefelwässern macht es den wirksamen Bestandtheil aus, ferner bedingt es den Geruch fauler Eier, entwickelt sich in Kloaken, bildet sich wenn Gypswasser durch einen Moorboden fließt (Entstehung der natürlichen Schwefelwässer) und wenn Schwefel und Wasserstoff im Entwicklungsmomente auftreten, wenn Schwefelmetalle mit wäsrigen Säuren in Wechselwirkung treten; gleichfalls entsteht sie bei der Berührung einiger electropositiven Schwefelmetalle mit Wasser, z. B. Schwefelkalium.

Bereitung. Man erhält das Schwefelwasserstoffgas, wenn man in einer Digerirflasche, ja jedes Glas läßt sich schon dazu anwenden, 1 Theil Schwefelcalcium oder Schwefeleisen, welches durch Glühen eines Gemenges von 2 Theilen gereinigtem Schwefel und 3 Theilen Eisenfeile

bereltet wird, in seinem pulverisirten Zustande mit 1 Theil Schwefelsäure *), die man vorher mit ihrem 5 bis 6fachen Gewicht Wasser verdünnt hatte, übergießt, die Öffnung des Glases mit einem gut schließenden Kork verschließt, in welchen man luftdicht eine solche Γ Gasleitungsröhre befestigt; das so entweichende Gas wird, da es vom kalten Wasser absorbirt wird, in, mit warmen Wasser gefüllten, Gläsern aufgefangen, deren Öffnungen unter Wasser mit gutschließendem Kork verschlossen werden. — Läßt man hierbei die ersten noch atmosphärische Luft enthaltenden Antheile von Gas entweichen, so kann man das Gas Jahre lang unzersetzt aufbewahren, enthält es aber zugleich noch einige Antheile atmosphärische Luft, so wird es von dem atmosphärischen Sauerstoff unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Bei diesem Prozesse wird, durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu den salzfähigen Basen, das Wasser disponirt, in seine Elementarbestandtheile zu zerfallen, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Eisen, bildet Eisenoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem andern Bestandtheile des Schwefeleisens, dem Schwefel, verbindet und gasförmig als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Wird die rückständige Flüssigkeit von dem noch ungelösten Rückstande durch Filtriren getrennt, erhitzt und zum Erkalten hingestellt, so erhält man als Nebenproduct reinen Eisenvitriol. War aber statt Schwefelsäure Salzsäure angewandt worden, so bildet sich Chloreisen, während der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Schwefel des Schwefeleisens Schwefelwasserstoff bildet.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas, kann

*) Anstatt der verdünnten Schwefelsäure kann auch Salzsäure angewendet werden. Die Gasentwicklung erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur und nur vielleicht zu Ende der Operation kann die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases durch etwas Wärme unterstützt werden.

weder den Verbrennungs- noch den Athmungsproceß unterhalten, schon in geringer Menge eingeathmet wirkt es deprimirend und lähmend auf das Nervenleben, und zersetzend entmischend auf das Blut, und schließt sich hinsichtlich seiner Wirkung an die narkotisirenden Giftpotenzen an. Wegen seiner ungemein schnellen, den Schwefelwasserstoff zersetzenden Wirkung ist das Chlorgas, sowie auch in seiner Auflösung als aqua chlorata als das geeignetste schnell wirkendste Gegenmittel zu empfehlen; es ist brennbar, besitzt einen Geruch, der sich am besten mit dem fauler Eier vergleichen läßt, röthet Lakmuspapier, besitzt ein spec. Gew. von 1,177, ist also schwerer als die atmosphärische Luft, kann durch starken Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden, wird von kaltem Wasser absorbirt und bildet mit demselben das officinelle

Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrothionica, aqua hydrosulphurata,

welches als eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser zu betrachten ist und zum pharmaceutischen und chemischen Gebrauch durch Hineinleiten des Schwefelwasserstoffgases in destillirtes, kaltes Wasser unter öfterm Umschütteln erhalten wird. Das Wasser ist dann als gesättigt zu betrachten, wenn die Gasblasen an der Oberfläche des Wassers unverändert entweichen; wegen seiner schädlichen Wirkung auf den thierischen Organismus, sowie auch wegen seiner Einwirkung auf die Metalle, wähle man einen luftigen Ort; wird in ℥iv dieses Wassers ʒj Weinsteinsäure aufgelöst, so erhält man das säuerliche Schwefelwasserstoffwasser (aqua hydrothionica acidula), welches früher unter dem Namen Liquor probatorius Hahnemanni in den Officinen, besonders zur Entdeckung des Bleis, aufbewahrt wurde. Nach der ursprünglichen Hahnemann'schen Vorschrift wurden Weinsteinsäure und Schwefelcalcium von jedem 2 Drachmen mit 16 Unzen Wasser geschüttelt, die Mischung

zum Klären hingestellt, die klare Flüssigkeit abgegossen und dieser noch eine halbe Unze Weinsteinssäure hinzugesetzt *).

Eigenschaften. Es besitzt die Eigenschaften des gasförmigen HS und muß, da es von dem atmosphärischen Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser zersetzt wird, in hermetisch verschlossenen, am besten in kleinen Gläsern vertheilt, aufbewahrt werden.

Anwendung, Leitet man das Schwefelwasserstoffgas über Bleioxyd (Blei und Sauerstoff), und befestigt an die Kugel, worin sich das Bleioxyd befindet, ein Glasrohr, so werden sich dem Beobachter folgende Erscheinungen darbieten: das Bleioxyd wird bei der gewöhnlichen Temperatur schwarz werden, indem sich der Schwefel mit dem Blei verbindet, der Wasserstoff dagegen verbindet sich mit dem Sauerstoff des Bleioxyds und bildet Wasser; wird dann die Kugel, worin sich das gebildete Schwefelblei befindet, gelinde erwärmt, so wird das gebildete Wasser sich in der an der Kugel befindlichen Glasröhre verdichten; analog verhält es sich auch gegen die meisten übrigen Metalloxyde und fällt deshalb die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle, welche sich meistens durch eine eigenthümliche Farbe auszeichnen, deshalb ist sowohl das Schwefelwasserstoffgas als auch das Schwefelwasserstoffwasser zu den empfindlichsten für den Pharmaceuten und Chemiker, sowie auch für den Gerichtsarzt unentbehrlichsten Reagentien sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Untersuchungen der (schweren - oder) Erzmetalle zu rechnen. — In den Lösungen der Eisenoxydsalze, sowie der der chromsauren Salze bewirkt das Schwefelwasserstoffwasser nur eine Desoxydation, wodurch das Eisenoxyd in Oxydul, und die Chromsäure in Chromoxydul verwandelt, wäh-

*) Da aber das Schwefelcalcium in der Regel etwas schwefelichtsauren Kalk enthält, so wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Ausscheidung von Schwefel sehr leicht zersetzt, und es ist deshalb zur Auffindung des Bleis, sowie auch anderer Metalle, diesem stets das Schwefelwasserstoffwasser vorzuziehen.

rend die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel milchig wird. Analog verhalten sich Chlor, Brom, Jod und schwefelige Säure. Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu den Metallen variirt, d. h. mehrere werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle gefällt, sondern meistens nur in im Wasser lösliche Schwefelmetalle verwandelt, dahin gehören die Metalle der Alkalien, die Erdalkalimetalle und die Erdmetalle. Andere Metalle dagegen werden aus ihren Lösungen mit freier Säure gefällt, dahin gehören folgende: Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Osmium, Platin, Iridium, Gold, Tellur, Antimon, Molybdaen, Wolfram und Arsenik. Zu den fällbaren Metallen aus ihren Auflösungen ohne freie Säure gehören folgende: Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Osmium, Platin, Iridium, Gold, Tellur, Antimon, Molybdaen und Wolfram, von denen auch mehrere aus ihrer sauren Auflösung gefällt werden. Zu den fällbaren Metallen aus ihren Auflösungen mit freien Alkalien gehören folgende: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium und Osmium. Deshalb muß bei der Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoffwasser auf den Zustand der Flüssigkeit Rücksicht genommen werden. Die Farbe der Schwefelmetalle ist, wie schon oben gesagt wurde, verschieden, es können daher auch schon die meisten Metalle durch ihre verschiedene Färbung erkannt werden.

Gelbroth bis bräunlichroth wird das Antimon gefällt. Ebenso auch das Quecksilber aus Quecksilberoxydsalzen und Einfach-Chlorquecksilber, und das Blei aus Anderthalb-Chlorblei bei einem gewissen Verhältnisse der Quecksilbersalze und des Bleisalzes zum Schwefelwasserstoff *).

*) Wackenroder's Anleitung zur Qualität chemischer Analysen. I. Th. Jena 1836. S. 144.

Citrongelb werden folgende gefällt: Arsenik und Kadmium.

Blafs gelb wird das Zinnoxid aus seiner Auflösung gefällt.

Bräunlich gelb wird das Osmium gefällt und unter gewissen Verhältnissen auch das Wolfram.

Weifs werden folgende gefällt: Zink und Mangan, sowie auch die Quecksilberoxydsalze, wenn geringe Quantitäten Schwefelwasserstoffwasser angewandt werden, so dafs also die Quecksilberoxydsalze vorwaltend bleiben.

Alle übrigen Metalle werden schwarz gefällt, die durch andere geeignete Reagentien dann zu unterscheiden sind.

In der Medicin wird die Lösung des Schwefelwasserstoffgases innerlich, sowie auch äufserlich zum Baden angewendet. Die Schwefelwässer enthalten aufser dem hauptsächlich wirkenden Bestandtheil, Schwefelwasserstoffgas, noch Kohlensäure und verschiedene Salze und können nach Döbereiner's Vorschrift (dessen Anleitung zur Darstellung und Anwendung der Bäder und Heilwässer, Jena 1816.) künstlich dargestellt werden, und zwar zum Trinken auf folgende Weise, dafs man 3 Pfund künstliches kohlen-saures Wasser mit 6 bis 8 Gran Schwefelcalcium oder 3 Pfund Selterswasser mit 6 bis 8 Gran Schwefelnatrium vermischt, und zum Baden durch Zusammenmischen von 200 bis 250 Maafs Wasser mit 4 bis 8 Loth Schwefelcalcium, eben soviel gepulverter Kreide und 6 bis 12 Loth englischer Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt wurde. Eine andere Vorschrift zur Bereitung eines künstlichen Schwefelbades von Montain zu Lyon, siehe in Linde's Berl. Jahrb. d. Pharm. 1832. S. 380 — 385. Wird eine Lösung von 5fach Schwefelkalium nach und nach tropfenweise unter stetem Umrühren in verdünnte Salzsäure gegossen, so dafs die Salzsäure vorherrschend bleibt, so bildet sich Chlorkalcium, während eine ölige Flüssigkeit

2) Wasserstoffschwefel HS^5 ,

welche auch hydrothionige Säure genannt wird, eine Ver-

bindung, die von Scheele entdeckt wurde, zu Boden sinkt, und durch einen Stechheber von der obersten Flüssigkeit gesondert werden kann. — Der Wasserstoffschwefel bildet eine ölartige, durchsichtige, gelbe, in's Grünliche spielende Flüssigkeit, bleicht Lakmuspapier, besitzt einen widerlich brennenden Schwefelgeschmack und den Geruch nach faulen Eiern; in der Wärme, sowie durch Berührung anderer fester Körper und an der Luft wird derselbe zersetzt. Mit den Alkalien bildet er die officinellen Schwefellebern.

Auch mit dem Chlor, Brom und Jod geht der Schwefel Verbindungen ein, von denen besonders die Verbindung des Jods mit dem Schwefel, welche durch gelindes Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 8 Theilen Jod und 1 Theil Schwefel bereitet wird (ein Glaskölbchen kann dazu angewendet werden), von Biett (Magazin f. Phar. Bd. 21. S. 82.) als ein vorzügliches Mittel gegen hartnäckige Hautausschläge, Lepra u. s. w. empfohlen worden ist.

9) Phosphor (Phosphorus).

Chemisches Zeichen P. = 15,72.

Synonyme. Brandt'scher oder Kunkel'scher Phosphor *) (Lichtträger).

Gesichtliches. Derselbe wurde im Jahre 1669 von Brandt, einem verunglückten Kaufmanne zu Hamburg, entdeckt, der ihn bei seinen alchymistischen Untersuchungen aus dem menschlichen Harne darstellte, später, 1674, mit den Untersuchungen Brandt's unbekannt, wurde er auch von Kunkel dargestellt, und fast gleichzeitig in England von Boyle. Diese Verfahrungsarten wurden später von Marggraff, Scheele und Gahn verbessert, und sie zeigten, dafs der Phosphor aus der Phosphor-

*) In frühern Zeiten gab man einem jedem Körper dem Namen Phosphor, welcher fähig war, leuchtend zu werden, ohne dafs er erhitzt wurde. Sein Name Phosphor ist von den griechischen Wörtern $\phi\acute{o}\varsigma$ (Licht) und $\phi\acute{\epsilon}\rho\omega$ (ich trage) gebildet.

säure, einem Bestandtheil der thierischen Knochen, dargestellt werden könne.

Vorkommen. Derselbe kommt nie frei, sondern stets gebunden vor, oxydirt als Phosphorsäure sowohl im Mineral-, als auch Thier- und Pflanzenreiche, und zwar im Mineralreiche in Kalk gebunden als Apatit (Spargelstein) u. s. w., im Thierreiche an Kalk in den Knochen und im Pflanzenreiche an Talkerde gebunden, besonders vorwaltend in den Pflanzen der Familie der Gramineen.

Bereitung. Der Phosphor wird nur in chemischen Fabriken bereitet, und zwar aus der sauren phosphorsäuren noch Kalk enthaltenden Phosphorsäure, welche durch Schwefelsäure aus den gebrannten Knochen dargestellt wird. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bis zur Syrupsconsistenz verdampft, hierauf wird derselben allmählig so viel Kohle hinzugesetzt, bis das Gewicht derselben $\frac{1}{4}$ der angewandten Phosphorsäure beträgt; diese Mischung wird dann geglüht und in eine irdene Retorte gegeben, deren Hals in eine Vorlage mündet, in welcher sich Wasser befindet, der Hals der Retorte muß jedoch ungefähr 1 Zoll tief unter dem Wasserspiegel des Wassers in die Vorlage zu stehen kommen, damit die entweichenden Phosphordämpfe im Augenblicke ihres Freiwerdens condensirt werden und damit den hier zugleich nebst dem Phosphor gebildeten, freiwerdenden Gasarten, als Kohlensäure- und Kohlenoxydgas ein Ausweg aus der Vorlage gestattet ist, so befestigt man durch den Tubus derselben eine solche  Gasleitungsröhre, deren Schenkel a b in ein Glas mit Wasser mündet. Der Inhalt der Retorte wird dann so lange dem Glühen ausgesetzt, als sich noch Gasblasen zeigen. Der so von dem Wasser verdichtete und unter dem Wasser befindliche Phosphor, wird dann noch feucht vorsichtig zerkleinert, in zum Theil mit Wasser gefüllte Glasröhren gebracht, welche unten durch Korke verschlossen sind und in kochendes Wasser gestellt; ist dann der Phosphor in den Röhren flüssig geworden, so werden die oben aufschwimmenden Unreinigkeiten weggenommen und zum

Abkühlen in kaltes Wasser gestellt, worauf dann der Phosphor ausgestoßen werden kann, und so erhält man ihn in Stengeln, wie er im Handel vorkommt. Wird Phosphorsäure (Phosphor und Sauerstoff) mit Kohle in der Glühhitze behandelt, so wirkt die Kohle auf die Phosphorsäure entsauerstoffend, bildet mit demselben (dem Sauerstoffe) theils Kohlensäure-, theils Kohlenoxydgas, der Phosphor wird dadurch isolirt, tritt dampfförmig auf, und indem diese gasförmigen Producte in das in der Retorte befindliche Wasser gelangen, wird der Phosphor condensirt, das Kohlensäure- und Kohlenoxydgas dagegen entweichen durch die in dem Tubus angebrachte Glasröhre. Öfters entsteht außer den bereits angeführten gasförmigen Producten noch Phosphorwasserstoffgas, eine Gasart, die sich an der Luft entzündet und häufig zu gefährlichen Explosionen Veranlassung giebt. Es ist deshalb bei der Bereitung die größte Vorsicht nöthig. Auch muß derselbe, da sich der Phosphor schon bei der gewöhnlichen Temperatur entzündet, stets unter reinem Wasser in, vor dem Lichte geschützten Räumen aufbewahrt werden. Nach Wöhler kann der Phosphor auch durch Destillation eines innigen Gemenges von Beinschwarz, Kieselerde (Sand) und etwas Kohlenpulver dargestellt werden.

Reinigung des Phosphors. Die gewöhnliche Weise, den Phosphor von seinen mineralischen, beigemengten Unreinigkeiten zu befreien, besteht in einem mehrmaligen Umschmelzen unter Wasser, in einer nochmaligen Destillation, oder dafs er in seinem geschmolzenen Zustande unter Wasser durch Genseneder gedrückt wird. Enthält indess der Phosphor Arsenik, so wird er durch diese Verfahrensarten von demselben nicht befreit. Diefs gelingt, wie ich mich durch mehrmalige angestellte Untersuchungen überzeugt habe, wenn derselbe in salpetersäurehaltigem Wasser (auf 5 Theile destillirtes Wasser 1 Theil Salpetersäure) in einer Porcellanschale in einem Wasserbade gelinde $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Schmelzen unterhalten wird, wobei derselbe unter stetem, aber vorsichtigem Umrühren mit einem Glasstabe in Bewegung erhalten wird,

so daß das salpetersäurehaltige Wasser mit allen Theilen des geschmolzenen Phosphors in Berührung kommt, wobei die Temperatur von $+ 45 - 50^{\circ}$ R. nicht zu überschreiten ist. Das salpetersäurehaltige Wasser wird abgegossen, der Phosphor wiederholt mit kaltem Wasser übergossen, und zwar so lange, bis das Abwaschwasser Lakmuspapier nicht mehr röthet. Der auf diese Weise erhaltene Phosphor ist dann als rein anzusehen.

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande erscheint er bei gewöhnlicher Temperatur fest, hellgelb, biegsam, zähe, halbdurchscheinend. Aus seiner Lösung in Äther, Steinöl, besonders aus seiner Verbindung mit Schwefel, krystallisirt er in regelmäßigen Octaedern und Rautendodecaedern, wird bei einer Temperatur von 36° R. flüssig, siedet bei 240° R., verwandelt sich in Gas und kann daher bei dieser Temperatur überdestillirt werden. Sein spec. Gew. beträgt 1,77. Schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stößt der Phosphor weiße Nebel aus, die einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch verbreiten und im Dunkeln leuchten. Diese Eigenschaft beruht auf einer langsamen Verbrennung (d. h. die Neigung des Phosphors sich mit dem atmosphärischen Sauerstoffe zu verbinden), deshalb muß er auch stets unter Wasser aufbewahrt werden. Ist der Phosphor längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so wird er braunroth gefärbt, und wird er längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, so überzieht er sich mit einer weißen Kruste, welche nach Pelouze als ein Hydrat des Phosphors angesehen wird, nach H. Rose dagegen als feinertheilter Phosphor zu betrachten ist. Wird er unter warmem Wasser geschmolzen und, nachdem der Phosphor flüssig geworden, so lange geschüttelt, bis das Wasser kalt geworden ist, so erhält man den Phosphor in höchst feinertheiltem Zustande. In Wasser ist er unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Die Lösung des Äthers in Phosphor bildet den officinellen Phosphoräther, welcher durch Übergießen des feinertheilten Phosphors mit Äther unter öfterm Bewegen der Flüssig-

keit erhalten wird. In einer Unze gephosphorten Athers sind ungefähr 2 Gran aufgelöst. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit darf er nie auf zu lange Zeit vorrätzig gehalten werden und muß in kleinen Drachmengläsern aufbewahrt werden. Seine Güte beurtheilt man, daß man etwas auf ein Stück Zucker gießt, wodurch der Zucker im Dunkeln leuchten muß; findet dieses nicht statt, so ist anzunehmen, daß der Phosphor schon oxydirt ist. Das *Lini-mentum phosphoratum* erhält man nach der Ph. Bor. durch Behandeln von 12 Gran Phosphor mit einer Unze Mandelöl, in gelinder Wärme und Abgießen von dem etwa noch ungelösten Phosphor. Der Phosphor wirkt giftig, als Gegenmittel wendet man *Magnesia usta* in Wasser suspendirt an.

Prüfung. Er muß die oben angezeigten Eigenschaften besitzen; wird er mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser kein gelber Niederschlag erfolgen; ebenso darf auf Zusatz von Chlorbaryum kein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entstehen; im erstern Falle würde er Arsenik, im letztern dagegen Schwefel enthalten. Über den Arsenikgehalt des Phosphors vergl. auch Buchner's Repertor. 2. Reihe Nr. 19., oder Vogé's Notizen 1. B. S. 83 u. 84.

Anwendung. In der Medicin wird er in kleinen Gaben innerlich und äußerlich angewendet, in der Pharmacie zur Darstellung der reinen Phosphorsäure, sowie auch in der Technik zur Bereitung der Phosphorfeuerzeuge.

Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoffe.

Schon das Leuchten des Phosphors im Dunkeln, welches, wie ich schon erwähnt habe, in einer langsamen Verbrennung, Oxydation, beruht, zeigt hinlänglich, daß der Phosphor eine beträchtliche Affinität zu dem Sauerstoffe zeigt. Bis jetzt kennt man 4 Oxydationsstufen des Phosphors: das rothe Phosphoroxyd, die unter-

phosphorige-, die phosphorige- und die Phosphorsäure. Von Einigen wird noch die Unterphosphorsäure, welche nur als ein Gemisch von phosphoriger- und Phosphorsäure anzusehen, als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Phosphors angesehen. Von diesen genannten Oxydationsstufen ist indess nur die Phosphorsäure als ein Gegenstand der pharmaceutischen Praxis anzusehen.

1) Phosphoroxyd nach Pelouze $P^3 O$.

Wird nach Böttger (Annal. d. Pharmac. XXIX. S. 82—84.) rein dargestellt, wenn das durch Verbrennen des Phosphors unter Wasser (welches geschieht, indem man in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor Sauerstoffgas hineinleitet) erhaltene noch überschüssige phosphorhaltige Phosphoroxyd mit Schwefelalkohol und Alkohol zu gleichen Vol. übergießt, schüttelt und einige Zeit stehen läßt, die Flüssigkeit, welche den überschüssigen Phosphor enthält, abgießt, das Verfahren mehrere Male wiederholt und das rückständige Oxyd an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Es bildet geruch- und geschmacklose, zinnberrothe Flocken. Über die Verbrennung des Phosphors mit Sauerstoff vgl. Le Verrier, *Linde's Berl. Jahrb. Jahrg. 1838. S. 321 u. s. f.* Nach Mulder (Journ. f. pr. Chem. Bd. 13. Heft 6.) soll die weiße Kruste des Phosphors eine Verbindung von Phosphorwasserstoff und Phosphoroxyd seyn. (?)

2) Unterphosphorige Säure (Acidum hyperphosphorosum) $P^2 O$.

Diese Verbindung wurde von Dulong entdeckt und von H. Rose untersucht. Sie entsteht bei der Zerlegung der Phosphoralkalien mit Wasser, und wird nach Rose im wäßrigen Zustande durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryts mit Schwefelsäure, Digeriren des Filtrats mit Bleioxyd, Wegschaffen des überschüssigen Bleioxyds mit Schwefelwasserstoffgas, Filtriren und Verdampfen erhalten. Sie bildet eine syrupsdicke Flüssigkeit

von beissend scharfem Geschmack, wird beim Erhitzen unter Entwicklung und Hinterlassung von Phosphorsäure zerlegt, und bildet mit den salzfähigen Basen in Wasser leicht lösliche, zerfließliche Salze.

3) Phosphorige Säure (Acidum phosphorosum) $P^2 O^3$.

Wurde von Dulong untersucht, und entsteht bei der Behandlung des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure, beim Zerlegen des Chlorphosphors mit Wasser, beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. Sie bildet im wasserleeren Zustande ein weisses, flüchtiges, voluminöses Pulver, und mit den Basen die phosphorigsauren Salze.

4) Phosphorsäure (Acidum phosphoricum) $P^2 O^5$,
oder $P = 15,72 + O^5 = 40$ (PO^5 55,72).

Geschichtliches. Sie wurde 1712 von Homberg durch Verbrennen des Phosphors dargestellt, obwohl es nicht unwahrscheinlich zu seyn scheint, daß sie früher schon Boyle kannte; von Margraf wurde sie 1740 aus dem Urinsalze dargestellt, 1769 lehrte sie Scheele aus der Knochenerde darstellen und Lavoisier verdanken wir zuerst die Kenntniß ihrer Zusammensetzung.

Vorkommen. In der Natur kommt sie nie rein, sondern gebunden an salzfähige Basen vor, und zwar verbreitet in allen 3 Naturreichen (vergl. S. 367).

Bereitung. Sie kann 1) entweder durch Oxydation des reinen Phosphors oder 2) aus ihrer Verbindung mit Kalk (Knochenerde) durch Schwefelsäure dargestellt werden.

Durch Oxydation wird sie erhalten, indem man Phosphor in offene Glasröhren giebt, welche in einen Trichter gelegt werden, der auf einer Schale ruht, hierauf wird das Ganze mit einer tubulirten Glasglocke bedeckt, in welche man oben etwa, $\frac{1}{3}$ Zoll weite an beiden Enden offene Glasröhre einkittet, damit dem Phosphor fortan neue Antheile von atmosphärischem Sauerstoff zugeführt werden; da-

durch erhält man die *Untersphosphorsäure* (?), welche Wasser anzieht und so in die untergesetzte Schale abfließt. Dieser so erhaltenen Säure wird dann so lange unter Erhitzen Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr erzeugen. Bei diesem Proceß oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, es bildet sich Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche durch den Zusatz von Salpetersäure in vollkommene Phosphorsäure umgewandelt wird. Nach Geiseler (Archiv der Pharmac. XIX. S. 313—320.) wird sie durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure und zwar, wie ich mich überzeugt habe, rein erhalten, wenn 1 $\frac{3}{8}$ Phosphor unter 4 $\frac{3}{8}$ Wasser, die mit einer halben Unze Salpetersäure vermischt sind, geschmolzen, das Ganze umgerührt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgegossen wird. Dieses Verfahren wird noch mehrere Male wiederholt, der so behandelte Phosphor wird dann in einem Kolben mit 12 Unzen reiner Salpetersäure von 1,205 spec. Gew. übergossen, der Kolben mit einem tubulirten Helm versehen, eine Vorlage unverkittet angelegt und das Gemenge im Kolben anfänglich schwach, dann allmählig stärker und zwar so lange erhitzt, bis der Phosphor aufgelöst ist. Ist die Auflösung noch nicht erfolgt, wenn etwa noch 8 $\frac{3}{8}$ Flüssigkeit im Kolben sind, dann wird das Überdestillirte aus der Vorlage (die übergegangene Salpetersäure) durch den Tubulus des Helms in den Kolben zurückgegossen und so lange erwärmt, bis der Phosphor aufgelöst ist *). Nach erfolgter Auflösung des Phosphors wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale gegossen, bis zum Sieden erhitzt, und so lange nach und nach Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich auf einen neuen Zusatz keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr bilden. Hierauf wird sie dann so lange

*) Gut ist es, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, damit man durch die in diesem Falle sich in zu großer Menge bildenden rothen Dämpfe nicht verhindert werde, den Inhalt des Kolbens zu beachten.

erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe Lakmuspapier nicht mehr röthen (bis also die Salpetersäure verjagt ist) und die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat. Dann wird sie mit soviel aq. destill. verdünnt, daß das Gesamtgewicht der ganzen Flüssigkeit 16 \bar{z} beträgt; sodann läßt man eine Zeit lang einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgehen, das Gefäß wird bedeckt und an einem mäßig warmen Ort einige Zeit stehen gelassen, von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt, durch Erwärmen von dem Schwefelwasserstoffgase befreit und so viel Wasser hinzugesetzt, bis das Gewicht der ganzen Säure 13 Unzen beträgt. Die so dargestellte Säure besitzt ein spec. Gew. von 1,130—1,135 und ist durchaus frei von allen Verunreinigungen *). Bei diesem Proceß wird der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verwandelt, wobei rothe Dämpfe von salpetriger Säure entstehen. Besonders zu Anfang bildet sich erst phosphorige Säure, erst später, bei einem gewissen Concentrationsgrad der Flüssigkeit, wird die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt, daher das plötzliche Auftreten der salpetrigen Säure, was namentlich zu Ende der Operation wahrzunehmen ist. Über das Verhalten des Phosphors zu Salpetersäure vergl. Buchner j., Buchner's Repert. XV. S. 215—223., und Schönbein, Erdm. Journal f. pr. Ch, XVI, S. 121—125.

Aus den weißgebrannten Knochen (Knochenasche genannt, bestehend aus phosphorsaurem Kalk, etwas kohlen-saurem Kalk mit einem Gehalt von phosphorsaurer Bittererde und Spuren von Fluorcalcium) wird sie erhalten, wenn 20 Theile in ein großes Gefäß gebracht, mit 60 bis 80 Theilen Wasser angerührt und 18 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. unter Umrühren zugesetzt werden; nachdem man die Masse ungefähr $\frac{1}{2}$ —1 Tag lang stehen gelassen hatte, wird die Masse mit noch mehr Wasser verdünnt, wiederum eine Zeit stehen gelassen, und damit die

*) Dieses Verfahren eignet sich besonders für pharmaceutische Laboratorien.

Zerlegung der Knochenasche durch die Schwefelsäure vollkommener geschieht, wird die ganze Masse eine Zeit lang gekocht oder 1 Tag lang der Digestionswärme ausgesetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem gebildeten Gypse abgessen, der Rückstand wiederholt mit Wasser behandelt, ausgepresst und die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdampft, wobei tropfenweise Schwefelsäure hinzugesetzt wird, und zwar so lange, bis in einer abfiltrirten Probe keine weiße Trübung erfolgt. Dann wird die Masse mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt und 1 Tag ruhig stehen gelassen, damit sich der Gyps absetzen kann, diese geklärte Flüssigkeit wird dann von dem ausgeschiedenen Gypse abgessen, und endlich, um die letzten Antheile von Gyps und die noch aufgelöste Bittererde (Talkerde) zu entfernen, wird die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdampft, mit Alkohol vermischt und 1 Tag ruhig stehen gelassen; durch diese Behandlung löst sich die reine Phosphorsäure in dem Alkohol, der Gyps und die Talkerde dagegen bleiben als unlösliche Substanzen zurück, welche durch Filtriren von der Phosphorsäure getrennt werden. Der Alkohol wird dann abdestillirt, die rückständige Säure wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, um den Arsenik als Schwefelarsenik abzuschneiden; die Flüssigkeit wird hierauf wiederum filtrirt, und bis zur Syrupconsistenz in einem silbernen Tiegel geschmolzen und auf ein kaltes Blech gegossen; die so dargestellte Säure wird dann in hermetisch verschlossenen Gefäßen mit der Aufschrift: *Acidum phosphoricum glaciale* aufbewahrt. Bei der Berührung der phosphorsauren Talkerde mit Schwefelsäure wird Gyps gebildet, welcher sich abscheidet, während die Phosphorsäure in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wasserfrei erhält man die Phosphorsäure, wenn Phosphor über Quecksilber in Sauerstoffgas verbrannt wird. Ein anderes Verfahren von *Marchand* siehe *Journ. f. pr. Chem.* XVI. S. 373 u. 374., oder *ph. Centralbl.* Jahrg. 1839. S. 225 u. 226.

Eigenschaften. Mit dem Wasser bildet die Phos-

phorsäure 3 Hydrate, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften von einander wesentlich unterscheiden. Die gewöhnliche Phosphorsäure enthält 3 M.G. Wasser und wird in durchsichtigen, zerfließlichen Krystallen erhalten, wenn concentrirte Phosphorsäure der Kälte ausgesetzt wird. Wird dieses Hydrat bis auf 170° R. erhitzt, so wird es unter Verlust von $\frac{1}{3}$ Wasser in Pyrophosphorsäure verwandelt; in diesem Zustande enthält sie nur noch 2 M.G. Wasser und erzeugt in den Lösungen der Silbersalze einen weissen Niederschlag; wird sie endlich bis zum Rothglühen erhitzt, so erhält man die dritte Modification der Phosphorsäure, welche von Graham Metaphosphorsäure genannt wird, und sich von der Pyrophosphorsäure dadurch unterscheidet, daß sie in den Lösungen der Silbersalze einen weissen, klebrig werdenden Niederschlag, in den von Chlorbaryum einen opalweissen, flockigen Niederschlag erzeugt und das Eiweiß coagulirt. Übrigens erscheint die wasserfreie Phosphorsäure in weissen Flocken, die wasserhaltige als ein durchsichtiges, farbloses Glas, welches das Wasser leicht anzieht, einen rein sauren Geschmack hat, Lakmuspapier röthet und noch unter der Weisglühhitze verflüchtigt wird. Die concentrirte Lösung von Syrupsconsistenz besitzt ein spec. Gew. von 2, läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen und ist in Alkohol löslich. — Aus Obigem also geht hervor, daß die Phosphorsäure bei gleicher Zusammensetzung dennoch unter verschiedenen Zuständen existiren kann; solche Körper, die bei gleicher Zusammensetzung dennoch verschiedene Eigenschaften haben, nennt man, von ἴσος, gleich, und μέρος, Theil, isomerische Körper.

Prüfung. Die officinelle, wasserhaltige reine Säure muß ein spec. Gew. von 1,255 — 1,135 besitzen, durch Alkohol nicht getrübt werden, sonst enthielt sie phosphorsauren Kalk oder Talkerde; wird sie mit Kupferfeile erhitzt, so dürfen sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure bilden, sonst enthielt sie Salpetersäure; sie muß geruchlos seyn, beim Schütteln mit rothem Quecksilberoxyde darf sich kein weisses Salz und nach einiger Zeit

kein metallisches Quecksilber ablagern, sonst enthielt sie phosphorige Säure. In diesem Falle muß sie durch einen Zusatz von Salpetersäure unter Erhitzen in vollkommene Phosphorsäure umgewandelt werden; durch salpetersauren Baryt darf kein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gebildet werden. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung hervorbringen; entsteht ein gelber Niederschlag, so enthielt sie Arsenik, erscheint der Niederschlag schwarz, so enthält sie anderweitige metallische Verunreinigungen, als Kupfer, Blei, Gold u. s. w.

Anwendung. Die Säure wird sowohl innerlich als auch äußerlich angewandt, wobei die gleichzeitige Anwendung von Kalk-, Quecksilber- und Bleisalzen vermieden werden muß.

Mit den Basen bildet die Phosphorsäure Salze, und zwar enthalten sie 3 M.G. Basis, von denen die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden 3 M.G. fixer Basis enthalten, wogegen die Verbindung der Phosphorsäure mit den Alkalien entweder 3 M.G. oder 2 M.G. Alkali und 1 M.G. Wasser enthalten; es kann demnächst auch in diesen Salzen das Wasser das 3. M.G. Alkali vertreten. Alle phosphorsauren Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, fällen die Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit Säuren, und werden die Salze mit 2 M.G. fixer Basis geglüht, so werden sie in pyrophosphorsaure und metaphosphorsaure Salze umgewandelt, eine Veränderung, die bei den, die 3 M.G. fixer Basis enthalten nicht stattfindet. — Die Pyro-, sowie Metaphosphorsäure bilden mit den salzfähigen ebenfalls Salze. Die pyrophosphorsauren Salze enthalten nur 2 M.G. fixer Basis, die sauren dagegen 1 M.G. fixer Basis und 1 M.G. Wasser, welches die Stelle des 2ten M.G. fixer Basis übernimmt, indefs durch Kochen mit starken Säuren werden die pyrophosphorsauren Salze wieder in gewöhnliche phosphorsaure Salze verwandelt. Die metaphosphorsauren Salze enthalten nur 1 M.G. fixer Basis, und werden sie mit Alkalien geschmolzen oder geglüht, so werden je nach der Menge

derselben entweder pyrophosphorsaure oder phosphorsaure Salze gebildet.

Mit dem Wasserstoffe bildet der Phosphor theils gasförmige, das nicht selbst entzündliche und das selbst entzündliche Gas, theils feste Producte. Das nicht von selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas entsteht am Reinsten nach H. Rose beim Erhitzen der wasserhaltenden phosphorigen und unterphosphorigen Säure. Es ist ein farbloses Gas, hat einen widerlichen Geruch nach faulen Eiern, besitzt ein spec. Gew. von 1,1846, eingeathmet wirkt es tödtlich. Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man, wenn Phosphor mit Ätzkalilauge oder Kalkhydrat in einer kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasretorte erhitzt wird. Dieses Gas ist farblos, hinsichtlich seiner Wirkung auf die Geruchsorgane verhält es sich mit den erstern analog, besitzt nach Dumas ein spec. Gew. von 1,761 und entzündet sich an der Luft, wobei es einen weißen Rauch von Phosphorsäure bildet. Die Irrlichter sollen ebenfalls Phosphorwasserstoffgas seyn. (?) — Der feste Phosphorwasserstoff entsteht beim Auflösen von Phosphorkalium in Wasser und stellt ein gelbes oder gelbweißes Pulver dar. Indefs keine von diesen genannten Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoffe ist officinell. Über Phosphorwasserstoff und seine Verbindung mit Jodwasserstoff vergl. H. Rose, Poggend. Annal. XLVII. S. 633 — 639.

Ebenso verbindet sich der Phosphor mit dem Stickstoffe, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, und mit den Metallen verbindet er sich selbst unter Wasser mit Feuerentwicklung. Die Phosphormetalle sind fest, meistens spröde, und besonders die Verbindung des Phosphors mit den Alkalimetallen werden von dem Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt, eine Eigenschaft, wodurch sie von den Schwefelmetallen unterschieden werden können.

10) Kohlenstoff (Carbonium).

Chemisches Zeichen C = 6,1.

Synonyme. Kohle, Carbo.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff als Thier- und Pflanzenkohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, indess in seinem reinen Zustande als Diamant wurde er erst von Lavoisier erkannt.

Vorkommen. Rein findet sich der Kohlenstoff als Diamant in den verschiedensten Farbennüancen, krystallisirt in regelmäßigen Octaedern, in Verbindung mit Eisen, Wasserstoff, Stickstoff u. a. K., als Graphit, Anthracit, Steinkohle, in Verbindung mit Sauerstoff als Kohlensäure, mit Wasserstoff als Steinöl, Sumpfluft u. s. w. Ferner macht er einen bildenden Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

*Officinelle Kohlenarten.***Graphit (Graphites), Plumbago, Reifsblei.**

Derselbe findet sich im Urgebirge, namentlich im Granit, Glimmer- und Thonschiefer in einzelnen Lagern, und zuweilen im Urkalk eingesprengt. Am Reinsten ist er bis jetzt in England, bei Borrowdale in Cumberland, gewonnen worden. Er kommt theils derb, theils krystallisirt in 6seitigen Tafeln vor, besitzt eine eisengraue Farbe, ist stark glänzend, schmutzt ab, giebt einen bleigrauen Strich, fühlt sich fettig an, ist geruch- und geschmacklos, sein spec. Gew. beträgt 2,2, und besteht nach *Prinsep* *) in 100 Theilen aus 53,4 Kohle, 7,9 Eisen und 36,0 Kalk und Talkerde, wogegen der von *Baneros* in Brasilien so rein seyn soll, dafs er beim Verbrennen kaum eine Spur von Asche hinterläfst. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird der käufliche gereinigt, und dieses geschieht nach der *pr. Ph.*, indem 1 Pfund käuflicher Graphit

*) Vergl. *Edinb. n. phil. J.* XII. 1832. S. 346 ff. *Gloker*, *mineralog. Jahreshfte* H. 3. 1833., u. *pharmac. Centralb. Jahrg.* 1835. S. 222.

1 Stunde hindurch mit Wasser gekocht wird; dieses Wasser wird hierauf abgegossen, mit Salpeter- und Salzsäure, von jeder 2 Unzen, die vorher mit 8 Unzen Wasser verdünnt worden waren, übergossen, 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abgegossen, wiederholt mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und als *Graphites depuratus* aufbewahrt.

Prüfung. Enthält er Wasserblei, so giebt er auf Porcellan gerieben einen graugrünen Strich, wird der gereinigte mit Wasser angerieben, so darf Lakmuspapier nicht von demselben geröthet werden, sonst war er nicht gehörig ausgewaschen. Wird er mit verdünnter Salpetersäure digerirt, so darf die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas keine Veränderung erleiden, sonst würde das auf einen Gehalt von metallischen Verunreinigungen, als Kupfer, Blei u. s. w. hinweisen. Endlich darf er, vor dem Löthrohre behandelt, keine schwefelige Säure (erkennbar durch den eigenthümlichen, stechenden Geruch) entwickeln, in diesem Falle würde er Schwefel enthalten.

Anwendung. In der Medicin wird er sowohl äußerlich mit Fett, als auch innerlich angewandt. Wird er mit Quecksilber abgerieben, so erhält man den *Aethiops graphitae*. Außerdem wird er gebraucht zu den Ypser-tiegeln, welche aus Thon und Graphit bestehen, zu Bleistiften, sowie auch als Friction verhinderndes Mittel, um die Zapfen u. s. w. bei Maschinen damit zu bestreichen.

Werden organische, sowohl thierische als vegetabilische, Körper in verschlossenen Gefäßen einer höhern Temperatur ausgesetzt, d. h. geglüht, so werden sie unter Entwicklung von festen, tropfbarflüssigen und gasförmigen Producten unter Hinterlassung von Kohle zerstört; und zwar wird der Rückstand von den thierischen Körpern *Carbo animalis*, dagegen der von vegetabilischen Körpern *Carbo vegetabilis* genannt. Zur Bereitung der Thierkohle können alle thierischen Theile, als Fleisch, Knochen, Klauen, Blut u. s. w. *) benutzt werden, und zur Berei-

*) Die zu pharmaceutischen, chemischen Zwecken bestimmte Kohle

tung der vegetabilischen Kohle, zum pharmaceutischen, medicinischen Gebrauch, wähle man insbesondere leichtere Holzarten, als Lindenholz. Besonders zu Zahnpulvern eignet sich ganz vorzüglich Kork. Nach der pr. Pharmac. soll die zu medicinischem Gebrauch bestimmte vegetabilische Kohle im gröblich gepulverten Zustande zuvörderst mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekocht und in einem mit einem Loch versehenen Deckel verschlossenen Schmelztiegel so lange geglüht werden, bis keine Dämpfe mehr entweichen; die zurückbleibende Kohle wird hierauf schnell gepulvert und in hermetisch verschlossenen Gläsern mit der Aufschrift: *Carbo prae- paratus*, präparirte Kohle, s. *Carbo purus*, reine Kohle, aufbewahrt. Fast rein erhält man die Kohle nach Döbereiner (S. dessen Handbuch der pharmaceutischen Praxis), wenn man Lampen- oder Kienrufs mit Alkohol befeuchtet, in einen Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt und dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang der nach und nach bis zum Weißglühen gesteigerten Hitze eines Windofens aussetzt.

Eigenschaften. Die vegetabilische, sowie die thierische Kohle erscheint schwarz, doch unterscheidet sich die erstere von letzterer durch ein intensiveres Schwarz, durch Mangel an Metallglanz, leichtere Entzündbarkeit

mufs, um sie zum Entfärben der Salzlösungen mehr geeigneter zu machen, in einen porösern Zustand verwandelt werden; diefs geschieht nach Döbereiner, wenn man die fein zerriebene Kohle von Knochen u. s. w. mit ihrem doppelten Gewichte gereinigter Potasche innigst vermengt, das Gemenge in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel 1 Stunde lang der Rothglühhitze aussetzt, und die geglühte Masse nach dem Erkalten erst mit wenigem Wasser ansucht, wodurch eine noch potaschenhaltige Auflösung von Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) erhalten wird, und hierauf so lange mit reinem kochenden Wasser auswäscht, bis dieses das Curcumapapier nicht mehr bräunt. Die rücksändige Kohle wird hierauf getrocknet, noch einmal für sich schwach geglüht und in hermetisch verschlossenen Gläsern als *Carbo animalis praeparatus* aufbewahrt.

und grössere Brennbarkeit, sowohl die Holzkohle, als überhaupt jede andere Kohlenart ist bei Ausschluß der Luft völlig feuerbeständig, unschmelzbar, Leiter der Electricität (der Diamant ausgenommen), und gehört zu den schlechtesten Wärmeleitern. An der Luft verbrennt sie auf Kosten des Sauerstoffs und bildet Kohlensäuregas, wobei die vegetabilischen Kohlen, je nach der angewandten Holzart, mehr oder weniger Rückstand hinterlassen, welcher Asche genannt wird (ein Gemenge aus kohlensauren Salzen, als kohlensaures Kali, Natron, Kalk, mit einem Gehalt von Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd). Die thierische Kohle enthält aufser Stickstoff und basisch phosphorsaurem Kalk nach Dr. Franz Döbereiner auch Schwefelcalcium, Kochsalz, kohlensaures und pyrophosphorsaures Natron. Von diesen accessorischen Verunreinigungen kann sie indess durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure und Aussüßen mit Wasser befreit werden. — Die Kohle zeichnet sich durch zwei ungewöhnliche Eigenschaften aus, sie besitzt 1) die höchst merkwürdige Eigenschaft, aus Flüssigkeiten aufgelöste Körper abzuscheiden, und obwohl zu diesem Zweck schon die vegetabilische Kohle ziemlich ausreichend ist, so zeigt sich dieses Vermögen in einem hohen Grade besonders bei der thierischen Kohle, die man vorher durch Glühen mit Potasche und Auslaugen derselben mit Wasser in einen porösern Zustand verwandelt hatte *). Bringt man z. B. in eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein Stück glühende Kohle, so findet man nach kurzer Zeit die Kohle theils verkupfert, theils mit den buntesten Farben angelaufen. Digerirt man ferner eine eisenhaltige Salzauflösung, z. B. den eisenhaltigen Alaun mit Kohle, und untersucht nach einiger Zeit die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit, so verhalten sich die die Eisen in-

*) Der metallglänzenden Kohle, welche von Körpern dargestellt wurde, die vor der Verkohlung schmelzen, fehlt diese Eigenschaft gänzlich, obgleich sie zu solchen Zwecken in noch so fein zertheiltem Zustande angewendet wurde. Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. 1. Bd. S. 274.

dicirenden Reagentien ganz unwirksam *). Dieses Verhalten der Kohle ist daher sehr wichtig, und verdient schon von dem angehenden pharmaceutischen Chemiker alle Beachtung. Indefs auch bei dieser Anwendung ist es nicht gleichgültig, welche Kohlenart zu solchen Zwecken anzuwenden ist. Die thierische Kohle scheint in dieser Hinsicht die vegetabilische zu übertreffen, und wahrscheinlich wegen ihres Stickstoffgehaltes, und es scheint, dafs das bereits von Geiger ausgesprochene Gesetz sich bestätige, dafs namentlich solche Metalle von der Kohle gefällt werden, die mit derselben in Wasser unlösliche Cyanmetalle bilden, wie das Eisen, Kupfer, Blei, Silber u. s. w., wogegen die Kohle auf solche Metalllösungen fast unwirksam gefunden wurde (d. h. von der Kohle nicht gefällt werden), deren Metalle mit dem Cyan, wie das Quecksilber u. a. in Wasser lösliche Cyanmetalle eingehen. Aus diesem Grunde würde man, z. B. um kupferhaltige Salzlösungen von ihrem Kupfergehalte zu befreien, sich stets der thierischen Kohle bedienen müssen. Mir gelang es, selbst schon durch Digestion mit Kohle, eine kieselsäurehaltige Potasche von der Kieselsäure zu befreien **). Dieses merkwürdige Verhalten, welches von Lowitz 1792 entdeckt und später von vielen andern Chemikern bestätigt wurde, erstreckt sich nicht allein auf Körper anorganischen Ursprungs, sondern auch auf organische Körper, denn es lassen sich Farbstoffe ***) , Extractivstoffe †),

*) Vergl. auch hierüber die interessanten von Stieckel in Kalltenordheim (S. dessen pharmac. chem. Untersuchungen, Leipzig 1836.) angestellten Untersuchungen.

**) Vergl. meine Abhandlung über das Verfahren, die Potasche von der Kieselerde zu reinigen (Erdm. Journ. f. practische Chem. Bd. XV. S. 124., u. Buchn. Repert. II. R. Bd. XVI. Heft 1. S. 133.

***) Payen, über die entfärbende Kraft der Kohlen in den A. d. Ch. n. Tom. VI. p. 245. Bussy in dem J. d. Ph. T. VIII. S. 267.

†) Vergl. Thonery's u. Dr. Hopffs Untersuchungen (Buchn. Repert. XXXVI. 91. u. XXXVIII. 403.). Auch hat man bei der Reinigung der Flüssigkeiten darauf Rücksicht zu nehmen,

riechende Stoffe, brenzliche Öle mit Kohle aus Flüssigkeiten entfernen. Selbst stinkendes Wasser wird durch Kohle vollkommen wieder trinkbar, daher wurde von Berthollet das innerliche Verkohlen der Fässer empfohlen, um namentlich für lange Seereisen das Wasser trinkbar zu erhalten. Wegen seiner Wirkung auf aufgelöste Körper wird die Kohle zu vielen Zwecken höchst wichtig und anwendbar, und wird deshalb zum Entfärben der Salzlaugen, der zuckerhaltigen Säfte der Runkelrüben, des Zuckerrohrs, des Honigs, zum Reinigen des Holzessigs, des Branntweins und anderer Flüssigkeiten, und wegen ihrer fäulnißwidrigen Kraft kann sie auch als antiseptisches Mittel benutzt werden. — Läßt man frisch geglühte Kohlen an der Luft liegen, und wiegt sie nach einiger Zeit, so findet man, daß das Gewicht der Kohle um 10 bis 18 Procent zunimmt, es besitzt demnach die Kohle, sowie überhaupt alle porösen Körper 2) die Eigenschaft, verschiedene Gasarten aufzunehmen und bis zu einem gewissen Grad zu verdichten, und zwar nach den Untersuchungen von Fontana und Saussure wird die Gasabsorbition vermehrt, je niedriger die Temperatur, je größer die Spannung der Luftarten und je poröser die Kohlenarten sind. Bei dieser Verdichtung der Gasarten wird Wärme entwickelt, die öfters bis zur Selbstentzündung gesteigert wird. Besonders sollen sehr schwarze, durch einen heftigen Hitzgrad gewonnene und schnell gepulverte Kohlen, besonders bei Anhäufung in großen und dichten Massen, sehr leicht entzündlich seyn *). Die Kohle kann daher auch als Luftreinigungsmittel in Krankensälen angewendet werden.

Prüfung. Die Kohle hat dann eine gute Beschaffenheit, wenn sie beim Glühen in einem Glaskölbchen keine riechenden Dämpfe mehr verbreitet.

daß manche bittere und süße Pflanzenauszüge durch die Digestion mit Kohle fast geschmacklos werden.

*) Vergl. rhein. Prov.-Blätter Nr. 69. 1838., oder Vogé's Notiz. 3. Bd. S. 82.

Anwendung. Aus Obigem geht die höchst mannichfache und nützliche Anwendung hervor, und sie ist sowohl für den Techniker, als für den Arzt und Pharmaceuten höchst wichtig. Sie wird von dem Arzt sowohl innerlich, als auch äußerlich angewendet, und es steht zu erwarten, daß die Kohle, und insbesondere die thierische, auch als Gegenmittel bei Metallvergiftungen angewendet werden wird, worauf schon ein amerikanischer Arzt aufmerksam gemacht hat *). — Wie aber die Kohle zu solchen Endzwecken, nämlich zur Reinigung der Salzlösungen und anderer Flüssigkeiten, anzuwenden sei? ist noch nicht gehörig durch Versuche ermittelt. Für gröfsere Zwecke hat Dumont einen eignen dazu eingerichteten Seihapparat empfohlen, welcher mit gröblich gepulverter Kohle gefüllt wird, und durch welche man die zu reinigenden Flüssigkeiten langsam laufen läfst. Ferner wäre zu untersuchen, ob die Flüssigkeiten zu solchen Zwecken zu erhitzen sind, oder nicht, wie die Kohle sich zu sauren und alkalischen Flüssigkeiten verhält, welche Körper aus neutralen, alkalischen oder sauren Flüssigkeiten durch die Kohle gefällt werden. Derartige Versuche wären für die analytische Chemie von grösster Wichtigkeit.

An diese officinellen Kohlenarten reihen sich noch die *Carbo spongiar, spongiae ustae* (gebrannte Schwämme), welche erhalten werden, indem von allen steinigen Körpern befreite, zerkleinerte Schwämme in bedeckten Tiegeln so lange gebrannt (geglüht) werden, bis sich kein Rauch mehr entwickelt. Die rückständige Kohle wird dann gepulvert und in diesem Zustande aufbewahrt. Auf gleiche Weise wird der früher officinell gewesene Pflanzenmoor (*Aethiops vegetabilis*) aus dem See- oder Blasentang (*Fucus vesiculosus*) bereitet. Beide Kohlenarten enthalten besonders Jodmetalle, als Jodcalcium, — Kalium, — Natrium, Bestandtheile, weshalb diese Kohlen besonders bei Drüsenkrankheiten, als Kropf u. s. w. angewendet werden. Der Hauptbestand-

*) Buchner's Repert. XLVIII. S. 288.

theil des Rufs (Fuligo) ist ebenfalls Kohlenstoff, seine übrigen Bestandtheile variiren, und werden bedingt von den Stoffen, von denen er herrührt. Wird der Rufs mit Weingeist digerirt, so erhält man die officinelle Rufs-tinktur (Tinctura fuliginis).

Producte der trocknen Destillation thierischer und vegetabilischer Körper.

Unterwirft man die organischen Körper der trocknen Destillation, und zwar um den Proceß genau verfolgen zu können, in einer tubulirten Retorte, die man mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage in Verbindung setzt, in deren Tubulatöffnung durch einen Kork eine solche Γ Gasleitungsröhre befestigt wird, welcher in eine mit Quecksilber gefüllte pneumatische Wanne und zwar unter dem Trichter des mit Quecksilber oder Wasser gefüllten Gasrecipienten mündet, so werden, nachdem man die in dem Apparate befindliche Luft durch die Wärme entfernt hatte, bei fortgesetzter steigender Temperatur die organischen Körper zerstört; es entwickeln sich theils gasförmige Körper, als Kohlensäure-, Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoff, theils feste, als brenzliches kohlen-saures Ammoniak, vergl. S. 308 u. 309, theils tropfbarflüssige ölige und wäßrige Flüssigkeiten, dahin gehört der Holztheer (Oleum ligni empyreumaticum), Thiertheer (Ol. animale foetidum), welcher durch nochmalige Destillation das ätherische Thieröl (Ol. animale foetidum) liefert, ferner stinkender Hirschhorngeist und Holzessig *) (acidum pyro-lignosum),

*) Wird der Holzessig mit gelöschtem Kalk gesättigt und der Destillation unterworfen, so erhält man das Aqua empyreumatica (Aqua Binelli), welches im frischbereiteten Zustande farblos ist, durch den Einfluß des Lichtes aber bald gebräunt und als blutstillendes und antiseptisches Mittel innerlich und äußerlich angewandt wird. Seine blutstillende Wirkung ist dem Kreosotgehalte zuzuschreiben, welches das Eiweiß und Blutroth zum Gerinnen befördert. Über die Wirkung des Aqua Binelli vergl. Simon, de Aqua Binelli et Kreosoti

welcher im gemeinen Leben, sowie in der Medicin als fäulnißwidriges (antiseptisches) Mittel angewandt wird. Namentlich waltet bei den Destillationsproducten thierischer Körper das Ammoniak, bei den vegetabilischer Körper dagegen Essigsäure vor. Die übrigen Bestandtheile variiren und sind besonders in neuerer Zeit von Reichenbach untersucht worden, von denen die vorzüglichern folgende sind: Alkohol, Brenzessiggeist*), Cholessterin (die fette Substanz, besonders des Theers, welcher durch trockne Destillation des Fleisches erhalten wird), Naphtalin**) (welches von Garden im Steinkohlentheer entdeckt), Paraffin***) (von parum und affinis, genannt, wegen seiner mangelnden Verwandtschaftskräfte zu andern Körpern), Eupion †) (von *év*, rein, und *πιων*, fett, benannt), Picamar (von *pix*, Pech, und *amarus*, bitter), ist das bittere Princip im Holzessige, sowie im Rauche und Theree, Pitta-

virtute styptica, Berolini Sept. 1833, sowie v. Gräfe's und v. Walter's Journal XXVI. S. 505—512, zufolge des letztern das Wasser, besonders bei parenchymatösen und traumatischen Blutungen indicirt, bewährt gefunden wurde.

*) Der Alkohol, sowie der Brenzessig sind als Educte der trocknen Destillation des Holzes zu betrachten, und sind Bestandtheile des Holzessigs. Der Brenzessig wird auch Mesit (von *μεσίτης*, Vermittler) genannt.

**) Nach Reichenbach soll es nicht im Steinkohlentheere vorkommen, sondern als ein Product der Verrufung anzusehen seyn, und namentlich dem Ofenrauche den unangenehmen Geruch ertheilen.

***) Dasselbe ist eine weißse krystallinische, geruch- und geschmacklose Masse, fühlt sich fettig an und wird erhalten, wenn man Buchenholztheer bis zur Trockne destillirt, das Destillat einer nochmaligen Rectification unterwirft, und sobald das Destillat dicklich zu werden anfängt, besonders sammelt, in welchem dann eine Menge Flocken von Paraffin wahrzunehmen sind.

†) Findet sich in größter Quantität in dem Öltheere, welcher durch trockne Destillation des Rüböls dargestellt wird. Wird dieser mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, so scheidet sich das Eupion in Verbindung mit Paraffin oben auf der Flüssigkeit ab.

kall (von *πίττα* und *κάλλον*, genannt), ist ein Bestandtheil des Theeröls, besitzt das äußere Ansehen des Indigs, Kapnomor (von *καπνός* und *μοῖρα*, genannt); Rauchtheil ist ein Bestandtheil aller Theere, und ist nebst dem Kreosot in dem Theeröle enthalten, und Kreosot (von *κρέας*, Fleisch, und *σώζω*, ernähren, schützen, genannt), weil es das Fleisch vor der Fäulniß schützt, und namentlich als diejenige Substanz anzusehen ist, welche beim Räuchern des Fleisches in Betracht kommt. Man erhält das Kreosot nach Simon's Vorschrift, welche jedoch im Wesentlichen auf Reichenbach's Vorschrift beruht. Er füllt eine kupferne Destillirblase, welche 80 Berliner Quart faßt, zu $\frac{1}{3}$ mit Holztheer an und destillirt. Anfänglich gehen die flüchtigern Substanzen über, welche kein Kreosot enthalten und daher nicht benutzt werden. Wenn aber bei verstärktem Feuer eine sehr saure Flüssigkeit übergeht, die durch zugemischtes Wasser getrübt wird und Öl abscheidet, sammelt man das Übergehende auf und setzt die Destillation fort, bis man ein Spritzen in der Blase bemerkt, dann wird die Destillation unterbrochen. Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird beinahe vollständig mit Kali gesättigt, wieder in die gereinigte Destillirblase gebracht, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt und von Neuem destillirt wird. Zuerst geht ein Öl über, welches auf dem Wasser schwimmt und größtentheils Eupion ist, und deshalb entfernt wird. Sobald aber das Öl anfängt, in dem mit übergehenden Wasser unterzusinken, ist es kreosothaltig und wird aufgesammelt. Das übergegangene Wasser wird von Zeit zu Zeit durch einen Tubulus in die Destillirblase wieder zurückgegossen, und die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Destillat noch Öl mit sich führt. Die übergegangene öartige Flüssigkeit wird nun in Kalilauge von 1,120 spec. Gew. aufgelöst. Was sich in der Kalilauge nicht löst, ist Eupion, und dieses wird abgenommen. Jedoch hat sich ein bedeutender Theil davon mit im Kreosotkali aufgelöst. Das meiste indessen kann daraus geschieden werden, wenn man die Lösung mit ihrem gleichen oder $1\frac{1}{4}$ fachen Vol. Wasser

verdünnt und destillirt, während von Zeit zu Zeit reines Wasser in die Blase gegossen wird, so lange das übergehende Wasser noch irgend etwas Eupion mit sich führt. Wenn dieses nicht mehr erfolgt, gießt man in die Blase so viel Schwefelsäure, dafs dadurch $\frac{1}{3}$ des angewandten Kali's gesättigt wird, und setzt die Destillation aufs Neue fort. Jetzt geht Kreosot über, wovon jedoch die ersten Portionen noch Eupion enthalten, worauf reines Kreosot erfolgt, d. h. ein solches, welches mit der 6 bis 8fachen Gewichtsmenge kaustischer Kalilauge eine Auflösung giebt, die durch Wasser, soviel auch zugesetzt wird, nicht getrübt wird. — Die in der Destillirblase zurückgebliebene Kreosotverbindung vermischt man jetzt mit Schwefelsäure bis zum gelinden Überschufs und destillirt aufs Neue. Das hierbei zugleich mit übergehende Wasser wird zuweilen in die Blase wieder zurückgegossen, und der Procefs ist als vollendet anzusehen, wenn mit dem Wasser kein Öl mehr übergeht. — Das erhaltene Kreosot wird mit dem zugleich übergegangenen Wasser noch einmal überdestillirt, wobei man das dabei mit überdestillirende Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgießt. Nun erhält man das Kreosot farblos, aber es enthält noch immer Wasser, von welchem es durch eine nochmalige Destillation in einer Glasretorte befreit werden muß. Zuerst destillirt das Wasser und hierauf das Kreosot, welches nach erfolgter Reinigung des Retortenbalses von Wasser in einer gewechselten trocknen Vorlage aufgefangen wird. Wird das Kreosot nach einiger Zeit an der Luft roth gefärbt, so wird es einer nochmaligen Destillation unterworfen, worauf es sich sehr gut hält *).

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande ist es eine klare, farblose, ölige, dickfließende, neutrale Flüssigkeit, besitzt einen durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an geräuchertes Fleisch erinnert, zerstört die Haut, und ist deshalb zu medicinischen Zwecken nur

*) Nach Koene soll der Theer aus Torf weit mehr Kreosot liefern, als der, welcher aus Tannenholz erhalten wird.

in seinem verdünnten Zustande anzuwenden, es bricht das Licht stark, und wurde deshalb von Marx in die hohlen Linsen zu achromatischen Fernröhren vorgeschlagen, bei $+ 20^{\circ}$ besitzt es ein spec. Gew. von 1,037, bei 203° siedet es und destillirt bei dieser Temperatur unverändert über, es verbrennt mit rufsender Flamme, beim Hindurchleiten durch glühende Röhren wird es zersetzt; in Äther, Alkohol, Schwefelalkohol und Steinöl ist es leicht löslich, wenig löslich dagegen in Wasser; die meisten Balsame, Harze, Fette, ätherische Öle, Alkaloide werden in demselben gelöst, und es verbindet sich sowohl mit den Säuren als mit den Basen, und besitzt die höchst merkwürdige Eigenschaft, die eingetretene Fäulnis des Fleisches zu verhindern, sowie auch frisches Fleisch vor der Fäulnis zu schützen. 10 bis 16 Tropfen wirken nach Cornelian (v. Froriep's Notiz. Nr. 84. J. 1837.) tödtlich; als die geeignetsten Gegenmittel haben sich Mandelöl, Olivenöl, Ricinusöl und flüchtige Reize bewährt gefunden. Nach Liebig besteht das Kreosot in 100 Theilen aus 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff.

Anwendung. Dasselbe wird sowohl äußerlich, und namentlich hat man dasselbe mit Erfolg bei einfachen Geschwüren, in Psoriasis und in mehrern Flechtenarten, als auch innerlich bei Polydipsie, bei chronischem Lungencatarrh und in manchen Diarrhöen u. s. w. angewandt. (v. Froriep's Notiz. Nr. 84. J. 1837. Über das Kreosot in therapeutischer, physiologischer und chemischer Hinsicht, vergl. Julius Wilbrand, Dr., Beiträge zur Würdigung der arzneilichen Wirkung des Kreosots. Gießen 1834. — A. Leo Bergmann, Dr., das Kreosot in chemischer, pharmaceutischer und therapeutischer Beziehung für Ärzte und Pharmaceuten. Nürnberg 1835.)

1) Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Wird ein Stück glühende Kohle in Sauerstoffgas gebracht, so verbrennt dieselbe mit lebhaftem Glanze auf Kosten

des Sauerstoffgases, wodurch ein dem Sauerstoffgase gleiches Volumen

Kohlensäuregas (*Acidum carbonicum*) gebildet wird.

Chemische Formel $\text{CO}^2 = 22,1$.

Synonyme. Kohlensäure, Kohlenstoffsäure, Diamantsäure, Kreidesäure, fixe Luft, wildes Gas, Mostgas, Brunnengeist, Mineralgeist, mephitische Luft.

Geschichtliches. Das Kohlensäuregas gehört zu den ersten Gasarten, welche man von der atmosphärischen Luft unterschied. Van Helmont und Paracelsus kannten sie schon, verwechselten sie aber mit der atmosphärischen Luft. Blak zeigte, daß sie eine Säure sei, und Lavoisier verdanken wir die Ermittlung ihrer Bestandtheile.

Vorkommen und Bildung. Frei macht sie, wie schon S. 292 angegeben wurde, einen accessorischen Bestandtheil der atmosphärischen Luft aus; ungeachtet daß sie schwerer als die atmosphärische Luft ist, so wurde sie sogar von Saussure in einer Höhe von 15,665 Fuß über der Meeresfläche auf dem Montblanc gefunden. Der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft variirt nach der Jahreszeit; im Sommer und besonders zur Nachtzeit enthält dieselbe weit mehr Kohlensäuregas als im Winter und zur Tagzeit. An manchen Stellen der Erde entwickelt sich die Kohlensäure, wie z. B. in der Hundsgrotte, am See Agnano bei Neapel in solcher Menge, daß kleinere Thiere, in dieselbe gelangend, augenblicklich getödtet werden. Diese Kohlensäure-Exhalationen werden Mofetten genannt, daher auch der Name mephitische Luft. Ferner findet sie sich öfters in tiefen Schächten (böse Wetter). In Wasser aufgelöst findet sie sich in mehreren Mineralwässern, und ist namentlich als das wirksame belebende Princip der kohlensäuerlichen Wässer anzusehen, wie z. B. in dem Selterswasser; ferner findet sie sich nebst Alkohol in den moussirenden Weinen (Champagner), Bieren u. s. w., und von ihr, namentlich durch ihre Tendenz die Gasgestalt zu behaupten, hängt das

Aufschäumen jener geistigen, gegohrnen Flüssigkeiten ab. Gebunden endlich an salzfähige Basen kommt sie in großer Menge im Mineralreiche, an Kalk, Eisenoxydul u. s. w. vor. Sie bildet sich beim Verbrennen kohlenhaltiger Körper in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, beim Athmen, bei dem Vegetationsproceß und bei der Behandlung der Metalloxyde mit Kohle (Reductionsproceß), bei der weinigen Gährung, wenn Zucker, Wasser und Ferment bei einer mäßigen Temperatur auf einander wirken.

Bereitung. Zur Bereitung der Kohlensäure kann jedes kohlen-saure Salz angewandt werden, in der Regel wendet man aber wegen seiner Wohlfeilheit die Kreide an, welche am besten in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Woulf'schen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure (auf 5 Theile Wasser 1 Theil concentrirte Schwefelsäure) zersetzt wird. Damit die Kohlensäure nach und nach auftritt, so bringt man die feinertheilte Kreide mit etwa 2 Theilen Wasser angerührt in die Woulf'sche Flasche, verschließt die mittlere Tubulatöffnung der Woulf'schen Flasche mit einem Kork, in welchen man luftdicht einen Glastrichter befestigt hatte; innerhalb des Trichters befestigt man ebenfalls an eine oben und unten zugeschmolzene Glasröhre einen Kork, so daß, wenn eine Flüssigkeit in den Trichter gegossen wird, durch den an der Glasröhre befindlichen Kork das Abfließen verhindert wird; wird hierauf die zur Zersetzung der Kreide bestimmte verdünnte Schwefelsäure in den Trichter gegossen, und der Kork mittelst der Glasröhre durch in die Höhe Heben entfernt, so kann man die Schwefelsäure beliebig auf die Kreide wirken lassen und dadurch die Entwicklung des Kohlensäuregases beliebig leiten. Das so entweichende Kohlensäuregas muß ebenfalls, da es vom kalten Wasser absorbirt wird, in mit warmem Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen werden; bezweckt man aber die Darstellung des Aqua carbonica (kohlen-saures Wasser), so wird kaltes Wasser angewandt, und zwar läßt man so viel Kohlensäuregas in die Flaschen eintreten, daß noch $\frac{1}{3}$ Sperrflüssigkeit in den Flaschen übrig bleibt;

hierauf werden sie mit dem Finger fest verschlossen und eine Zeit lang geschüttelt und mit einem Kork verschlossen aufbewahrt *). Die Flaschen können am besten umgekehrt aufbewahrt, d. h. auf den Kork gestellt werden. Bei der Berührung der Kreide (kohlenaurer Kalk) mit Schwefelsäure wird schwefelsaurer Kalk (Gyps) gebildet, welcher zurückbleibt, während die Kohlensäure gasförmig entweicht. Leichter und reiner kann das Kohlensäuregas dargestellt werden, wenn man in einem Ballon etwa 1 Pfund Zucker in 8 Pfund Wasser von $+ 30^{\circ}$ auflöst, und zu dieser warmen Zuckerlösung etwa 4—5 Eßlöffel voll Bierhefe setzt. Dadurch wird der Zucker bestimmt, in Kohlensäuregas und Alkohol zu zerfallen, das Kohlensäuregas entweicht, letzterer, der Alkohol, dagegen bleibt in der rückständigen Flüssigkeit und liefert bei der Destillation eine alkoholhaltige Flüssigkeit; oder setzt man der rückständigen gegohrnen Flüssigkeit kleine Rosinen, etwas Ingwer und einige Citronenschalen zu, und füllt nach einigen Tagen die zum Theil abgelagerte Flüssigkeit auf fest verschlossene Flaschen, so erhält man zugleich ein äußerst wohlschmeckendes, angenehm belebendes, schäumendes Getränk. Auch auf pyrochemischem Wege läßt sich das Kohlensäuregas aus dem Natrum carbonicum neutrale bereiten, wenn dasselbe in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen pyropneumatischen Glasröhre erhitzt wird, wodurch das neutrale oder doppelkohlen-saure Natron unter Entlassung der $\frac{1}{2}$ Kohlensäure in einfachkohlen-saures Natron verwandelt wird.

Eigenschaften. Das Kohlensäuregas besitzt einen eigenthümlichen stechenden Geruch, röthet feuchtes Lakmuspapier — diese Röthung verschwindet jedoch nach einiger Zeit wieder, — ist farblos, besitzt ein spec. Gew.

*) Soll das Wasser mit noch mehr Kohlensäure, etwa mit 3 Vol. geschwängert werden, so sind dazu Compressionsapparate erforderlich, deren Abbildung und Beschreibung in v. Froriep's Laboratorium, Weimar 1828 u. 1829, Heft 5, 10 u. 15 zu sehen ist.

von 1,5245, 1 Cubikzoll, wiegt ziemlich genau $\frac{1}{2}$ Gran, ist demnächst 542mal leichter als das Wasser, es kann weder den Verbrennungs-, noch den Athmungsproceß unterhalten, Thiere sterben sehr schnell darin (Gefahr in lange verschlossenen Räumen, Kellern u. dergl.), sie wird von dem Wasser aufgelöst, welches dadurch einen angenehmen säuerlichen Geschmack erhält, und wird es nach Faraday bei einer Temp. von 0° R. auf $\frac{1}{30}$ seines Volumens zusammengepreßt, so verdichtet es sich zu einer äußerst flüchtigen Flüssigkeit (flüssige Kohlensäure), der Dampf der tropfbarflüssigen Kohlensäure übt bei 0° Temp. einen Druck von 36 Atmosphären aus (der Druck einer Atmosphäre ist = dem von 28 Zoll oder 336 Pariser Linien), deshalb wurde auch die Anwendung derselben zur Construction neuer Dampfmaschinen vorgeschlagen. Selbst im festen Zustande kann die Kohlensäure erhalten werden, wenn man nach Savarèse (l'Institut. No. 289) einen 15—20-Pfund fassenden Cylinder unter nicht mehr als 6 Atmosphären Druck mit Kohlensäuregas füllt, dann die etwa 12 Millim. weite Öffnung des Hahns mit 5—6facher Leinwand verschließt und den Hahn öffnet; das schnell ausströmende Gas geht zum Theil durch, zum Theil condensirt es sich zwischen den Leinwandschichten und wird fest. Aus einem Briefe von Dr. Reufs (welcher einer chemischen Vorlesung Dumas beiwohnte, in welcher Thilorier feste Kohlensäure bereitete) an Buchner j. *) gerichtet, geht hervor, daß die Kohlensäure längere Zeit sich fest erhält. Es wurden, sagt jener, in der Vorlesung Dumas's mehrere solcher Kohlensäureschneeballen unter die Zuhörer geworfen; ein Stück konnte ich auf meinem Sacktuche ungefähr 10 Minuten lang erhalten. Das Verhalten der Kohlensäure ist daher höchst merkwürdig, und es geht hieraus hervor, daß die tropfbarflüssige Kohlensäure in der Tendenz, die Gasform anzunehmen, die feste Kohlensäure übertrifft. Sowohl bei der Formveränderung der tropfbarflüssigen als festen Kohlen-

*) Buchner's Repertor. f. d. Pharmac. Bd. 13. H. 1.

säure wird ein so hoher Grad von Kälte entwickelt, daß selbst mehre Pfunde Quecksilber dadurch fest werden können. Dem Raume nach besteht das Kohlensäuregas aus 1 Maafs Kohlenstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas, und diese bilden 2 Maafs Kohlensäuregas. Will sich Jemand von der Anwesenheit des Kohlenstoffs in der Kohlensäure überzeugen, so wähle man Döbereiner's Collegienexperiment zur Analyse der Kohlensäure (Archiv d. Pharmac. XVIII. S. 155.). Nach dieser Vorschrift bringe man in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre 2 Theile geschlämte Kreide mit 1 Theil zerschnittenen Natrium so in Berührung, daß letzteres ganz vom ersteren umgeben ist und erwärme es über der Lampe. Es erfolgt eine gefahrlose Verpuffung unter Lichtentwicklung, nach welcher die Masse ganz schwarz erscheint. Mit Wasser erhitzt sich die Masse unter Entwicklung von etwas Wasserstoffgas; nimmt man dann den Kreideüberschufs mit verdünnter Salzsäure hinweg, so bleibt fein zertheilte Kohle übrig.

Anwendung. Die Kohlensäure wird besonders in ihrem in Wasser aufgelösten Zustande als aqua carbonica als ein belebendes erfrischendes Getränk, und ebenso auch äußerlich zum Baden angewandt, zu welchem Zweck die Mineralwässer und insbesondere die Sauerlinge angewendet werden. So gebraucht man ebenfalls auch, um die Kohlensäure als wirksames Agens auftreten zu lassen, die sogenannten Brausepulver, die entweder aus neutralem kohlen-saurem Natron, kohlen-saurer Magnesia und Weinsäure, oder saurem weinsteinsäurem Kali (Cremor tartari) zusammengesetzt werden.

Mit den Basen bildet die Kohlensäure Salze; diese sind mit Ausnahme derjenigen mit alkalischer Basis unlöslich oder schwerlöslich in Wasser; die neutralen kohlen-sauren oder doppelkohlen-sauren Alkalien, wie z. B. das Natron carbonicum neutrale, werden in der Glühhitze unter Entwicklung von Kohlensäuregas in einfach kohlen-saure Salze umgewandelt, diejenigen Salze mit alkalischer Basis, selbst die neutralen Salze, reagiren alkalisch.

Sämmtliche kohlen saure Salze werden von allen übrigen Säuren unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, deshalb müssen auch bei der Anwendung solche Mittel, die freie Säure enthalten, vermieden werden, es erheische denn die Absicht des Arztes, wie z. B. bei den Brausepulvern (S. 395) die Kohlensäure als wirksames Princip auftreten zu lassen. In ihrer Lösung erzeugen Baryt und Kalkwasser weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge, deshalb gebraucht man diese sowohl zur Entdeckung der freien als auch gebundenen Kohlensäure; der durch Kalkwasser entstehende Niederschlag wird auf Zusatz eines Überschusses von kohlen saurem Wasser wieder aufgelöst, deshalb entsteht in einem kohlen säurereichen Mineralwasser, wenn nur geringe Quantitäten von Kalkwasser hinzugesetzt werden, kein weißer Niederschlag, sondern erfolgt erst auf Zusatz eines Überschusses von Kalkwasser.

Läßt man das Kohlensäuregas in einer Röhre über glühende Kohlen streichen, so wird das Volumen um das Doppelte vermehrt, und man erhält eine Gasart, die mit schwacher, blauer, leckender Flamme verbrennt, das

Kohlenoxyd gas.

Chemische Formel $\text{CO} = 14,1$.

Eine Gasart, die 1799 von Priestley und Woodhous entdeckt wurde. Man erhält dasselbe beim Glühen schwer reducirbarer Metalloxyde mit Kohle, beim Glühen kohlen saurer fixer Alkalien mit Kohle oder Eisen in verschlossenen Gefäßen, ferner bei der Behandlung der Ameisen- und der Oxalsäure mit Schwefelsäure, letztere zerfällt dadurch in gleiche Raumtheile Kohlensäure- und Kohlenoxyd gas, und wird das so erzeugte Gasgemenge in Kalkmilch geleitet, so wird das Kohlensäuregas absorbiert, das Kohlenoxyd gas dagegen kann dann aufgefangen werden. Zuweilen bildet sich auch das Kohlenoxyd gas bei der Verbrennung der Kohle, wenn der Luftstrom im Verhältniß zu der Masse der glühenden Kohlen zu schwach ist.

Eigenschaften. Dasselbe ist ein farbloses durch-

sichtiges Gas, sein spec. Gew. beträgt 0,9722, ist geschmacklos, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ein hineingebrachtes Licht verlöscht, Thiere ersticken darin. Es kann daher weder den Verbrennungs-, noch den Athmungsproceß unterhalten. Aus diesem Grunde darf mit glimmenden Kohlen nie in verschlossenen Räumen operirt werden. Das eigenthümlich giftig wirkende Princip des Kohlendunstes soll, wie Hünefeld *) gezeigt hat, von einer eigenthümlichen Säure, der Kohlenbrandsäure, herrühren. Die übrigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffe sind im 3. Abschnitte bei den organisch-officinellen Verbindungen abgehandelt.

2) Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe.

Der Kohlenstoff geht mit dem Wasserstoffe die mannichfaltigsten Verbindungen ein, und bildet mit diesen theils feste, tropfbarflüssige, theils gasförmige Verbindungen nach festen stöchiometrischen Verhältnissen, die in wissenschaftlicher Hinsicht das größte Interesse gewähren, da mehrere bei gleicher Zusammensetzung dennoch mit den verschiedensten Eigenschaften hervortreten, wie dieß z. B. bei mehreren ätherischen Ölen, als: Terpentinöl, Citronenöl, Capaivabalsamöl, Wachholderbeerenöl, Limonenöl, Sadebaumöl, Schmerzpfefferöl, Gewürznelkenöl u. s. w. der Fall ist. Sie scheinen die Basis vieler organischer Körper zu seyn, und bilden mit dem Sauer- und Stickstoff die große Reihe uns bekannt gewordener organischer Verbindungen, die theils dem Thierreiche, theils dem Pflanzenreiche angehören, von denen die officinellen im 3. Abschnitte zu finden sind.

Sumpfluft CH^4 .

Ist diejenige Gasart, welche in stehenden Sümpfen durch die Verwesung organischer Substanzen, ebenso auch in Braun- und Steinkohlenwerken entsteht, wes-

*) Journal f. pr. Chem. Bd. 7. S. 29.

halb es auch Grubengas genannt wird, und namentlich diejenige Gasart ist, die zu häufigen Unglücksfällen in den Kohlenwerken Veranlassung war, und deshalb auch von den Bergleuten feurige Schwaden oder schlagende Wetter genannt wird. Künstlich kann es durch die pyrochemische Zersetzung des essigsäuren Kali's gewonnen werden. Dieses Gas explodirt, wenn es mit Sauerstoffgas oder atmosph. Luft gemischt und entzündet wird. Durch die Anwendung der Davy'schen Grubenlampe, welche mit einem dichten Drahtgewebe umwunden ist, können jetzt die Bergleute ohne alle Gefahr in solchen Schächten arbeiten.

Ölbildendes Gas CH^2 .

Diese Gasart wurde von Deiman und Troostwyk entdeckt, 1796 beschrieben und von Henry, Saussure, Berthollet genauer untersucht. In der Natur kommt es nicht vor, sondern wird künstlich erhalten durch trockne Destillation organischer Körper, als Harze, fetter Öle u. s. w. Im Großen zur Beleuchtung der Strafen wird es *) durch Erhitzen der Steinkohlen in großen eisernen Cylindern dargestellt, und zu diesem Zweck eignet sich unter den Kohlenarten besonders die sogenannte Cannel-coal. Die hierbei gewonnene grauschwammige poröse Masse wird Coaks genannt und als Feuermaterial benutzt. Bevor jedoch das Gas aus den Steinkohlen zur Beleuchtung angewandt werden soll, muß es von seinen fremdartigen Bestandtheilen, als Schwefelwasserstoffgas, kohlenurem Ammoniak und brenzlichem Öl befreit werden; dieses geschieht, indem es durch lange Röhren in verschiedenen Reservoirs zur Absetzung dieser Stoffe geleitet und zuletzt, vermittelt einer eigenen Rühranstalt, mit Kalkmilch geschüttelt oder durch trocknes Kalkhydrat geleitet, welches mit Heu oder Moos geschichtet ist, um das Zusammenbacken des Kalkes und dadurch bewirktes

*) Das Gas aus den Steinkohlen enthält stets noch Gruben- und Wasserstoffgas.

Stopfen der Röhren zu verhindern. — Im Kleinen erhält man es, indem man eine Mischung von 1 Theil Alkohol und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben vorsichtig erhitzt, und das entweichende Gas, um es von dem schwefeligen-sauren Gas zu befreien, zuvörderst durch Kalkwasser oder Kalkmilch leitet. Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Der Alkohol kann als ein Hydrat des ölbildenden Gases angesehen werden, welches im Contact mit der Schwefelsäure sein Wasser an dieselbe abgibt, wodurch das ölbildende Gas frei wird. Namentlich zu Ende der Operation entsteht zugleich auch schwefeligsäures und kohlen-saures Gas, welche durch Kalkmilch von dem ölbildenden Gase befreit werden u. s. w.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas, angezündet verbrennt es an der Luft mit lebhaftem Glanze, deshalb gebraucht man es auch zur Beleuchtung; wird es mit Sauerstoff oder atmosph. Luft gemischt und entzündet, so entsteht eine heftige Detonation; es besitzt ferner einen unangenehmen Geruch, ein spec. Gew. von $\approx 0,9722$, das der atmosph. Luft ≈ 1 angenommen, und läßt man in eine Flasche, welche zur Hälfte mit ölbildendem Gase angefüllt ist, Chlorgas eintreten, so sondern sich aus der Sperrflüssigkeit (selbst wenn die Gasarten im Dunkeln in Wechselwirkung treten) nach und nach ölähnliche Tropfen (Chloraetherin) ab, deswegen hat auch dieses Gas den Namen ölbildendes Gas erhalten, und da es als die Basis aller Ätherarten anzusehen ist, so nennt man es auch Ätheringas.

3) Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Stickstoffe.

Der Kohlenstoff kann sich mit dem Stickstoffe nicht direct verbinden, wohl aber im Entwicklungsmomente, namentlich wenn thierische Kohle mit Potasche geglüht wird, wodurch Cyan *) ($\text{CN} = \text{Cy}$) gebildet wird, wel-

*) Der Name Cyan ist von dem griechischen *κύανος* (blau) ge-

ches sich im Entwicklungsmomente mit dem durch die Kohle gebildeten Kalium zu Cyankalium verbindet. Gleichfalls wird Cyan nach W. Döbereiner gebildet, wenn man das mit einem Metalloxalat verbundene oxalsäure Ammoniumoxyd einer starken Hitze aussetzt; in diesem Falle verbindet sich der Sauerstoff der Oxalsäure mit dem Wasserstoffe des Ammoniumoxyds, bildet Wasser, wogegen der Kohlenstoff der Oxalsäure sich mit dem Stickstoffe des Ammoniumoxyds zu Cyan vereinigt. Im isolirten Zustande wird es durch Erhitzen aus dem Cyanquecksilber (HgCy) auf dieselbe Weise erhalten, wie das Sauerstoffgas aus dem Quecksilberoxyde. Dadurch zerfällt das Cyanquecksilber in metallisches Quecksilber und Cyangas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muß, da es von dem Wasser absorbirt wird.

Eigenschaften. Dasselbe ist ein farbloses Gas, besitzt einen durchdringenden, der Blausäure ähnlichen Geruch, wirkt giftig, an der Luft verbrennt es mit einer purpurrothen, grünesäumten Flamme, besitzt ein spec. Gew. von 1,8187, Wasser nimmt das $4\frac{1}{2}$ fache seines Volumens, bei -18° wird es verdichtet und bildet eine farblose Flüssigkeit.

Das Cyan verhält sich ganz eigenthümlich, es nähert sich, obwohl es ein zusammengesetzter Körper ist, den bereits betrachteten Salzbildnern, Chlor, Brom, Jod und Fluor, es verbindet sich wie diese mit den Metallen und bildet theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen (Cyanmetalle), theils Cyanüre, theils Cyanide, welche den Oxydulen, Oxyden, Chlorüren, Chloriden hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung entsprechen. Mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers bildet es Säuren, und zwar mit dem Sauerstoffe die Cyansäure*)

bildet, weil es mit dem Eisen blaue Verbindung (Berlinerblau) eingeht.

*) Die Cyansäure ist anzusehen als eine Verbindung von gleichen M.G. Cyan und Sauerstoff, und bildet sich beim Glühen von Cyaneisenkalium mit Manganhyperoxyd, ferner beim

und die Knallsäure *), und mit dem Wasserstoffe bildet es die officinelle

Blausäure, (Hydrocyansäure, acidum hydrocyanicum).

Cyan und Wasserstoff, daher die chemische Formel $Cy + H$ oder $CNH = 21,19$.

Synonyme. Cyanwasserstoffsäure, Berlinerblausäure, preussische Säure (acidum borussicum, acidum zooticum).

Geschichtliches. Die wässrige Blausäure wurde 1780 von Scheele im reinen wasserleeren, sogar im festen Zustande 1815 wurde sie von Gay-Lussac dargestellt, dem wir auch die Ermittlung ihrer Bestandtheile verdanken.

Glühen von Kali in Cyangas, und wenn Cyangas in eine wässrige Lösung von Kalihydrat geleitet wird; sie ist nur in ihrem wasserhaltigen Zustande bekannt, bildet mit den Basen die cyansauren Salze und besitzt die höchst merkwürdige Eigenschaft, mit dem Ammoniak Harnstoff zu bilden, welcher beim Erhitzen in Cyanursäure verwandelt wird, die dann als ein weißes Pulver zurückbleibt.

*) Die Knallsäure ist auf eine analoge Weise, wie die Cyansäure zusammengesetzt, und wird deswegen Knallsäure genannt, weil sie mit dem Quecksilberoxyd, Silberoxyd u. s. w. Körper liefert, die durch Reiben, Stofsen oder Erwärmen unter Entwicklung von Stickgas und Kohlenoxydgas explodiren; sie werden deshalb auch vorzüglich als Zündkraut zur Füllung der Kupferhütchen für Percussionsgewehre, zu Knallerbsen, Knallfidibus u. dergl. benutzt. Man erhält sie in Verbindung mit Quecksilber- oder Silberoxyd als Knallquecksilber oder Knallsilber, wenn 1 Theil salpetersaures Quecksilber- oder Silberoxyd in 6—8 Theilen Salpetersäure bei gelinder Wärme aufgelöst wird und der Auflösung 8—12 Theile 85—90 proc. Alkohol zusetzt, die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis die Entwicklung des Salpeteräthers beginnt und die Flüssigkeit zu sieden scheint, worauf dann das Gefäß vom Feuer weggenommen und zum Erkalten ruhig hingestellt wird. Die Flüssigkeit trübt sich dann, und es scheidet sich, je nachdem salpetersaures Quecksilber- oder Silberoxyd angewandt wurde, entweder das Knallquecksilber in kleinen und durchsichtigen Krystallen, oder das Knallsilber in blendend weißen, sehr glänzenden, feinen Nadeln ab.

Vorkommen und Bildung. Die Blausäure findet sich in Verbindung mit ätherischem Öle gebildet im Pflanzenreiche, namentlich in einigen Pflanzentheilen, die dem Geschlechte *Prunus* und *Amygdalus* angehören: als in den Kernen von *Amygdalus communis*, *amara*, *persica*, *Prunus armeniaca*, *domestica*, *Cerasus*; in den Blüten von *Prunus spinosa*, *Padus*, *Amygdalus persica*; in der Rinde von *Prunus Padus*; in den Blättern von *Prunus Lauro-Cerasus*, *Padus* und *Amygdalus persica*. Unterwirft man daher diese Pflanzentheile mit Wasser, und um der leichten Zersetzung vorzubeugen mit einem Zusatz von Alkohol, der Destillation, so erhält man ein Blausäure und ätherisches Öl haltiges Wasser, welches, wenn man bittere Mandeln angewandt hatte, das officinelle *Aqua amygdalarum amararum* *), und wenn man die Fo-

*) Das *Aqua amygdalarum amararum* läßt sich auch, wie Liebig und Wöhler durch höchst interessante und für die Therapie wichtige Versuche (vergl. den Auszug der Göttinger Anzeigen in d. Repert. f. d. Ph. Bd. XI. H. 2.) gezeigt haben, aus dem *Amygdalin* darstellen, einem Körper, welcher weder basisch noch sauer ist, und die merkwürdige Eigenschaft besitzt, im Contact mit einer süßen Mandelemulsion, vorzüglich beim Erwärmen zunehmend, augenblicklich einen Blausäuregeruch zu entwickeln, weshalb es auch von denselben (*Pharm. Centralbl. Jahrg. 1837. St. 29. S. 457.*) als Ersatzmittel der destillirten blausäurehaltigen Wässer, und insbesondere des *Aqua amygdalarum* vorgeschlagen worden ist, und zwar um ein dem *Aqua amygdalarum amar.* *Pharmacop. Bor.* völlig an Blausäure- und Ölgehalt entsprechendes Mittel zu bereiten, würde man 567 Gran *Amygdalin* in so viel süßer Mandelemulsion auflösen, daß das Gesamtgewicht 32 Unzen beträgt. Das *Amygdalin* läßt sich Jahre lang unzersetzt aufbewahren, und liefert mit der *Emulsio amygdal. dulc.* in einem gewissen Verhältnisse stets eine Flüssigkeit von einem bestimmten Blausäuregehalt, und es dürfte daher zu erwarten seyn, daß das *Amygdalin* den Ärzten ein gewünschtes Mittel sei, statt der *Aq. amygdal. amar.* — fol. *Lauro-Cerasi*, sowie auch der Blausäure, welche sehr leicht der Zersetzung unterworfen sind, sich desselben in Verbindung mit der *Emulsio amygdal. dulc.* in solchen Fällen zu bedienen, wo Blausäure oder irgend eins von diesen indicirt befunden wird. — Zu diesem Zweck

lia Lauro - Cerasi angewandt hatte, das Aqua fol. Laurocerasi genannt wird. — Die Blausäure bildet sich, wenn Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet wird, wenn Cyangas und Wasserstoffgas im Entwickelungs-

kann das Amygdalin im Großen nach F. L. Winckler (Buchner's Repert. XV. S. 1—24.) dargestellt werden. Die bittern Mandeln werden gröblich zerstoßen, in einem flachen Gefäße im Wasserbade vorsichtig auf 60° erwärmt, so daß die Dämpfe die Masse nicht berühren, und dann wird das fette Öl möglichst abgepresst. Die Kleie zerstößt man möglichst fein, siebt sie, kocht sie mit dem 5 bis 6fachen Gewichte 80 proc. Weingeist aus, colirt noch heiß, presst den Rückstand aus, zerstößt ihn, feuchtet ihn nochmals mit Weingeist an, presst wieder aus, läßt die vereinigten Auszüge erkalten, filtrirt sie, und destillirt so viel Weingeist ab, daß der Rückstand halb soviel wiegt, als die angewendeten Mandeln. Durch ein Filter von grobem Fließpapier wird das oben aufschwimmende Öl getrennt, das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, alle Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich Alles in eine scheinbar trocken-krystallinische Masse verwandelt, aus welcher man dann durch Übergießen mit 80 proc. Weingeist und Umrühren mit einem Holzstabe die zuckerige Substanz auszieht, das Amygdalin durch Filtration absondert, kalt mit 80 proc. Weingeist auswäscht und durch mehrmaliges Wiederauflösen in kochendem Weingeist und Krystallisirenlassen reinigt. Auf diese Weise erhält man aus 80 $\frac{3}{4}$ bittern Mandeln 11 $\frac{3}{4}$ eines in feinen, ganz weißen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirten, ohne Rückstand in der Glühhitze flüchtigen und ohne Trübung im Wasser löslichen Amygdalins. Liebig und Wöhler dagegen wenden zur Darstellung des Amygdalins möglichst starken Weingeist an, schaffen den Zuckergehalt (Archiv der Pharmac. Bd. XIII.) durch Gährung weg und reinigen das Amygdalin durch Äther. So läßt sich das Amygdalin auch aus den Kirschlorbeerblättern durch Extraction mit Alkohol, und nach Hübschmann (Schweiz. Zeitschrift N. F. Bd. I. S. 312—316.) kann es auch aus den Pfirsichkernen dargestellt werden. Von Winckler (Buchner's Repert. XVI. S. 327—333.) wurde es auch aus den Pflaumenkernen dargestellt. Andere vortheilhafte empfehlungswerthe Vorschriften zur Darstellung des Amygdalins s. Vogé's Notiz. II. Bd. S. 89—91. Bette's Verfahren in den Annal. d. Pharmac. XXXI. S. 211—214.

mente sich begegnen, was geschieht, wenn man gelöste Cyanmetalle mit Wasser und Schwefelsäure in Berührung bringt, oder Cyanmetalle mit Wasserstoffsäure, z. B. mit Salzsäure, zersetzt, und nach W. Döbereiner, wenn ameisensaures Ammoniumoxyd ($\text{NH}^2\text{O} + \text{CHO}^3$) stark erhitzt wird; dadurch zerfällt dasselbe in 4 M.G. HO und 1 MG. CNH.

Vorbemerkung. Ehe ich die Darstellung der Blausäure selbst beschreibe, muß ich auf einige Vorsichtsregeln aufmerksam machen, da die Blausäure zu denjenigen giftigen Potenzen gehört, die am schnellsten tödtlich wirken. Thieren, denen man concentrirte Blausäure giebt, sinken wie vom Blitze getroffen leblos zusammen; sie wirkt ohne Ausnahme auf alle thierische Organismen vernichtend, auf die warmblütigen Thiere *) wirkt sie jedoch rascher, als auf die kaltblütigen**), nicht minder wirkt sie nachtheilig auf die Vegetation***); schon der Dunst, selbst mit atmosph. Luft vermischt, wirkt tödtlich, deshalb ist bei der Bereitung, dem Dispensiren, die größte Vorsicht anzurathen. Noch ehe man zur Bereitung schreitet, müssen die Gegenmittel der Blausäure in einem an dem Laboratorio befindlichen Zimmer aufgestellt seyn; dahin gehören: Liq. ammon. caustic. und Chlorwasser. Am besten versehe man sich mit einer Glasmasken, und binde an die Öffnung des Mundes einen mit Ätzammoniak befeuchteten Schwamm; auch versehe man sich besonders bei dem Umfüllen der Blausäure mit guten ledernen Handschuhen. Gut ist es, wenn nur geübten Händen die Blausäurebereitung überlassen wird. Sollte im unglücklichsten Falle ein Gefäß zerspringen, oder bei dem Um-

*) Sobernheim's u. Simon's Handb. d. practischen Toxicologie S. 448.

**) Coulon, recherches et considerat. médic. sur l'acide hydrocyanique, Paris 1819. Warmblütige Thiere starben meist binnen 30 Minuten, Frösche dagegen erst nach 2 Stunden.

***) Beker, Diss. de acidi hydrocyanici vi perniciosa in plantas. Jena 1823. Göppert, de acidi hydrocyanici vi in plantas commentatio. Breslau 1827.

füllen ein Glas zerbrochen werden, so muß man den Ort so schnell wie möglich verlassen; die Thür des Laboratoriums sowie auch die Fenster sind daher stets zu öffnen. Zuletzt noch hat man Sorge zu tragen, daß das Gefäß, worin das Blausäuregas verdichtet oder aufgefangen wird, stets kühl erhalten werde, und es ist daher sehr zu tadeln, wenn die Blausäurebereitung in heißen Sommertagen vorgenommen wird. Mit diesen Vorsichtsmaßregeln bekannt, können wir nun zur Blausäurebereitung selbst schreiten, und zunächst zur Betrachtung

der wasserfreien Blausäure

übergehen, welche nach Gay-Lussac bereitet wird durch Zersetzen des Cyanquecksilbers mit Salzsäure in einer tubulirten, mit einer solchen  Gasleitungsröhre versehenen Retorte, und Hinüberleiten des so erzeugten Blausäuredampfes über Kreide und Chlorcalcium, um zunächst das Blausäuregas durch die Kreide von dem gleichzeitig mit übergehenden Salzsäuregas und durch das Chlorcalcium dasselbe vollends zu entwässern, auszutrocknen. Der Schenkel ab des Gasleitungsrohres wird dann in ein Glas befestigt, welches in ein anderes Gefäß gestellt wird, um es mit Eisstücken zu umgeben, damit das so freigewordene Blausäuregas verdichtet wird. Bei diesem Proceß wird das Cyanquecksilber (HgCy) durch Salzsäure (HCl) so zersetzt, daß das Chlor der HCl sich mit dem Quecksilber des HgCy verbindet, Chlorquecksilber bildet, welches in dem Entwicklungsgefäße zurückbleibt, während der Wasserstoff der HCl mit dem Cyan des HgCy Blausäuregas bildet, welches als solches übergeht und in der erkalteten Vorlage zu tropfbarflüssiger wasserfreier Blausäure verdichtet wird. Nach Vauquelin wird bei der Darstellung der wasserleeren Blausäure zur Zersetzung des Cyanquecksilbers statt Salzsäure Schwefelwasserstoffgas angewendet, und nach Trautwein wird die wasserleere Blausäure durch Zersetzen des krystallisirten Kaliumeisencyanür mittelst Schwefelsäurehydrat dargestellt. In

beiden Fällen wird Blausäure gebildet, und zwar nach Vauquelin, indem sich Schwefelquecksilber und Blausäure bildet, und nach Trautwein durch den Contact des Cyaneisenkaliums, Wasser und Schwefelsäure, wodurch das Wasser zersetzt wird; der Sauerstoff tritt an das Kalium des Cyankalium's bildet Kali, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali vereinigt; gleichzeitig bildet sich, indem der Wasserstoff des Wassers an das Cyan des Cyankaliums tritt, Blausäure und Cyaneisen. Wird die Mischung weiter erhitzt, so geht die Blausäure über, und das Cyaneisen bleibt nebst dem schwefelsauren Kali in dem Entwicklungsgefäße zurück. In diesem wasserleeren Zustande wird die Blausäure zu medicinischen Zwecken nicht angewendet, sondern entweder in ihrem mit Weingeiste oder mit Wasser verdünnten Zustande.

Wasserenthaltende officinelle Blausäure.

Fast die meisten empfohlenen Methoden zur Darstellung der Blausäure liefern ein Product von verschiedener Beschaffenheit und verschiedener Stärke, und es wäre wünschenswerth, wenn sämtliche Medicinalcollegien bei Abfassung von Dispensatorien dahin übereinkämen, daß man die officinelle Blausäure durch Vermischen der wasserleeren Blausäure mit Wasser und zwar nach folgendem Verhältniß bereiten liefse: $10\frac{1}{2}$ Gran wasserfreier Blausäure werden mit 336,2 Gran destillirtem Wasser vermischt, dadurch erhält man stets eine Blausäure, die 3 Proc. wasserfreie Blausäure enthält.

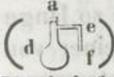
Darstellung. Nach der Pharmac. Bor. soll 1 \mathfrak{z} fein zerriebenes Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) mit 2 Unzen reiner Phosphorsäure *) von 1,13 spec. Gew. und 3 Unzen alkoholisirten Weingeistes vermischt, und das-

*) Das Verhältniß des Cyaneisenkaliums zu der vorgeschriebenen Menge Phosphorsäure ist zu gering, und man würde, wie auch schon W. Döbereiner in seinem Handb. der pharmac. Chemie bemerkt, noch einmal so viel Blausäure gewinnen, wenn auf \mathfrak{z} Blutlaugensalz, statt $\mathfrak{z}\text{ij}$, $\mathfrak{z}\text{iv}$ Phosphorsäure angewandt würden.

selbe aus einem etwas hohen gläsernen Kolben, dessen Mündung mit Musselin bedeckt und mit einem Helm nebst Vorlage, die $1\frac{3}{4}$ Alkohol enthält, luftdicht verbunden ist, bei gelindem Feuer destillirt werden, so lange, als etwas Flüssiges übergeht, und bis der Rückstand nur noch etwas feucht erscheint, wobei die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte Vorlage, wie schon oben gesagt wurde, stets kühl erhalten werden muß, was am besten durch Umlegen mit Eisstücken geschieht. Nach Beendigung der Destillation und nachdem der Apparat erkaltet ist, wird dem Destillate so viel Alkohol hinzugesetzt, bis das Gesamtgewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. Diese Blausäure wird dann vorsichtig in $3\frac{1}{2}$ Gläser vertheilt und in vor dem Lichte geschützten kühlen Räumen aufbewahrt.

Nach Geiger erhält man sie durch Destillation von 4 Theilen krystallisirtem Cyaneisenkalium mit 18 Theilen Wasser und 2 Theilen Schwefelsäurehydrat. In die Vorlage werden 20 Theile Wasser gegeben, und dann wird der Inhalt der Retorte so lange in einem Wasserbade erhitzt, bis das Destillat 38 Theile wiegt.

Die einfachste und zweckmäsigste Art, die Blausäure zu bereiten, besteht nach Düflos, wozu ich aber statt einer tubulirten Retorte folgenden Glasapparat empfehle

() welcher, wie Figur zeigt, in einem Kolben besteht, der oben bei a mit einem gewöhnlichen Kork luftdicht verschlossen werden kann, an dessen Hals eine Gasleitungsröhre eingeschmolzen ist, der Kolben wird bis d in ein Chlorcalciumbad gesetzt, der Schenkel ef wird mittelst eines durchbohrten Korkes in eine Flasche gebracht, in welcher sich 4 Theile aq. dest. befinden, und welche zur bessern Abkühlung noch in ein anderes Gefäß mit kaltem Wasser gestellt wird. Hierauf bringt man in den Kolben durch die Öffnung a 2 Theile zerriebenes krystallisirtes Kaliumeisencyanür *), und übergießt

*) Das käufliche Kaliumeisencyanür enthält sehr häufig Minima von Chlorkalium, in welchem Falle man eine salzsäure-

dasselbe mit einer völlig erkalteten Mischung aus 4 Theilen Wasser und 1 Theil gereinigter concentrirter Schwefelsäure, dann wird die Öffnung a mit einem Kork luftdicht verschlossen, welcher zur größern Sorgfalt noch mit nasser Blase umwunden werden kann. Das Chlorcalciumbad muß so lange erhitzt werden, bis die Flüssigkeit in der Röhre ef nicht mehr niedergedrückt wird, sondern vielmehr in die Höhe zu steigen beginnt; sobald sich dieses zeigt, kann man den Proceß als beendet ansehen; der Apparat wird dann aus dem Chlorcalciumbade nebst der Gasleitungsröhre aus der nunmehr fertigen Blausäure herausgenommen, in kleine Gläser vertheilt und in vor dem Lichte geschützten kühlen Räumen aufbewahrt. Soll diese Blausäure aber zu medicinischen Zwecken verwendet werden, so muß sie auf ihre Stärke, d. h. auf ihren Gehalt an wasserleerer Blausäure geprüft und je nach ihrem Gehalt mit aq. destill. verdünnt werden, um eine 3 bis 4 u. s. w. procenthaltige Blausäure zu erhalten. Dies geschieht am besten mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche in einer blausäurehaltigen Flüssigkeit einen weißen Niederschlag von Cyansilber erzeugt, von welcher Menge der Gehalt der wasserleeren Blausäure irgend einer Blausäure oder einer blausäurehaltigen Flüssigkeit bestimmt wird. Zu diesem Zweck wird zu einer bestimmten gewogenen Menge Blausäure so lange salpetersaures Silberoxyd hinzugesetzt, als in einer von der Flüssigkeit abfiltrirten Probe durch salpetersaures Silberoxyd noch ein weißer Niederschlag entsteht; der Niederschlag (Cyansilber) wird hierauf durch ein zuvor abgewogenes Filter abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Gesetzt, man hätte z. B. in 100 Gran Blausäure 15 Gran getrocknetes Cyansilber erhalten, so würde, da 5 Gran Cyansilber

haltige Blausäure erhält, eine Verunreinigung, die umgangen wird, wenn das Blutlaugensalz zuvor nochmals umkrystallirt wird, wodurch das Chlorkalium in der Mutterlauge aufgelöst zurückbleibt.

genau 1 Gran wasserleerer Blausäure entsprechen, in diesem Falle die fragliche Blausäure, 3 Gran wasserleere Blausäure, enthalten. Hätte man ferner von der oben beschriebenen Blausäure, und zwar in 100 Theilen 30 Gran getrocknetes Cyansilber erhalten, so müßte, wenn eine 3 Proc. haltige Blausäure vorgeschrieben ist, die so dargestellte Blausäure mit ihrem gleichen Gewichte aqua destill. verdünnt werden *). — So läßt sich ferner auch die Blausäure nach Clark's Vorschrift ohne Destillation darstellen, indem man 72 Gran Weinstein in einer Unze Wasser auflöst, die Lösung mit 32 Gran Cyankalium **) vermischt und nach anhaltendem Umschütteln in einem zugestöpselten Gläschen in kaltes Wasser stellt, damit sich der gebildete Weinstein absetzen kann. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit abgegossen, diese Blausäure enthält 13 Gran wasserleere Blausäure, und der Weinsteingehalt derselben beträgt 5 Gran. Dieses Verfahren ist namentlich von Buchner (dessen Repertor.

*) Zur Bestimmung des wahren Blausäuregehaltés hat man noch andere Methoden, wie namentlich die Berlinerblaubildung, sowie auch das Schütteln mit Quecksilberoxyd vorgeschlagen, indefs keine von diesen Methoden liefert so zuverlässige Resultate, als wie das bereits Angegebene. Über die Prüfung der Blausäure, sowie der blausäurehaltigen Wässer vergl. Jahn, A. d. Ph. 21. Bd. S. 149, oder Lindes Jahrb. d. Pharmac. Jahrg. 1837. S. 71—99. Ferner über denselben Gegenstand Düfflos, ph. Centralbl. 1837. S. 559.

**) Das Cyankalium (eine Verbindung von gleichen M.G. Cyan und Kalium) wird zu diesem Zweck durch Schmelzen des entwässerten Cyaneisenkaliums in einer schmiedeeisernen Flasche bei anfangender Weißglühhitze, bis sich kein Stickstoffgas mehr entwickelt, bereitet. Die Masse wird in destillirtem Wasser aufgelöst, von dem gebildeten Kohleneisen abfiltrirt und bis zur Krystallisation verdampft. Nach Wittstein (Buchn. Repert. Bd. LXV. S. 363—366.) wird es dargestellt, durch directe Verbindung des Ätzkali's mit Blausäure. Dasselbe erscheint farb- und geruchlos, besitzt einen scharfen, stechenden, alkalischen und bittermandelartigen Geschmack, krystallisirt in Würfeln und deren abgeleiteten Formen und wird an der Luft durch Absorbition von Kohlensäuregas zersetzt, wobei die Flüssigkeit einen Geruch nach Blausäure zeigt.

II. Reihe. Bd. XVI. H. 1. S. 80—85.) in neuester Zeit deswegen empfohlen worden, weil man hiernach die Blausäure sich jederzeit frisch verschaffen kann.

Eigenschaften der wasserleeren Blausäure. Bei gewöhnlicher Temp. ist sie wasserhell, tropfbarflüssig, zeigt bei einer Temp. von $+7^{\circ}$ ein spec. Gew. von 0,70583, gesteht bei -15° zu einer festen krystallinischen Masse, verdunstet sehr rasch, besitzt einen starken durchdringenden Geruch nach bittern Mandeln und einen kühlenden, dann brennenden, kratzenden Geschmack, welcher ein eigenthümliches, höchst unangenehmes Gefühl im Schlunde zurückläßt; ist, wie schon oben erwähnt, das fürchterlichste aller Gifte (die Gegenmittel siehe S. 404), und besteht in 100 Theilen nach Gay-Lussac aus 44,65 Kohlenstoff, 51,71 Stickstoff und 3,64 Wasserstoff. Sie reagirt sauer. Die Eigenschaften der wässrigen Blausäure stimmen mit denen der wasserleeren überein, indess treten sie nur im mindern Grade hervor und sie wirkt weniger giftig; sie zersetzt sich, und insbesondere unter Zutritt des Lichtes, der Wärme und atmosphärischen Luft, wodurch sie zum Theil in Cyanammonium verwandelt wird. Diese Zersetzung der Blausäure wird indess theilweise verhindert durch die Anwendung von Alkohol *) statt Wasser, d. h. dafs man bei der Bereitung der Blausäure den Blausäuredampf, statt von Wasser, von Alkohol absorbiren läßt. Wird die Blausäure oder irgend eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit so viel Ätzkalilösung vermischt, dafs der Geruch der Blausäure verschwindet, und setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Lösung eines Eisenoxyduloxysalzes, so erfolgt ein blaugrüner Niederschlag; wird hierauf etwas Salzsäure hinzugesetzt, so erscheint der Niederschlag schön blau. Dieses Verhalten ist gewifs so charakteristisch, dafs dasselbe für das beste Erkennungsmittel der Blausäure angesehen werden kann.

*) Eine alkoholhaltige Blausäure in gelben Gläsern aufbewahrt erhält sich Jahre lang.

Prüfung der medicinischen Blausäure.

Sie muß wasserhell, nicht gelb gefärbt aussehen, sich ohne einen Rückstand verflüchtigen lassen; wird sie auf einer Uhrschale gelinde erhitzt, bis sie ihren eigenthümlichen Geruch verloren hat, so darf der Rückstand Lakmuspapier nicht mehr röthen; findet dieses statt, so deutet dieses auf einen Gehalt von Ameisensäure hin, und in diesem Falle wird, wenn die ameisensäurehaltige Blausäure mit rothem Quecksilberoxyde gelinde erhitzt wird, das rothe Quecksilberoxyd geschwärzt, indem sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul absetzt. Wird sie mit Wasser verdünnt, so darf durch eine Lösung von Chlorbaryum kein weißer in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entstehen; ebenso darf durch salpetersaures Silberoxyd kein weißer in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag erfolgen; im ersten Falle würde diefs auf eine Verunreinigung von Schwefelsäure, im zweiten Falle dagegen auf einen Gehalt von Salzsäure deuten. Kalkwasser darf keinen weißen Niederschlag verursachen, sonst enthält sie Phosphorsäure. Erfolgt durch eine Auflösung eines Eisenoxyduloxysalzes eine blaugrüne Färbung, so war die Blausäure theilweise in blausaures Ammoniak verwandelt, erscheint aber die Flüssigkeit braunroth gefärbt, so enthält die Blausäure Schwefelblausäure, namentlich dann, wenn man die Blausäure nach der Vanquelin'schen Vorschrift dargestellt hatte. In diesem Falle muß sie noch auf Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd geprüft werden, welches von der Blausäure nicht schwarz gefärbt werden darf. Ferner darf Schwefelwasserstoffwasser keinen schwarzen Niederschlag hervorbringen, in diesem Falle könnte sie entweder Blei oder Quecksilber enthalten; endlich muß sie noch auf ihren Gehalt an wasserleerer Blausäure geprüft werden.

Anwendung. Die Blausäure wird nur in ihrem verdünnten Zustande, und mit der größten Vorsicht sowohl innerlich als äußerlich angewandt.

Mit den salzfähigen Basen bildet die Blausäure unter Wasserbildung Cyanmetalle, welche in Wasser theils lös-

lich, theils unlöslich sind, von denen die in Wasser löslichen, namentlich die Verbindungen des Cyans, mit denen der Metalle der Alkalien sehr leicht zersetzt werden. Die Cyanmetalle verbinden sich mit andern, z. B. Cyaneisen mit Cyankalium u. s. w., und bilden die Doppelcyanide, die entweder krystallisirbar oder unlöslich sind; diesen analog verhält sich Cyanzink, Cyannickel u. s. w., welche ebenfalls mit andern Cyanmetallen entweder krystallisirbare oder in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen.

Mit dem Schwefel bildet das Cyan das Schwefelcyan, das Radical

der Schwefelblausäure ($\text{CyS}^2 + \text{H} = 53,43$).

Synonyme und Geschichtliches. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Anthrazothionsäure, Winterl's Blutsäure. Wurde von Rink entdeckt.

Vorkommen und Bildung. Kommt vorzüglich in den Blüthen und Saamen der Cruciferen vor, und wird gebildet, wenn Schwefelcyan und Wasserstoff im Entwicklungsmomente sich begegnen.

Bereitung. In ihrem in Alkohol gelösten Zustande erhält man sie, wie W. Döbereiner gezeigt hat, ohne Destillation, wenn man eine weingeistige Auflösung von 98 Gewichtstheilen Schwefelcyan - Kalium *) mit einer Auflösung von 115 Gewichtstheilen krystallisirter Weinstein-säure vermischt, das Gemische 1 Stunde lang schüttelt und hierauf filtrirt. Das Filtrat enthält die Schwefelblausäure, der Rückstand dagegen ist saures weinsteinsaures Kali. Nach Vogel wird sie auch erhalten, wenn das Schwefelcyankalium in Wasser gelöst mit Phosphorsäure

*) Das Schwefelcyankalium ($\text{KS} + \text{CyS}$) wird, wie ich gezeigt habe (siehe meine Abhandlung in Erdmann's J. f. pr. Chem. IV. S. 300), rein dargestellt durch Schmelzen von 30 Th. Cyanquecksilber, 12 Th. Ätzkali und 4 Th. Schwefel, Auslaugen der schwarzgrauen Masse mit absol. Alkohol, Filtriren, Abdampfen bis zum $\frac{2}{3}$ und Krystallisation.

der Destillation unterworfen wird. Als Rückstand erhält man hier phosphorsaures Kali, während die Schwefelblausäure übergeht. Statt der Phosphorsäure kann auch zur Zersetzung des Schwefelcyankaliums verdünnte Schwefelsäure angewandt werden. In diesem Falle wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff bildet mit dem Kalium Kali, welches mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet, welches als Rückstand zurückbleibt, während der Wasserstoff, der andere Bestandtheil des Wassers, an das Schwefelcyan tritt und als Schwefelblausäure übergeht. Andere Verfahrungsarten siehe in Geiger's neuester Aufl. d. Pharmacie, 1. Bd. S. 645.

Eigenschaften. Die wässrige Schwefelsäure bildet eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und Geschmack, besitzt ein spec. Gew. von 1,022, verursacht in den Lösungen der Eisenoxydsalze blutrothe Färbungen, weshalb sie als das empfindlichste Reagens der Eisenoxydsalze angesehen werden kann. Mit den Metallen bildet sie Schwefelcyanmetalle (Sulphocyanide).

Ebenso geht das Cyan mit dem Brom, Jod und Chlor Verbindungen ein, die bis jetzt noch kein pharmaceutisches Interesse gewonnen haben.

4) *Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Schwefel.*

Schwefelalkohol (Schwefelkohlenstoff).

Chemische Formel $CS_2 = 37,1$.

Geschichtliches. Wurde 1796 von Lampadius entdeckt, von Desormes, Clement, Berzelius u. A. untersucht.

Bildung und Bereitung. Bildet sich, wenn Kohle und Schwefel in der Rothglühhitze zusammentreffen; dies geschieht, wenn Schwefelkies (natürlich vorkommendes Schwefeleisen) mit Kohle oder andern kohlereichen Körpern, als Zucker, Harz u. s. w. geglüht wird. Lampadius bereitete denselben durch Destillation

von 12 bis 16 Theilen feingepulvertem Schwefelkies (statt des Schwefelkieses kann auch Schwefelantimon angewandt werden). Zu diesem Zweck eignet sich besonders der von Schröder in Grätz empfohlene Apparat, welcher in d. Repert. f. d. Pharmac. Bd. 15. H. 3., und in dem pharmac. Centralbl. Jahrgang 1839. Nr. 48 abgebildet ist. Dieser Apparat besteht nämlich in einem Gefäß von Thon oder von Graphitmasse, welches unten mit einer schief aufwärts gehenden thönernen Röhre *) versehen ist, welche mit Thon gut verschmiert wird. Dieses Gefäß wird mit Kohlenstücken angefüllt und auf den Rost eines Windofens gestellt. Auf dasselbe wird ein thönerner Helm gesetzt, dessen Rohr durch eine eiserne Röhre verlängert wird, die durch ein Kühlfafs geht und sich in eine mit Wasser gefüllte Vorlage mündet, worin sich der erzeugte Schwefelalkohol sammelt. Dieser gewonnene Schwefelalkohol wird, um ihn von dem harzigen Stoff und überschüssigen Schwefel zu befreien, zunächst mit Schwefelsäure geschüttelt und dann einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen, stechenden Geschmack und einen durchdringenden unangenehmen Geruch zeigt, besitzt ein spec. Gew. von 1,272, ist sehr flüchtig, erzeugt beim Verdunsten eine bedeutende Kälte, ist sehr brennbar, siedet schon bei 42° Cels., besitzt eine sehr starke lichtbrechende Kraft, löst sich im Alkohol und Äther, in Wasser dagegen ist er unlöslich. Ätherische Öle, Kamphor, Phosphor und Schwefel werden von demselben gelöst, Brom bildet mit demselben eine rothe, Jod eine amethystfarbene Flüssigkeit, noch $\frac{1}{2000}$ Jod bildet mit dem Schwefelalkohol eine rosenrothe Flüssigkeit, wes-

*) Die Röhre, welche durch die Wandung des Windofens herausragt, dient zum allmählichen Eintragen des Schwefels, nachdem die Kohle in dem thönernen Gefäß zum Glühen erhitzt ist, und muß während der Zeit mit einem Thonstößel verschlossen werden.

halb beide sich gegenseitig als sehr empfindliche Reagentien verhalten. Im Handel kommt er stets in Gläsern unter Wasser aufbewahrt vor, und muß stets in kühlen Räumen aufbewahrt werden. Wird der Schwefelalkohol mit einer geistigen Lösung von Kali vermischt, so entsteht Xanthogensäure, welche sich in Verbindung mit dem Kali aus der Flüssigkeit krystallinisch ausscheidet.

Anwendung. Dieser Körper wurde zuerst von W. Döbereiner als Arzneimittel empfohlen. Lampadius (s. dessen Schrift über den Schwefelalkohol u. s. w. Freiberg 1826,) empfahl ihn als ein belebendes Riechmittel, sowie auch gegen Lähmungen und Rheumatismen.

Mit den Metallen, wie z. B. mit dem Eisen, bildet der Kohlenstoff die Kohlenmetalle (Carbonide).

11) Bor (Boron).

Chemisches Zeichen B = 10,914.

Bor ist die brennbare Grundlage der Borsäure, welche in Verbindung mit Natron als Tincal natürlich vorkommt. Derselbe wurde im Jahre 1809 von Gay-Lussac, Thenard und Davy entdeckt, und 1824 von Berzelius untersucht.

Vorkommen. Das Bor kommt nie frei, sondern stets oxydirt als Boraxsäure, frei als Sassolin, gebunden an Natron als Tincal, an Talkerde und an andere Grundlagen gebunden im Baracit, Axinit, Schörl, Datolith u. a. vor.

Bereitung und Eigenschaften. Man erhält es durch Glühen der verglasten Boraxsäure (BO^6) mit Kalium, ein Metall, welches der Boraxsäure den Sauerstoff entzieht und mit diesem Kali (KO) bildet; wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Kali auf, das Bor dagegen bleibt als eine pulverige, dunkelbräunlichgrüne, unschmelzbare, nicht zu verflüchtigende Masse zurück, welche mit 6 M.G. Sauerstoff

die officinelle Borsäure (acidum boracicum) bildet.

Ihre chemische Formel ist daher = $\text{BO}^{\circ} + 6 \text{HO} = 112,914$.

Synonyme. Sal sedativum Hombergii, Sal vitrioli narcoticum s. volatile Boracis, Flores Boracis.

Geschichtliches und Vorkommen. Sie wurde 1702 von Homberg entdeckt, und kommt, wie bereits oben gesagt wurde, frei als Sassalin, theils auch gebunden vor.

Bereitung. Die ursprünglichste Bereitung von Homberg (s. d. Essays in den Mém. de l'acad. des sciens de Paris 1702) bestand in einer Destillation des Eisenvitriols und Borax's (boraxsaures Natron). Nach dieser Methode wird aber nur äußerst wenig Säure erhalten; leichter und vollständiger erfolgt die Gewinnung und Ausscheidung der Borsäure aus seiner Verbindung mit Natron, wenn 15 Theile Borax in 40 Theilen kochendem Wasser aufgelöst werden, die Flüssigkeit filtrirt und dem noch heißen Filtrat tropfenweise unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 4 Theile concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. zugesetzt wird. Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird das borsaure Natron zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Natron, und läßt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt die Borsäure als schwerlöslicher Körper in weißen glänzenden Schuppen heraus. Die von der ausgeschiedenen Borsäure abfiltrirte Flüssigkeit, welche das schwefelsaure Natron aufgelöst enthält, ist immer noch Boraxsäurehaltig, sie muß daher, um die letzten Antheile von Boraxsäure zu gewinnen, bis ungefähr auf $\frac{2}{3}$ abgedampft und aufs Neue zum Erkalten hingestellt werden, woraus sich dann nach einiger Zeit noch eine nicht unbedeutende Menge Borsäure abscheidet. Sämmtliche auf dem Filter erhaltene Borsäure wird hierauf wiederholt in dem 6fachen Gewicht heißen Wassers gelöst und zum Krystallisiren ruhig hingestellt; die Krystalle werden hierauf bei mäßiger Wärme getrocknet und in einem Glase aufbewahrt.

Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt in weissen, fettglänzenden, zarten Schuppen, ist geruchlos, besitzt einen kaum säuerlichen, mehr bitterlich kühlenden Geschmack. Der Wassergehalt der Säure ist theils als Krystallwasser, theils als Hydratwasser anzusehen. Bei 15° R. löst sie sich in 25,66, bei 20° in 14,88, bei 40° in 10,16, bei 80° in 2,97 Theilen Wasser auf, die Lösung reagirt schwach sauer, wogegen ihre Lösung im Alkohol schwach alkalisch reagirt. Wird diese alkoholische Lösung angezündet, so verbrennt der Alkohol mit zeisiggrüner Flamme, ein Verhalten, wodurch die Borsäure erkannt und von andern Säuren unterschieden werden kann *). In gelinder Hitze verliert sie zum Theil ihr Krystallwasser, wodurch sie verwittert, wird sie noch stärker erhitzt, so schmilzt sie zu einem farblosen durchsichtigen Glase.

Prüfung und Anwendung. Sie ist als rein anzusehen, wenn sie sich im heißen Alkohol, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auflöst. Früher wurde sie innerlich als Arzneimittel angewendet, jetzt gebraucht man sie nur noch als flussbeförderndes Mittel zum chemischen Gebrauch.

Mit den salzfähigen Basen bildet sie basische, neutrale, zwei und vierfach saure Salze, von denen die Verbindungen mit den Alkalien alkalisch reagiren und in Wasser löslich, wogegen die Verbindungen mit den Metalloxyden in Wasser unlöslich sind. In der Glühhitze schmelzen die sauren boraxsauren Salze zu einem durchsichtigen Glase, welches im flüssigen Zustande die Metalloxyde mit verschiedenen Farben auflöst, und deshalb gebraucht man sie auch zu Löthrohrversuchen.

Mit dem Fluor, Chlor und Schwefel geht das Bor ebenfalls Verbindungen ein.

*) Ist die Borsäure aber an Basen gebunden, so müssen sie zunächst mit concentrirter Schwefelsäure, und dann mit Alkohol übergossen werden; wird dann der Alkohol angezündet, und die Masse mit einem Glasstabe umgerührt, so brennt der Alkohol ebenfalls mit zeisiggrüner Farbe.

12) Kiesel (Silicium).

Chemisches Zeichen Si = 22,221.

Kommt in der Natur nie rein, sondern stets oxydirt als Kieselerde, und am reinsten als Bergkrystall vor, ist als das Radical der Kieselsäure anzusehen, welches im Jahre 1824 von Berzelius durch Glühen von Fluorsilicium-Natrium mit Kalium und Behandeln der geglühten Masse mit Wasser dargestellt wurde.

Eigenschaften. Es hat eine dunkelbraune Farbe, ist pulverig, ohne Metallglanz, leitet die Electricität nicht, wird selbst von den stärksten Mineralsäuren weder oxydirt noch aufgelöst, und bildet mit 3 M.G. Sauerstoff die

Kieselsäure $\text{SiO}^3 = 46,221$,

welche in großer Menge im Mineralreiche, und zwar rein als Bergkrystall (Quarz) u. s. w., sowie auch in geringer Menge in dem Pflanzen- und Thierreiche vorkommt. Sie wird erhalten, wenn Fluorsiliciumgas in Wasser hineingeleitet wird, oder wenn 3 Theile Potasche mit 1 Theil feingepulvertem Quarz in der Glühhitze geschmolzen wird; dadurch entsteht kieselsaures Kali, welches, mit verdünnter Salzsäure behandelt, unter Bildung von Chlorkalium (und Ausscheidung von Kieselsäure) zersetzt wird. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Kieselsäure ist gallertartig und als Kieselsäurehydrat anzusehen, welches beim Glühen reine Kieselsäure (Kieselerde) hinterläßt. In diesem Zustande erscheint sie als ein höchst feines, weißes, sich rauh anfühlendes Pulver. Die natürlich vorkommende stellt wasserhelle, bis durchscheinende, weiße Krystalle dar, deren Kernform ein Rhomboeder ist, und besitzt ein spec. Gew. von 2,7. Sowohl die künstlich dargestellte, als natürlich vorkommende ist völlig geschmacklos, verhält sich indifferent auf die Pflanzenfarben und bildet mit salzfähigen Basen, namentlich mit den Alkalien, bei vorherrschender Kieselerde in der Glühhitze durchsichtige, in Wasser unlösliche Verbindungen (das Glas), hingegen bei vorherrschendem Alkali in Wasser lösliche Verbindungen, die durch starke

Mineralsäuren, als Salzsäure u. s. w. unter Ausscheidung von Kieselerdehydrat zersetzt werden.

Mit dem Chlor bildet das Silicium eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, mit dem Fluor *) ein Gas und mit dem Schwefel eine weisse erdige Masse, das Schwefelsilicium.

Zweiter Abschnitt.

II. Metalle.

Vergleicht man die physicalischen Eigenschaften der nichtmetallischen Körper mit denen der Metalle, so wird es schwer, eine scharfe Grenze zwischen beiden festzustellen; wenn auch Gold und Stickstoff sich wesentlich von einander unterscheiden, so giebt es doch andere, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Selen, Arsenik, Antimon und Tellur, die sich so nähern, daß man einige von diesen zu den Metallen, andere wieder zu den Metalloiden rechnen könnte. Die Metalle zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: 1) durch ihren eigenthümlichen Glanz, 2) durch ihre Undurchsichtigkeit, 3) durch ihr vollkommenes Leitungsvermögen für Electricität und Wärme, und daß sie als die vorzüglichsten Erreger des Galvanismus anzusehen sind, 4) durch ihr überwiegendes spec. Gew., dasselbe beträgt von 0,860 bis 22, 5) sie sind theils dehnbar, theils spröde, 6) sie sind in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich, nur das Quecksilber macht hiervon eine Ausnahme, welches im Verhältniß seiner sehr geringen Tension als Gas in Wasser löslich ist. (Vergl. Stickel's gekrönte Preisschrift über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers, Wigger's Abhandl. in d. Ann. d. Ph. Bd. XXII. H. 3. S. 327—328, und meine Abhandlung in Erdm. Journ.

*) Das Fluorsiliciumgas wird erhalten, wenn Flußspath mit Quarz im feinzerrichtenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, in einem Gasapparat gelinde erhitzt, und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen wird.

f. pr. Ch. Bd. XV. H. 3. S. 123—124.) Endlich sind sie mit Ausnahme des Quecksilbers alle fest. Sie werden eingetheilt: in leichte und schwere Metalle.

A. Die leichten Metalle sind erst seit 1807 von Davy bekannt geworden; sie sind weich, ohne Klang, leicht schmelzbar, zum Theil auch flüchtig, in der Kälte mehr oder minder spröde, besitzen eine ungemene Verwandtschaft zum Sauerstoff und sind in Verbindung mit diesem als die stärksten Salzbasen anzusehen. Ihr spec. Gew. ist sehr gering, es beträgt von 0,860 bis 4. Diese werden wieder eingetheilt:

α) in die Metalle der reinen Alkalien, deren Oxyde die reinen, fixen, anorganischen Alkalien (vgl. S. 151) bilden, von denen das Kalium und Natrium officinelle Verbindungen liefert;

β) in die Metalle der erdigen Alkalien, deren Oxyde die erdigen Alkalien (vergl. S. 151) darstellen, von denen officinelle Verbindungen das Baryum, Calcium und Magnesium liefert;

γ) in die Metalle der eigentlichen Erden, deren Oxyde die eigentlichen Erden (vergl. S. 153) darstellen, von denen uns nur das Aluminium officinelle Verbindungen liefert.

B. Die schweren oder Erzmehalle besitzen ein spec. Gew. von 6 bis 22, von denen einige mit dem Sauerstoff Säuren darstellen, andere dagegen nur Basen. Diese werden nach Berzelius wieder eingetheilt:

α) in electronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit dem Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen; dahin gehören die officinellen: Antimon und Arsenik;

β) in electropositive Metalle, d. h. solche, die vorzugsweise den electropositiven Bestandtheil salzartiger Verbindungen ausmachen; dahin gehören die officinellen: Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Kadmium, Zink, Eisen und das Mangan. Oder man theilt die schweren Metalle auch in unedle und edle Metalle.

Erste Abtheilung.

Leichte Metalle und ihre officinellen Verbindungen.

1) Kalium.

Chemisches Zeichen K = 39,2.

Synonyme, Geschichtliches und Vorkommen. Kalimetall (Potassium). Dasselbe wurde 1807 von H. Davy dargestellt, und kommt in der Natur nie rein, sondern stets oxydirt als Kali, in Verbindung mit Säuren, im Mineralreiche, Pflanzenreiche und in geringer Menge im Thierreiche vor.

Bereitung. Das Kalium erhält man 1) auf pyrochemischem Wege, durch Destillation eines Gemenges von Kohle und kohlensaurem Kali (wozu sich am besten der geglähte rothe Weinstein eignet) in der Weißglühhitze aus einer Retorte von Schmiedeeisen und Hineinleiten der Dämpfe in mit Steinöl gefüllte Gefäße. Bei dem Glühen dieser Mischung wird Kalium und Kohlenoxydgas gebildet, das Kalium setzt sich in dem Steinöl in kleinen Kügelchen ab, das Kohlenoxydgas dagegen entweicht; außerdem erhält man in der Vorlage noch eine schwarze pyrophorische Masse, bestehend aus Kohle, Kalium, krockon- und oxalsaurem Kali. — Das so gewonnene Kalium muß nochmals der Destillation unterworfen werden. In geringer Menge erhält man es auch durch Behandeln des Kalihydrats mit Eisenfeile in der Glühhitze, sowie 2) nach Davy, wenn mit wenig Wasser befeuchtetes Kalihydrat in den Kreis einer sehr mächtigen galvanischen Säule gebracht wird.

Eigenschaften. Es ist das leichteste unter allen Metallen, sein spec. Gew. beträgt 0,865, es ist zinnweiß, in der Kälte hart und spröde, bei 14° ist es weich, bei 46° R. ist es flüssig und in der Weißglühhitze in Destillirapparaten geht es in grünen Dämpfen über, ist Leiter der Electricität und Wärme.

Anwendung. In der neuesten Zeit ist es zum Bren-

nen auf der Haut anstatt des Siegelacks empfohlen worden, außerdem dient es zur Untersuchung und insbesondere zur Reduction vieler Oxyde, sowie auch die Erdmetalle aus ihrer Verbindung mit Chlor abzuschneiden.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sowie auch von Wasser wird es unter Lichtentwicklung zu Kali oxydirt, es besitzt demnach zu dem Sauerstoff die größte Verwandtschaft und muß deshalb stets in einem sauerstofffreien Körper unter Steinöl aufbewahrt werden.— Bis jetzt sind 3 Oxydationsstufen bekannt: das Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd, von denen nur das Oxyd in Verbindung mit Wasser als ein Gegenstand der Pharmacie zu betrachten ist.

Ätzkali (Kali causticum).

Chemische Formel $KO + HO = 56,2$.

Geschichtliches. Schon die Römer und Griechen kannten das wäßrige Ätzkali, das trocken dagegen scheint erst im 13. Jahrhundert bekannt geworden zu seyn.

Darstellung. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird es aus dem mit Kohle gereinigten, einfach kohlen-sauren Kali dargestellt, indem in einem eisernen blanken Kessel 2 Theile in 20 Theilen Wasser gelöst werden, und der erhitzten Lösung so lange Kalkhydrat (mit Wasser gelöschter, gut gebrannter Kalk, welcher mit Säuren nicht brausen darf; 10 Theile kohlen-saures Kali erfordern 4,03 Kalkerde, indess um die Operation zu beschleunigen, setzt man in der Regel 6 bis 8 Theile hinzu) mit Hilfe eines Porcellanspatels hinzusetzt, bis eine abfiltrirte Probe auf einen Zusatz von Säure nicht mehr braust, und auf einen Zusatz von Kalk oder Barytwasser keine Trübung mehr erfolgt. Hierauf wird die ganze Masse in ein zuvor erwärmtes Glas gebracht und so lange gut bedeckt stehen gelassen, bis sich aller kohlen-saure Kalk abgelagert hat und die Flüssigkeit völlig klar erscheint; hierauf wird die Flüssigkeit, welche das Ätzkali gelöst enthält, langsam abgegossen, oder mit Hilfe einer Pipette, wozu auch

ein gewöhnlicher Heber angewandt werden kann, abgenommen. Dadurch erspart man das so lästige Filtriren durch Spitzbeutel u. s. w, wodurch ohnehin die Kalilauge verunreinigt wird, und das Ätzkali dadurch gefärbt erscheint. Die so von dem Rückstande abgeegossene Flüssigkeit wird hierauf so schnell wie möglich bei raschem Feuer in einem guten blanken eisernen Kessel abgedampft. Dampft man die Lauge nur bis zu einem spec. Gew. von 1,34 ab, so erhält man die officinelle Ätzlauge (*Liquor kali caustici*), wird sie aber so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem kalten Blech erstarrt, in einem silbernen Tiegel so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig fließt, und in Formen oder auf ein kaltes Blech gegossen, so erhält man es in fester Form, und zwar im erstern Falle wird es *Kali causticum in baculis*, und im letztern Falle *Kali causticum in tabulis* genannt. Dasselbe muß, da es sehr leicht feucht wird und Kohlensäure anzieht, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. — Kommt kohlen-saures Kali ($\text{KO} + \text{CO}^2$) mit gelöschtem Kalk ($\text{CaO} + \text{HO}$) in Berührung, so tritt der Kalk an die Kohlensäure, bildet eine schwerlösliche Verbindung, kohlen-sauren Kalk, während das Kali sich mit dem Wasser vereinigt, Kalihydrat bildet, welches im Wasser aufgelöst bleibt.

Eigenschaften. Das geschmolzene Kalihydrat erscheint als eine weiße, harte, spröde Masse, welche der Luft ausgesetzt zerfließt und nach und nach in einfach kohlen-saures Kali verwandelt wird. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; wird 1 Th. in 6 Th. Alkohol aufgelöst, so erhält man die *Tinct. kalina Ph. Bor.*, die früher *Tinct. Antimonii acris* genannt und durch Verpuffen des Antimonmetalls mit Salpeter und Auslaugen mit Alkohol dargestellt wurde. Krystallisirt in wasserhellen 4seitigen Säulen erhält man das Ätzkali beim Erkalten einer concentrirten wäsrigen Lösung desselben. Thierische Körper, wie Haare, Seide, werden von Ätzkalilauge aufgelöst, Fette und fette Öle werden in Seifen verwandelt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Ein geringer Gehalt von fremdartigen Salzen, als schwefelsaures Kali, Chlorkalium u. s. w. beeinträchtigt die Anwendung desselben nicht, und ist bei der Prüfung zu übersehen. Es ist namentlich dann als rein anzusehen, wenn es sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in Alkohol auflöst, scheiden sich hierbei gelbe Flocken aus, so enthielt es Eisenoxyd. Übrigens darf es nicht gefärbt seyn, beim Neutralisiren mit Salpetersäure nicht aufbrausen und die Flüssigkeit nicht getrübt werden; im erstern Falle würde es kohlen-saures Kali, im letztern Kieselerde enthalten. Enthält es Thonerde (Alaunerde), so entsteht in einer wässrigen Lösung durch Zusatz von Salmiak ein weißer Niederschlag. Enthält es Chlorkalium, so entsteht in der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd ein weißer, käsiger Niederschlag; enthält es schwefelsaures Kali, so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum ein in Salz- und Salpetersäure unlöslicher, weißer Niederschlag; entsteht ferner durch Blutlaugensalz ein blauer Niederschlag, so enthält es Eisen, erscheint der Niederschlag braunroth, so enthält es Spuren von Kupfer.

Anwendung. Das Kali caustic. wird in der Chirurgie als Ätzmittel angewandt, sowie in seinem gelösten, verdünnten Zustande zu Injectionen; in der Pharmacie gebraucht man es zur Darstellung mehrerer pharmaceutischer Präparate, sowie auch in der analytischen Chemie als Reagens und namentlich als Scheidungsmittel, der Thonerde von der Talkerde.

Unter den salzfähigen Basen zeigt es zu den Säuren die größte Verwandtschaft, weswegen es auch die meisten Salze zersetzt, und mit jenen theils neutrale, saure und Doppelsalze bildet, welche größtentheils farblos, in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich sind. Sie sind größtentheils luftbeständig, in ihren wässrigen Lösungen erzeugt Chlorplatin einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, Weinsteinsäure in concentrirter Kalilösung augenblicklich einen krystallischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali; sind die Auflösungen verdünnt, so

erscheint der Niederschlag erst nach einiger Zeit; eine Lösung von Kohlenstickstoffsäure in Alkohol erzeugt selbst noch in verdünnten Kalilösungen einen hellgelben krystallinischen Niederschlag. Nach Liebig soll es besonders dann ein sehr empfindliches Reagens seyn, wenn geringe Quantitäten kalihaltiger Körper zu diesem Zweck in Alkohol aufgelöst werden. Endlich werden die Kalisalze auf pyrochemischem Wege erkannt durch die blaue Färbung, die eine nickeloxydhaltige Boraxperle durch einen Zusatz von Kali annimmt.

Mit der Kohlensäure bildet das Kali 1) das einfach, 2) das anderthalb und 3) das doppelkohlensäure Kali.

1) Einfach kohlensäures Kali (Kali subcarbonicum).

Chemische Formel $KO + CO^2 = 69,3$.

Synonyme. Mildes Kali, luftvolles Pflanzenlaugensalz (Alkali vegetabile aëratum), Potasche, Weinsteinsalz (Sal tartari), basisch kohlensäures Kali.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses Salz war schon den Alten bekannt; Geber lehrte die Bereitung aus dem Weinsteine, Glauber 1654 aus dem Salpeter durch Verpuffen (Nitrum fixum Glauberi). Das einfach kohlensäure Kali macht einen wesentlichen Bestandtheil der Holzasche aus.

Bereitung. Im unreinen Zustande erhält man es durch Auslaugen der Pflanzenasche mit Wasser und Abdampfen zur Trockne; das so erhaltene kohlensäure Kali wird Cineres clavellati crudi genannt, sieht in der Regel ganz dunkelgrau aus, herrührend von unzersetzten organischen Theilen; wird dieses in eigenen dazu eingerichteten Öfen (Calciniröfen) erhitzt, so erhält man eine bläuliche, bisweilen etwas ins Röthliche scheinende Masse; in diesem Zustande nennt man es Cineres clavellati calcinati, und enthält noch eine Menge fremdartige Salze, als schwefelsaures-, kieselsaures Kali, Chlorkalium u. s. w., von dem es zum Theil befreit wird, wenn man die im Handel vorkommende Potasche mit ihrem gleichen Ge-

wichte Wasser übergießt und eine Zeit lang stehen läßt, hierauf die Flüssigkeit von den schwerlöslichen Theilen abgießt und bis zur Krystallisation verdampft, woraus dann bei dem Erkalten die leicht krystallisirbaren Salze, als das schwefelsaure Kali u. s. w. herauskrystallisirt; die nicht krystallisirbare Flüssigkeit dagegen wird zur Trockne verdampft und unter dem Namen Cineres clavellati calcinati depurati aufbewahrt. — Reiner gewinnt man es durch Glühen aus dem rohen Weinstein, Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser und Verdampfen bis zur Trockne, und zwar nach Wackenroder's Verfahren (Annalen der Pharmacie XXIV. p. 17 — 33.) fast rein, indem ein hessischer Schmelztiegel *) zu $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ mit krystallisirtem, gereinigtem, mehrmals mit reinem, kaltem Wasser abgewaschenen und auf einem Seihetuche wieder getrocknetem Weinstein angefüllt, der Tiegel bedeckt und bis zur völligen Zersetzung der Weinstensäure schwach geglüht wird. Diese geglühte Masse wird dann in einer Porcellanschale mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Wasser behandelt und einige Zeit ruhig hingestellt, die Flüssigkeit von dem Bodensatze ruhig abgossen, filtrirt und in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. Das so dargestellte kohlen saure Kali enthält nur noch Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia und Kieselerde**), und ist für die meisten Zwecke, selbst zu analytischen Arbeiten, ausreichend.

2) Doppeltkohlen saures Kali (Kali bicarbonicum).

Chemische Formel $\text{KO} + 2 \text{CO}_2 + \text{HO} = 100,4$.

Synonyme und Geschichtliches. Neutrales oder säuerliches kohlen saures Kali (Kali carbonicum aci-

*) Der Schmelztiegel muß zuvor mit einem Brei aus Amylon und Gummischleim ausgestrichen und wieder getrocknet werden.

**) Von der Kieselerde kann es befreit werden, wenn man das trockne Salz in 2 Th. Wasser auflöst, mit Kohle digerirt, filtrirt und abermals zur Trockne verdampft.

dulum s. perfecte saturatum). Dieses Salz soll 1757 zuerst von Cartheuser bereitet worden seyn.

Darstellung. Man erhält es am zweckmäßigsten nach Wöhler's Vorschrift (vergl. Pogg. Annal. XLI. S. 392) so: Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes Gefäß und leitet Kohlensäuregas hinein, oder es wird in die Nähe großer Massen gährender Flüssigkeiten gestellt. Die Absorption derselben geschieht mit solcher Heftigkeit, daß sich die Masse stark erhitzt, weshalb auch das Gefäß in ein anderes mit kaltem Wasser gebracht werden muß. Nimmt die Temperatur ab, so ist die Kohlensäure-Absorption als beendet anzusehen, und dann wird die Masse in der geringsten Menge Wasser von $+ 30$ bis 40° aufgelöst, filtrirt und ruhig zum Erkalten hingestellt, woraus das Bicarbonat größtentheils in schönen Krystallen herauskrystallisirt. — Wird der Weinstein geglüht, so wird die Weinsäure zerstört, und man erhält ein kohlehaltiges einfachkohlensaures Kali, welches bei der Berührung mit Kohlensäure in Bicarbonat verwandelt wird. Wird die Masse dann mit Wasser behandelt und zum Erkalten hingestellt, so scheidet sich das schwerlöslichere, neutrale, kohlen-saure Kali heraus, während das einfachsaure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Eigenschaften: Das einfach kohlen-saure Kali stellt eine feste, zerreibliche Masse von 2,6 spec. Gew. dar, besitzt einen alkalischen Geschmack, reagirt alkalisch, im Weingeist ist es unlöslich, wogegen es sich in seinem gleichen Gew. kaltem aq. auflöst; läßt man die Lösung in langen Cylindergläsern längere Zeit stehen, so erhält man es krystallirt. Es zieht aus der Luft Wasser an und zerfließt; dieses von selbst zerflossene Kali carb. war früher unter dem Namen *Ol. tartari p. deliquium officinell*, jetzt wird es bereitet durch Lösen von 1 Th. kohlen-saurem Kali in 2 Th. Wasser, und stellt so den *Liq. kali carbon.* dar. — Das doppelkohlen-saure Kali dagegen ist luftbeständig, krystallisirt in

wasserhellen, geraden rhombischen Säulen, reagirt schwach alkalisch und besitzt einen milden, nur noch entfernt alkalischen Geschmack, löst sich in $\frac{5}{8}$ Th. kochendem und in 4 Th. kaltem aq. auf. Beim Kochen dieser Lösung verliert es $\frac{1}{4}$ Kohlensäure, und läßt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt 3) das anderthalb kohlen-saure Kali heraus, welches an der Luft feucht wird und im Alkohol nicht löslich ist. Metallisches Eisen wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst, und deshalb müssen bei der Bereitung alle eisernen Gefäße vermieden werden.

Verunreinigungen und Prüfungen. Bei dem Einkaufe, besonders des einfach kohlen-sauren Kali's, hat man vor Allem den wahren Gehalt des kohlen-sauren Kali's zu ermitteln; dies geschieht durch Sättigen mit Schwefel- oder Salpetersäure, deren Sättigungscapacität vorher er-mittelt wurde; je mehr man nun von diesen Säuren zur Sättigung bedarf, desto reiner ist es, d. h. desto mehr koh-lensaures Kali enthält die fragliche Potasche. Entsteht bei dem Neutralisiren ein gelatinöser Niederschlag, so enthielt das Kali Kieselerde; Chlorbaryum, ebenso salpeter-saures Silberoxyd, dürfen in der neutralisirten Flüssigkeit keine Niederschläge geben, sonst enthielt es, und zwar im ersten Falle, schwefelsaures Kali, im letztern Chlor-kalium; endlich darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-wasser die neutralisirte Flüssigkeit nicht getrübt werden, sonst enthielt es metallische Verunreinigung, als Eisen, Kupfer u. s. w. Bei dem doppeltkohlen-sauren Kali ist außerdem noch zu beachten, daß es nicht feucht werden darf, sonst enthielt es einfachkohlen-saures Kali, fer-ner muß 1 Gran 7,5 Gran Weinstein-säure sättigen, wo-bei gegen 8 Cubikzoll Kohlensäuregas entwickelt werden müssen.

Anwendung. Das einfache, sowie auch das doppelt-kohlen-saure Kali wird innerlich angewandt, von welchen namentlich das einfachkohlen-saure Kali zur Darstellung der Kalisalze angewandt wird.

Mit der Oxalsäure bildet das Kali das einfach-, doppelt- und vierfachoxalsäure Kali, von denen

das saure oxalsaure Kali (Kali bioxalicum)
officinell ist.

Chem. Formel $KO + 2 CO^3 + 2 HO = 125,4$.

Synonyme. Oxalium s. sal acetosellae, Sauerklee-
salz, zweifach-oxalsaures Kali.

Vorkommen und Bereitung. Dasselbe kommt
gebildet in dem Saft der Rumex acetosa, Acetosella, der
Oxalis acetosella, corniculata und in mehren Geraniumarten
vor, und wird besonders in der Schweiz aus dem Saft
des Sauerklee (Oxalis acetosella) durch Klären desselben,
Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren dargestellt*).

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in undirek-
tionigen 4seitigen Prismen, löst sich in 14 Th. kochen-
dem Wasser und 34 Th. Weingeist auf, ist luftbeständig,
schmeckt scharf, wirkt giftig, verursacht in den Lösun-
gen der Kalk- und Barytsalze weisse, in aq. unlösliche, in
Mineralsäuren hingegen lösliche Niederschläge, sowie auch
in den Lösungen der Metallsalze. — Man gebraucht beson-
ders das saure oxalsaure Kali zum Ausbringen der Tin-
tenflecke, sowie auch insbesondere das neutrale oxalsaure
Kali als Reagens zur Entdeckung und quantitativen Be-
stimmung der Kalksalze.

Prüfung. Es darf beim Verbrennen keine Kohle
hinterlassen, im entgegengesetzten Falle es Cremor tar-
tari enthalten würde, und erhält man in einer wässrigen
Lösung durch Blei oder Barytsalze einen weissen in Salz-
und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, so enthält es
saures schwefelsaures Kali.

*) Wird dieses saure oxalsaure Kali mit kohlen-
saurem Kali neutralisirt, filtrirt und zum Erkalten hingestellt, so krystallisirt
das neutrale oxalsaure Kali ($KO + CO^3$) in Krystal-
len heraus, und wird das saure oxalsaure Kali in verdünnter
Salpeter- oder Salzsäure aufgelöst und verdunstet, so erhält
man das 4fach oxalsaure Kali ($KO + 4 CO^3 + 7 HO$).
Dieses Salz kommt jetzt nicht selten im Handel statt des sauren
oxalsauren Kali's vor.

**Saures weinsteinsaures Kali (Kali bitar-
taricum).**

Chem. Formel $(KO + \bar{T}) + (\bar{T} + HO) = 189,134.$

Synonyme. Weinstein (Tartarus).

Vorkommen und Bereitung. Findet sich in dem Saft der Weinbeere, woraus es sich bei dem Gähren und Lagern abscheidet, nach der Farbe des Weins entweder roth oder weiß erscheint, mit weinsteinsau-rem Kalk, Farbstoff, Hefe und andern Körpern ver-unreinigt ist, und entweder als Tartarus crudus ruber oder al-bus in den Handel gebracht wird. Löst man dieses in hei-ßem Wasser auf und läßt es durch frischgeglühte Kohlen laufen, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten in weißen Krystallen heraus, welche als Crystalli tartari im Handel vorkommen und durch wiederholtes Auflösen und Um-krystallisiren noch weiter gereinigt werden können. Läßt man die Lösung schnell erkalten, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein aus feinen weißen Krystal-len bestehendes Salzhütchen, welches Weinsteinrahm (Cremor tartari) genannt wird.

**Neutrales weinsteinsaures Kali (Kali tar-
taricum).**

Chem. Formel $KO + \bar{T} = 113,965.$

Synonyme. Tartarisirter Weinstein (Tartarus tar-tarisatus), auflöslicher Weinstein (Tartarus solubilis).

Darstellung. Man erhält dasselbe entweder als Nebenproduct bei der Darstellung der Weinsteinsäure, oder durch Auflösen einer beliebigen Menge einfach koh-lensauren Kali's in der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge aq. (wozu am besten eine Porcellanschale oder ein guter zin-erner Kessel angewandt werden kann), Erhitzen dieser Lösung bis zum Sieden und Eintragen von so viel zer-stoßenem Cremor tartari, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral erscheint; hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt, und damit sich der weinsteinsure Kalk, der dem Weinstein noch adhärirt, absetzen kann, wird die Flüssigkeit einige

Zeit stehen gelassen, dann abgegossen, und entweder bis zum Salzhäutchen, oder sogleich zur Trockne verdampft. Beim Contact gleicher M.G. $\text{KO} + 2 \bar{\text{T}}$ und $\text{KO} + \text{CO}^2$ tritt das Kali an das 2 M.G. $\bar{\text{T}}$, wodurch 2 M.G. neutrales weinsteinsaures Kali gebildet werden, während die CO^2 des $\text{KO} + \text{CO}^2$ gasförmig unter Aufschäumen entweicht.

Eigenschaften des sauren weinsteinsäuren Kalis. Dasselbe krystallisirt in weissen, durchscheinenden, harten, luftbeständigen Säulen, besitzt einen säuerlichen Geschmack, erfordert nach Berzelius zur vollständigen Lösung 95 Th. kaltes und 15 Th. kochendes aq., und hat eine grosse Neigung, mit andern Basen Doppelsalze zu bilden, von denen mehrere officinell sind. — Das bis zur Trockne verdampfte, neutrale, weinsteinsäure Kali stellt ein weisses Pulver dar, löst sich in $\frac{3}{4}$ Th. kaltem und $\frac{1}{2}$ Th. heissem aq. auf; läßt man die Lösung erkalten, so erhält man es in wasserhellen, an den Seitenkanten abgestumpften, geraden, rhombischen Säulen, es besitzt einen bitterlichen Geschmack und wird durch freie Säuren unter Ausscheidung von Cremor tartari zersetzt, weshalb bei der Anwendung alle freien säurehaltigen Mittel vermieden werden müssen.

Prüfung. Die Crystalli tartari sind dann als rein zu betrachten, wenn sie sich in 15 Th. kochendem Wasser, ohne Rückstand zu hinterlassen, auflösen lassen; bleibt hier ein Rückstand, so enthalten sie Gyps oder weinsteinsäuren Kalk. Scheidet sich beim Neutralisiren mit Ätzammoniak ein voluminöser weisser Niederschlag ab, so enthielt sie Thonerde, ist der Niederschlag braunröthlich gefärbt, so waren sie eisenhaltig, und wird auf einen Zusatz eines Überschusses von Ätzammoniak die Flüssigkeit blau gefärbt, so enthielten sie Spuren von Kupfer. Erzeugt ferner neutrales oxalsaures Kali, sowie auch namentlich Chlorbaryum, einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, so enthielt sie im ersten Falle Kalksalze, im letztern dagegen schwefelsaure Salze, als Gyps, schwefelsaures Kali. — Das neutrale weinsteinsäure Kali mufs, wie das erstere, schön weifs, völlig

neutral seyn, sich in 8 Th. aq., ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auflösen lassen, und durch Schwefelwasserstoffwasser und salpetersaures Silberoxyd keine Trübungen erleiden; im erstern Falle würde es metallische Beimengungen, im letztern dagegen Chlorkalium enthalten.

Anwendung. Das saure weinsteinsaure Kali wird zur Bereitung der Weinsteinsäure, sowie auch zur Bereitung aller übrigen Weinsteinsalze, und als Pulver in der Medicin innerlich angewandt. Werden gleiche Theile Salpeter mit Cremor tartari verpufft, so erhält man den weissen Fluß, wendet man aber auf 1 Th. Salpeter 2 Th. Cremor tartari an, so erhält man den schwarzen Fluß, Körper, die zur Reduction der Metalloxyde angewandt werden. — Das neutrale weinsteinsaure Kali wird ebenfalls in Pulver, besser aber in seinem gelösten Zustande innerlich angewandt, wobei, sowie überhaupt bei allen übrigen officinellen weinsteinsäuren Salzen, die gleichzeitige Anwendung von Säuren aus dem schon erörterten Grunde vermieden werden muß.

Weinsteinsaures Natron - Kali (Tartarus natronatus).

Chem. Formel $\text{KO} + \bar{\text{T}} + \text{NaO} + \bar{\text{T}} + 10 \text{ aq.} = 301,830.$

Darstellung. Setzt man zu einer kochendheißen beliebigen Menge einfach kohlensaurem Natron saures weinsteinsaures Kali (zu 6 Th. krystallisirtem, kohlensaurem Natron sind ziemlich genau 8 Th. saures weinsteinsaures Kali hinreichend), so wird das Natron sich mit dem 2ten M.G. Weinsteinsäure des sauren weinsteinsäuren Kali's verbinden, die Kohlensäure des Natrons dagegen wird entweichen; läßt man hierauf die filtrirte Flüssigkeit stehen, so scheidet sich der weinsteinsaure Kalk ab, besonders dann, wenn das Natron noch etwas vorherrschend bleibt. Wird die von dem weinsteinsäuren Kalk getrennte Flüssigkeit bis zum Salzhäutchen verdampft, und in flachen Gefäßen zum Erkalten hingestellt, so scheidet sich das Salz in großen wasserhellen 4 — 16seitigen rhombischen Säulen heraus, die wiederholt in Wasser gelöst und zur

Krystallisation befördert werden müssen. Dieses Salz wird auch seinem Entdecker Seignette zu Ehren, welcher es im Jahre 1672 entdeckte, Seignettsalz genannt.

Eigenschaften. In der Wärme verwittert es nach einiger Zeit, es löst sich in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem und in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, besitzt einen kühlenden Geschmack, und bei der Anwendung desselben müssen ebenfalls Säuren vermieden werden, da sie dasselbe, wie das neutrale weinsteinsäure Kali, unter Abscheidung von Cremor tartari zersetzen.

Prüfung. Auf seine metallischen Verunreinigungen, sowie auch auf seine fremden Salze, wird es, wie der Cremor tartari und das neutrale weinsteinsäure Kali geprüft.

Ammoniakweinstein (Tartarus ammoniacus).

Chem. Formel $\text{KO} + \bar{\text{T}} + \text{NH}^3 + \bar{\text{T}} + \text{aq.} = 206,510.$

Synonyme. Tartarus solubilis ammoniacalis, auflöslicher Ammoniakweinstein.

Bereitung. Man erhält dieses Salz am zweckmäßigsten, wenn eine beliebige Menge saures weinsteinsäures Kali in einer etwas geräumigen Porcellanschale mit 12 Th. Wasser übergossen wird, und unter gelindem Erwärmen so viel kohlen-säures Ammoniak hinzusetzt, bis die Flüssigkeit neutral erscheint; hierauf wird die Flüssigkeit 8—10 Stunden lang ruhig stehen gelassen, von dem ausgeschiedenen weinsteinsäuren Kalk abfiltrirt und von Neuem erhitzt, das dabei sich verflüchtigende Ammoniak durch einen Zusatz von Ätzammoniak ersetzt und in einem bedeckten Gefäß einige Tage ruhig stehen gelassen, woraus dann das gewünschte Salz in durchsichtigen, farblosen, 4 bis 6seitigen Säulen krystallisirt, welche zwischen Fliesspapier getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Durch die Berührung des sauren weinsteinsäuren Kali mit dem kohlen-säuren Ammoniak wird letzteres unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, während das Ammoniak mit dem 2. M.G. Weinsteinsäure weinsteinsäures Ammoniak bildet.

Eigenschaften. Dasselbe löst sich in 2 Th. kal-

tem und gleichen Th. kochendem Wasser, die Lösung besitzt einen stechend salzigen Geschmack. In der Wärme entläßt es zum Theil Ammoniak, wodurch die Krystalle trübe werden und sauer reagiren. Von den Alkalien, Kali, Natron, Kalk u. s. w. wird dieses, sowie überhaupt alle Ammoniaksalze, unter Entwicklung von Ammoniakgas zer setzt, weshalb diese bei der Anwendung vermieden werden müssen.

Prüfung. Seine Güte erhellt aus den Eigenschaften, übrigens kann es, wie die bereits abgehandelten, geprüft werden.

Werden endlich 3 Th. gereinigter Weinstein und 1 Th. boraxsaures Natron (Borax) in der 10fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers aufgelöst, die Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen, von dem noch ausgeschiedenen weinsteinsauren Kalk abfiltrirt, so lange verdampft, bis man eine Masse erhält, die zwischen den Fingern nicht mehr klebt, woraus lange flache Streifen bereitet werden, die auf einem Siebe in der Nähe eines Stubenofens getrocknet werden, so erhält man den Boraxweinstein (Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis), welcher in 100 Theilen aus 21,184 Kali, 4,679 Natron, 10,437 Boraxsäure, 59,661 Weinsteinsäure und 4,039 Wasser besteht, leicht zerreiblich ist, an der Luft zerfließt und deshalb in hermetisch verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß. Wegen seiner leichten Zerfließbarkeit sollte es daher auch nie in Pulverform angewandt werden. (Der französische Codex medicamentarius schreibt bei der Bereitung dieses Salzes auf 5 Th. Cremor tartari 1 Th. Boraxsäure vor.)

Eigenschaften. Derselbe stellt zerrieben ein weißes Pulver dar, ist sehr leicht in Wasser löslich, röthet Lakmuspapier und besitzt einen salzigen, sauren Geschmack.

Prüfung. In Wasser muß es, ohne Rückstand zu hinterlassen, sich vollkommen auflösen lassen, von Schwefelwasserstoffammoniak, Goldauflösung und Blutlaugensalz darf es keine Veränderung erleiden.

Schwefelsaures Kali (Kali sulphuricum).

Chemische Formel $KO + SO^3 = 87,32$.

Synonyme und Geschichtliches. Tartarus vitriolatus (vitriolisirter Weinstein), Arcanum duplicatum, Sal polychrestum Glaseri. Dasselbe wurde 1634 zuerst von Croll beschrieben.

Bereitung. Man erhält es durch Sättigen des einfach kohlen-sauren Kali mit Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen bis zur Krystallisation. Jetzt wird es weniger in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt, da es in großen Quantitäten fabrikmäßig als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpeter- und Essigsäure namentlich dann erhalten wird, wenn man zur Zersetzung eines M.G. Kali nitric. und K. acetic. 1 M.G. Schwefelsäurehydrat anwendet. Werden dagegen zur Zersetzung dieser Salze, wie namentlich des salpetersauren Kali, auf 1 M.G. 2 M.G. Schwefelsäure angewandt, so erhält man das saure schwefelsaure Kali (Kali sulphuricum acidum).

Eigenschaften. Das neutrale schwefelsaure Kali krystallisirt in 4 und 6seitigen Säulen, löst sich in 12 Th. kaltem und 4 Th. kochendem Wasser, ist luft- und feuerbeständig, besitzt einen bittern salzigen Geschmack und verhält sich völlig neutral. Das saure schwefelsaure Kali dagegen krystallisirt aus seiner Lösung in seideglänzenden rhombischen Säulen, löst sich in 2 Th. kaltem Wasser, in der Hitze schmilzt es wie Öl, reagirt und schmeckt sauer.

Prüfung. Das neutrale $KO + SO^3$ darf nicht gefärbt seyn, Lakmuspapier nicht röthen und in seinem gelösten Zustande von Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden, sonst enthält es metallische Verunreinigungen.

Anwendung. Das neutrale $KO + SO^3$ wird als Arzneimittel angewandt, wobei, wie überhaupt bei allen schwefelsauren Salzen, solche Mittel vermieden werden müssen, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen eingehen; dahin gehören die Blei-, Kalk- und Barytsalze. — Das saure dagegen wird zur Darstellung der Essig- und Sal-

petersäure, sowie in der analytischen Chemie zur Untersuchung mehrerer Mineralien angewandt.

Salpetersaures Kali (Kali nitricum).

Chemische Formel $\text{KO} + \text{NO}^5 = 101,58$.

Synonyme. Salpeter, prismatischer Salpeter (Nitrum).

Vorkommen und Bereitung. Dieses Salz war schon den Alten bekannt, wurde aber früher häufig mit dem kohlen sauren Natron verwechselt. Das *νιτρον* der Griechen und Römer ist kohlen saures Natron. Der Salpeter findet sich fertig gebildet, und wittert namentlich nach vorangegangener Regenzeit bei trockner Witterung aus der Erdoberfläche in vielen Ländern aus, als in Ägypten, Tibet, Ostindien, Frankreich, Ungarn, Amerika u. s. w.; gleichfalls findet er sich auch in mehreren Pflanzen, als in Boratsch (*Borago offic.*), im Dill (*Anethum graveolens*). — Derselbe wird nur im Großen in den sogenannten Salpeterhütten bereitet, indem verwehende thierische Theile mit Asche und kalkhaltiger Erde vermischt, von Zeit zu Zeit unter öfterm Umrühren mit Urin begossen und längere Zeit der atmosph. Luft ausgesetzt werden. Durch die Berührung der salzfähigen Grundlagen wird unter gleichzeitigem Vorhandenseyn von Wasser der Stickstoff der thierischen Theile bestimmt, sich mit dem atmosph. Sauerstoff zu Salpetersäure zu vereinigen, welche im Bildungsmomente mit jenen salzfähigen Basen salpetersaure Salze darstellt. Diese Masse wird mit Wasser ausgelaugt und, um die salpetersaure Kalkerde zu zersetzen, mit Potaschenlösung vermischt, die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Auf diese Weise erhält man den Rohsalpeter, welcher noch viele fremde Salze enthält, von denen er durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren befreit werden muß. Ist er gelb von organischen Körpern gefärbt, so muß er zuvor geschmolzen werden. In diesem Zustande wird dann der Salpeter als Nitrum depuratum, gereinigter Salpeter, aufbewahrt. (Grote's zweckmäßige Reinigung des Sal-

peters s. im Arch. d. Pharmac. XX. S. 192 — 193, oder pharm. Centralbl. Nr. 10. S. 64.)

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in mit 2 Flächen zugeschärften 6seitigen Säulen, besitzt einen etwas stechend salzigen, bitterlichen, kühlenden Geschmack, wird es erhitzt, so schmilzt es zu einer ölartigen Masse, läßt man dieses durch einen zuvor erhitzten Porcellantrichter auf ein kaltes Blech tropfenweise fallen, so gesteht es zu einer festen Masse, und man erhält das früher gebräuchliche Nitrum tabulatum (die sogenannten Salpeterkügelchen). Wird das salpetersaure Kali bis zum Glühen erhitzt, so wird es unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Stickgas und Kali zersetzt. Bei 0° bedarf es zu seiner Lösung $7\frac{1}{2}$ Th., bei 18° $3\frac{1}{2}$ Th., bei 45° $1\frac{1}{3}$ Th. und bei 97° $\frac{1}{2}$ Th. aq. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es. Werden 3 Th. mit 2 Th. einfach kohlen-saurem Kali und 1 Theil Schwefel gemischt, und in einem eisernen Löffel mit Hülfe einer Weingeistlampe erhitzt, so brennt diese Mischung mit einem heftigen Knalle ab (Knallpulver).

Prüfung. Dasselbe muß trocken schön weiß seyn. Schwefelwasserstoffwasser, sowie auch kohlen-saures Kali dürfen keine Veränderungen hervorbringen. Chlorbaryum, sowie auch salpetersaures Silberoxyd dürfen keine starken Niederschläge hervorbringen. Geringe Trübungen durch die letzten Reagentien schaden der medicinischen Anwendung nicht.

Anwendung. Der Salpeter wird sowohl innerlich, als auch äußerlich zu den Schmucker'schen Umschlägen (S. 200), sowie auch zur Bereitung der Smith'schen Räucherungen (S. 288) angewandt. Vermischt man 76 Th. Salpeter, 15 Th. Kohle und 9 Th. Schwefel, so erhält man die Masse, woraus das Schießpulver bereitet wird. Ferner dient er zur Bereitung des Baum'schen Schnellflusses; dieser besteht aus einem Gemenge von 6 Th. Salpeter, 1 Th. Schwefel und 1 Th. trocknen Sägespänen. Wird dasselbe in eine Nufschale gebracht und entzündet, so verbrennt es so rasch,

dafs eine auf die Mischung gelegte Silbermünze augenblicklich schmilzt. Vermischt man ferner 24 Th. Salpeter mit 6 Th. Fl. sulph. und 2 Th. rothem Arsenik, so erhält man die indianische Weissfeuermasse, die, durch ein darauf gelegtes Stückchen glimmenden Feuerschwammes entzündet, mit schönem Glanze verbrennt.

Chlorsaures Kali (Kali chloricum, Kali muraticum hyperoxydatum).

Chemische Formel $KO + ClO^5 = 122,6$.

Dieses von Berthollet im Jahre 1786 entdeckte Salz erhält man auf die S. 332—333 bei der Chlorsäure erörterte Weise, indem man entweder in eine concentrirte Ätzkali-, oder einfach kohlen saure Kalilösung anhaltend einen Strom von Chlorgas hineinleitet, woraus es sich dann in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden müssen (den Vorgang siehe S. 333). Leitet man hingegen in verdünnte Kalilösung Chlorgas, bis ein hineingebrachter Streifen Lakmuspapier gebleicht wird, so erhält man eine Flüssigkeit, bestehend aus Chlorkalium, chlorigsaurem Kali und etwas doppeltkohlen saurem Kali, die, wie das Chlor, die Pflanzenfarben zerstört und javallische Lauge genannt wird.

Eigenschaften. Das chlorsaure Kali wird in der Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Chlorkalium verwandelt, löst sich in 16 Th. kaltem und $1\frac{2}{3}$ Th. kochendem aq. auf und verpufft mit brennbaren Körpern. (Vergl. den Charakter der chlorsauren Salze S. 334.)

Prüfung. Dasselbe darf in seinem gelösten Zustande durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden, sonst enthielt es Chlorkalium, und wird es in einem Platinlöffelchen geglüht, so darf es keinen alkalisch reagirenden Rückstand hinterlassen, sonst enthielt es Salpeter.

Anwendung. In der Medicin wird es wenig angewandt, eine umfassende Anwendung findet es in der Technik; so gebrauchte es früher Berthollet zu Zündpulver; ferner wird es zur Bereitung der Schwefelhölz-

chen, zur Bereitung der Rothfeuermasse (bestehend aus 49 Th. salpetersaurer Strontia, 13 Th. Fl. sulph., 5 Th. chlorsaurem Kali, 4 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Holzkohle) u. s. w. angewandt.

Essigsaurer Kali (Kali aceticum).

Chemische Formel $\text{KO} + \bar{\text{A}} = 98,939$.

Synonyme. Geblätterte Weinsteinerde (Terra foliata tartari), deswegen so benannt, weil man zur Darstellung früher nur das aus dem Weinstein erhaltene kohlen-saure Kali benutzte.

Darstellung. Unter den vielen vorgeschlagenen Methoden, deren Erörterung ich hier umgehe, welche in der neuesten Zeit von Wackenroder (vergl. Arch. der Pharmac. XV. S. 171—190) kritisch beleuchtet wurden, empfehle ich folgendes einfache Verfahren. Man löse in einer etwas geräumigen Porcellanschale etwa 4 Th. aus Weinstein (S. 426) bereitetes einfach kohlen-saures Kali in 10 Th. Wasser, setze unter gelindem Erwärmen so viel acetum concentratum hinzu, bis die Flüssigkeit neutral erscheint (ein schwacher Säureüberschuss schadet nichts, da ohnehin beim Verdampfen etwas Essigsäure entweicht) und lasse die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang stehen; hierauf wird sie von dem entstandenen Bodensatze langsam abgossen, filtrirt und im Wasserbade gelinde bis zur Trockne verdampft. Wird die Abdampfschale von Zeit zu Zeit beim Festwerden des Salzes weggenommen, so erhält das Salz ein krystallinisches Ansehen. Durch den Zutritt der Essigsäure zu dem kohlen-sauren Kali wird letzteres unter Entwicklung von Kohlensäuregas in essigsaurer Kali verwandelt.

Eigenschaften. Das nach der oben dargestellten Weise erhaltene essigsaurer Kali stellt eine weiße krystallische Salzmasse dar, die einen gelinde salzigen, etwas erwärmenden und stechenden Geschmack besitzt, sehr leicht zerfließt und deshalb in gut ausgetrockneten, wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß. Es löst sich in 2 Th. Wasser, und diese Lösung bildet den offic. Li-

quor kali acetici (Liquor terrae fol. tart.); vom Wein-
geist wird es ebenfalls gelöst. (Der erwähnte Liquor wird
besonders in Sommer sehr leicht zersetzt, und es wäre
daher wünschenswerth, wenn derselbe stets beim jedes-
maligen Verordnen erst dargestellt würde.) Beim Glühen
wird es unter Entwicklung von einfach Kohlenwasser-
stoffgas in einfach kohlen-saures Kali verwandelt.

Prüfung. Wird wie die übrigen Kalisalze geprüft,
geringe Trübungen durch salpetersaures Silber, Chlor-
baryum sind zu übersehen.

Anwendung. Wird innerlich angewandt, wobei
stärkere Säuren vermieden werden müssen, da sie dasselbe
unter Ausscheidung von Essigsäure zersetzen würden.

Chlorkalium (Chloretum Kalii).

Chemische Formel $KCl = 74,8$.

Synonyme und Geschichtliches. Salzsäures
Kali (Kali muriaticum) wird auch nach seinem Entdecker
Sylvius de la Boe, von welchem es im 17. Jahrhun-
dert dargestellt wurde, Sal digestivum s. febrifugum Syl-
vii (Digestivsalz) genannt.

Bereitung und Eigenschaften. Man erhält es
bei vielen chemischen Processen als Nebenproduct, indefs
das zu medicinischen Zwecken muß durch Auflösen von
rein einfach kohlen-saurem Kali im Wasser, Sättigen mit
reiner Salzsäure, Filtriren, Verdampfen und Krystallisiren
dargestellt werden. (Hier verbindet sich das
Chlor der Salzsäure mit dem Kalium des kohlen-sauren
Kali, bildet Chlorkalium, während der Wasserstoff der Salz-
säure mit dem Sauerstoff des Kali Wasser bildet, während
die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.) — Das so
erhaltene Salz krystallisirt beim langsamen Verdampfen in
Würfeln, schmeckt wie Kochsalz, ist luftbeständig und
in Wasser leicht löslich, wobei es eine bedeutende Kälte
erregt.

Prüfung und Anwendung. In seiner Lösung
darf Schwefelwasserstoffwasser keine metallischen Verun-
reinigungen anzeigen, eine geringe Trübung durch Chlor-

baryum ist zu übersehen, übrigens muß es schön weiß seyn. — In der Medicin wird es jetzt nur noch selten angewandt, sondern dient vielmehr zur Erzeugung einer künstlichen Kälte, sowie auch zur Umwandlung der eisenhaltigen schwefelsauren Thonerde in Alaun.

Jodkalium (Jodetum Kalii).

Chemische Formel $KJ = 165,97$.

Synonyme. Jodinwasserstoff-, oder jodinwasserstoffsäures Kali (Kali hydrojodicum s. hydrojodnicum).

Darstellung. Dasselbe wird erhalten durch Auflösen von so viel Jod in reiner Ätzkalilauge, bis das Kali neutralisirt ist und die Flüssigkeit bei einem fernern Zusatz von Jod gefärbt wird. Dadurch entsteht auf eine bei der Chlorsäure (S. 333) erörterte Weise ein schwerlösliches Salz, jodsaures Kali, welches sich ausscheidet, und ein leichtlösliches Salz, Jodkalium, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese Flüssigkeit wird dann in einem eisernen blanken Kessel bis zur Trockne verdampft, und zuletzt, um das jodsaure in Jodkalium zu verwandeln, bis zum Glühen erhitzt, die geglühte Masse in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, filtrirt und bis zum Salzhütchen verdampft, woraus es sich dann beim Erkalten ausscheidet.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in farblosen, leicht feucht werdenden, ziemlich durchsichtigen Würfeln, Octaedern und Dodecaedern, löst sich in 6 Th. Alkohol und $\frac{3}{4}$ Th. kaltem aq. auf, wird von Säuren unter Ausscheidung von Jod zersetzt, deshalb wird in der Regel die aus Jodkalium und Fett bereitete Salbe gefärbt, namentlich wenn altes ranziges Fettsäuren enthaltendes Fett angewandt wird. Diese Färbung wird nach Rieke durch einen Zusatz von Sapo medic. zu der Salbe verhindert, und nach demselben soll sich die Salbe sehr lange unverändert verhalten. Übrigens verhält sich das Jodkalium wie die übrigen in Wasser löslichen Jodmetalle; vgl. S. 340.

Prüfung. Es muß schön weiß, völlig neutral seyn, sich im Alkohol, ohne einen Rückstand zu hinterlassen,

auflösen lassen; bleibt ein Rückstand, so wird er in Wasser gelöst und zunächst mit Salpetersäure vermischt, erfolgt dadurch ein Aufbrausen, so enthielt es kohlen-saure Salze, vermischt man einen andern Theil mit salpetersaurem Baryt, und noch einen andern mit salpetersaurem Silberoxyd, so dürfen sich keine in Salpetersäure unlösliche Niederschläge bilden; im erstern Falle würde dieß auf einen Gehalt von schwefelsaurem Kali, im letztern auf einen Gehalt von Chlornatrium deuten. Außerdem entdeckt man noch die fremden Chlormetalle, als Chlorkalium und Chlornatrium, durch einen Zusatz von salpetersaurem Silber, in welchem Falle ein weißer Niederschlag von Jod- und Chlorsilber entsteht; setzt man hierzu Ätzammoniak im Überschuss, so darf in der filtrirten Flüssigkeit durch einen Zusatz von chemisch reiner Salpetersäure kein weißer Niederschlag entstehen.

Anwendung. Das Jodkalium wird innerlich, sowie auch mit Fett äußerlich, vorzüglich bei Drüsenkrankheiten, gebraucht, wobei namentlich die gleichzeitige Anwendung von Säuren, sowie auch saurer Salze vermieden werden muß; ferner kann es angewandt werden zur Unterscheidung der Blei- von den Quecksilbersalzen, sowie auch zur Unterscheidung der Quecksilberoxydul- von den Quecksilberoxydsalzen; s. S. 340.

Schwefelkalium (Sulphuretum Kali, Kali sulphuratum).

Das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel nach Berzelius in 7 verschiedenen Verhältnissen, wovon nur das 3. Schwefelkalium, die Verbindung von 1 M.G. Kalium und 3. M.G. Schwefel (KS^3) officinell ist, welches außer diesen noch schwefelsaures und kohlen-saures Kali enthält, und durch gelindes Schmelzen einer Mischung von 2 Th. einfach reinem kohlen-saurem Kali (wird es zu Schwefelbädern angewandt, so kann auch Potasche angewandt werden) und 1 Theil Schwefel, Ausgießen auf eine Marmorplatte, bereitet wird. Diese Masse wird noch warm größlich gepulvert und in zuvor etwas erwärmten, gut ver-

schlossenen Gläsern aufbewahrt. Beim Schmelzen dieser Mischung entweicht die Kohlensäure, ein Theil Schwefel wird auf Kosten des Sauerstoffs des Kali oxydirt, und es bildet sich Schwefelsäure, welche sich mit dem noch unzersetzt gebliebenen Kali zu schwefelsaurem Kali (nach Winkler s. Jahrb. f. pract. Pharm. 1838. S. 275—283, soll die officinelle Schwefelleber noch unter- und schwefeligsaurer Kali enthalten) verbindet, während das entsauerstoffte Kalium 3 M.G. Schwefel aufnimmt und Schwefelkalium bildet.

Eigenschaften. Diese Schwefelverbindung stellt im frischbereiteten Zustande eine braunrothe (daher der Name Schwefelleber [Hepar sulphuris]), an der Luft feucht und grünlich werdende Masse dar, in welchem Zustande sie schwach nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und muß auf Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von feinertheiltem Schwefel zersetzt werden. Entwickelt sich dabei weniger Schwefelwasserstoffgas, sondern vielmehr ein Gas, was den bekannten Geruch nach schwefeliger Säure zeigt, so kann dies als ein Beweis eines schlechten Präparates angesehen werden, und in diesem Falle war dasselbe in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden.

Anwendung. Dasselbe wird sowohl innerlich, als auch äußerlich zum Baden, vergl. S. 305, angewandt. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit darf es nur auf kurze Zeit innerlich verordnet werden.

2) Natrium (Natronmetall, Sodium).

Chemisches Zeichen Na = 23,3.

Dieses Metall ist als die metallische Grundlage der Natron- oder Sodalzwe anzusehen, und wurde im Jahre 1807 von Davy entdeckt. — Es wird sowohl durch die galvanische Thätigkeit, als auch auf pyrochemischem Wege (durch Glühen von kohlen-saurem Natron und Kohle) ganz auf dieselbe Weise, wie das Kalium dargestellt. — Seine Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit denen des Kalium überein; es besitzt ein spec. Gew. von 0,972, ist

flüchtiger und oxydirt sich weniger leicht, als das Kalium. Über die Bereitung desselben s. Anthon. B. R. VIII. p. 312—316.

Mit dem Sauerstoff bildet das Natrium wie das Kalium ein Suboxyd, Oxyd und ein Hyperoxyd, von denen das Oxyd (Natron*) $\text{NaO} = 31,3$, welches in Verbindung mit Säuren, als Kohlen-, Schwefel-, Borax-, Phosphor-, Salpeter- und Kieselsäure im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche vorkommt und als die Basis der Natronsalze anzusehen ist. Mit 1 M.G. Wasser bildet es das Natronhydrat ($\text{NaO} + \text{HO}$) (Natron hydratatum siccum, Alkali minerale causticum, Soda pura), welches im flüssigen Zustande die officinelle

ätzende Natronflüssigkeit (Liquor Natri caustici),

Seifensiederlauge, bildet, und auf dieselbe Weise, wie das Kali, S. 422, dargestellt wird. Die Eigenschaften des festen, sowie des flüssigen Natronhydrat's stimmen ganz mit denen des Kali, S. 423, überein; es unterscheidet sich nur von dem Kali, dafs es zwar wie das Kali an der Luft Anfangs zerfließt, aber nach einiger Zeit durch Aufnahme von Kohlensäure fest wird, während das Kali flüssig bleibt.

Prüfung und Anwendung. Es wird wie das Kali geprüft, wie dieses in der Chirurgie als Ätzmittel, sowie auch zur Seifenfabrication und Darstellung mehrerer officinellen Präparate angewandt.

Mit den Säuren bildet es die Natronsalze, welche hinsichtlich ihres Geschmacks, ihrer Farblosigkeit und Krystallform vieles mit den Kalisalzen gemein haben. Fast sämtliche Natronsalze sind luftbeständig, in Wasser löslich und unterscheiden sich von den Kalisalzen, dafs Weinstein- und Platinlösung in den Lösungen derselben keine schwerlöslichen Niederschläge bewirken.

*) Der Name Natron stammt von *νιτρον* (Laugensalz, Waschsatz), und dieser von *νίζω*, *νίπτω* (ätzen, waschen) her.

Mit der Kohlensäure bildet das Natron 1) das einfachkohlensaure-, 2) das anderthalbkohlensaure- und 3) das doppelkohlensaure Natron.

1) Einfachkohlensaures Natron (Natron carbonicum).

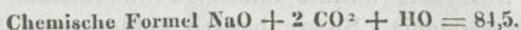
Chemische Formel $\text{NaO} + \text{CO}^2 + 10 \text{HO} = 143,4$.

Synonyme. Mildes luftsaures Mineralalkali (Alkali minerale aëratum), Soda, basisch kohlensaures Natron, Natrum subcarbonicum.

Vorkommen und Bereitung. Dasselbe kommt in mehreren Seen, an feuchten Mauern, an der Oberfläche der Erde ausgewittert in großer Menge in Ungarn, und besonders nach Werner (Journ. f. pr. Chem. Bd. 13. S. 126) in Klein-Cumonien in der Umgegend von Shegedin, verunreinigt mit andern Salzen, vor. Dieses wird von den dortigen Einwohnern gesammelt, calcinirt und so in den Handel gebracht. Ferner wird es im Großen durch Einäschern der See- und Strandgewächse, als: Reaumuria vermiculata, Salsola Kali, Soda sativa, mehreren Arten von Salicornia u. s. w., sowie durch Einäschern der Fucus- und Ulvenarten gewonnen, und kommt im Handel als eine graue zusammengebackene Masse unter den Namen Soda cruda, Soda hispanica, alicantina, Barille vor. Die durch Einäschern der Fucus- und Ulvenarten gewonnene wird Kelp oder Varech-Soda genannt, und wegen ihres Jodgehaltes, vergl. S. 336, besonders zur Darstellung des Jod's benutzt. Diese rohe Soda wird durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt, und kommt im Handel krystallisirt vor, enthält aber außer einfach kohlensaurem Natron noch Kochsalz, schwefelsaure u. a. Salze. Chemisch rein erhält man es (s. Geiger's Pharmac. 5. Aufl. 1. B. S. 396—397.), wenn gewöhnliches käufliches kohlensaures Natron bis zur Sättigung in kochendem Wasser gelöst, schnell unter Umrühren erkaltet und der aus kleinen Krystallen bestehende Brei auf einem Trichter so lange mit kleinen Portionen kaltem Wasser gewaschen wird, bis die ablaufende

Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt ist, weder mit salpetersaurem Silberoxyd, noch durch Chlorbaryum getrübt wird. — Nimmt dieses einfache kohlen-saure Natron noch einmal soviel Kohlensäure auf, als es bereits enthält, so bildet sich

2) das doppelkohlensaure Natron (Natron bicarbonicum).



Synonyme. Säuerliches oder neutrales kohlen-saures Natron (Natron carbonicum acidulum s. perfecte saturatum).

Darstellung. Dasselbe wird erhalten durch Auflösen von einfach kohlen-saurem Natron und Hineinleiten von Kohlensäuregas, wobei das einfach kohlen-saure Natron noch 1 M.G. Kohlensäure aufnimmt, welches sich alsdann, da es nur in 13 Th. aq. löslich ist, als ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Hatte man eine verdünnte Lösung von einfach kohlen-saurem Natron angewandt, so erhält man es in größern Krystallen. Bei der Darstellung desselben kann mit Vortheil der von Mohr in den Annal. d. Ph. XXIX. S. 268 — 271 beschriebene Apparat angewandt werden *).

Eigenschaften a) des einfach kohlen-sau-

*) Hat man Gelegenheit, die sich bei der Gährung in Brantweimbrennereien entwickelnde Kohlensäure zu benutzen, so kann dasselbe nach Mühlbrock (B. Repert. XIV. S. 43 — 45.) auf folgende Weise dargestellt werden. Man trägt feingeriebenes, verwittertes, kohlen-saures Natron $\frac{1}{2}$ '' hoch in eine Papierkapsel, setzt diese in ein Spansieb, dessen oberen Theil man mit Papier zudeckt und das Ganze auf den Deckel des nur zum Theil bedeckten Gährbottichs, dergestalt, daß etwa $\frac{1}{3}$ frei über die gährende Flüssigkeit zu stehen kommt. Ist die Gährung vorüber, so wird das Salz in einer Reibschale durch einander gerieben; man setzt es dann wieder der Kohlensäure aus und wiederholt dies, bis eine Lösung des Products in einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia bei gewöhnlicher Temp. keine Fällung mehr erzeugt, was in der Regel 8 bis 14 Tage dauert. Am besten gelingt diese Operation im Sommer.

ren Natron. Dasselbe krystallisirt in großen wasserhellen, schiefen, rhombischen Säulen, die nach und nach an warmer Luft zu einem Pulver zerfallen (Natron carbonicum siccum), löst sich in 2 Th. kaltem und 1 Th. kochendem aq. auf, in Alkohol ist es unlöslich, reagirt und schmeckt kühlend alkalisch. In der Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser b) des doppelkohlensauren Natron. In der Regel erhält man es in undeutlichen Krystallen als weiße Salzrinden, aus einer verdünnten Lösung krystallisirt es in kleinen 4seitigen Tafeln, die an trockner Luft unverändert bleiben, in feuchter aber unter Ausscheidung von Kohlensäuregas langsam verwittern. Es schmeckt und reagirt nicht alkalisch, erzeugt in den Lösungen der Quecksilbersalze einen weißen Niederschlag, während einfach kohlensaures Natron einen braunrothen Niederschlag bewirkt, und es kann daher durch dieses Verhalten das einfach kohlensaure von dem doppelkohlensauren Natron unterschieden werden. Es löst sich in 13 Th. kaltem aq. Wird die Lösung gekocht, so entweicht $\frac{1}{2}$ Kohlensäure, wodurch es 3) in anderthalbkohlensaures Natron verwandelt wird, welches sich in großer Quantität, namentlich in Ägypten und andern Ländern, bei warmer Witterung auf dem Erdboden ausgewitert vorfindet, und unter den Namen Trona und Urao bekannt ist.

Prüfung. Das einfach kohlensaure Natron darf, wenn es mit Salpetersäure neutralisirt und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt wird, durch Chlorbaryum nicht getrübt werden, sonst würde es schwefelsaures Natron enthalten, eine Verunreinigung, die das käufliche einfach kohlensaure fast stets enthält; übrigens wird es wie das einfach kohlensaure Kali (S. 428) geprüft. Das doppelkohlensaure Natron darf in einer Quecksilberchloridlösung keinen braunrothen, sondern muß einen weißen Niederschlag erzeugen, sonst enthält es einfach kohlensaures Natron; übrigens wird es ganz wie das einfach kohlensaure Natron geprüft.

Anwendung. Das einfach kohlensaure Na-

atron dient in der Technik zur Bereitung der Natronseifen, in der Pharmacie zur Darstellung aller übrigen Natronsalze. — Das doppelkohlensaure Natron dient wegen seines Kohlensäuregehaltes in Verbindung mit Weinsäure zur Bereitung der Brausepulver, sowie überhaupt zur Darstellung schäumender Getränke, namentlich des bei den Engländern gebräuchlichen Soda- und des Selterswassers, welches nach Döbereiner auf folgende Weise bereitet wird: 90 Gran doppelkohlensaures Natron werden in 48 $\frac{3}{4}$ Brunnenwasser gelöst, die Lösung wird in eine starke Flasche, welche man davon anfüllt, gegeben, und so viel reine geruchlose Salzsäure zugesetzt, daß davon 80 Gran doppelkohlensaures Natron zersetzt werden. Das sogleich wohl zu verschließende Gefäß wird an einem kühlen Orte aufbewahrt. Oder man bereitet dasselbe (s. Döbereiner's Microchemie II. Th.) durch einen Zusatz zu 1000 Kubikzoll Wasser von 3325 Gran geruchloser Salzsäure von 1,06 spec. Gew.; darin werden 37,7 Gran kohlensaure Magnesia, 95 Gran kohlensaurer Kalk und 1440 Gran doppelkohlensaures Natron durch Umschütteln in einer wohlverschlossenen Flasche aufgelöst. Kennt man die Bestandtheile der Mineralwässer, so lassen sich selbige auf künstlich chemischem Wege nachbilden, die bereits unter Struv's Direction in Dresden in mehreren Städten Deutschlands dargestellt und selbst an andere Orte verfahren werden. Das kohlensaure Natron ist außerdem noch von französischen Ärzten zur Auflösung der Blasensteine empfohlen worden.

Schwefelsaures Natron (Natron sulphuricum).

Chemische Formel $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 10 \text{HO} = 162,5$.

Synonyme und Geschichtliches. Glaubersalz (Sal mirabile Glauberi). Dasselbe wurde 1658 von Glauber entdeckt, und wegen seiner Wirkung Wundersalz (Sal mirabile) genannt.

Vorkommen und Darstellung. Dasselbe kommt gelöst in vielen Seen, Mineralquellen und Salzsoolen vor, und wird als Nebenproduct bei der Gewinnung des

Kochsalzes aus dem Pfannensteine, sowie auch bei vielen chemischen Operationen, wie z. B. bei der Darstellung der Boraxsäure, Salzsäure u. s. w. erhalten, und wird in den Officinen durch den Handel bezogen. Dasselbe muß aber durch wiederholtes Lösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt werden.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in farblos durchsichtigen, vier- und sechsseitigen Säulen, schmeckt kühlend bitter, verhält sich auf die Reactionspapiere indifferent. An der Luft verliert es sein Krystallwasser, wodurch es zu einem Pulver zerfällt und das officinelle Natron sulphuricum siccatum s. dilapsum darstellt. Das Wasserleere löst sich unter Wärmeentwicklung, das Krystallirte dagegen unter Kälteentwicklung auf, und zwar lösen 100 Th. aq. bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 25° 100 Th., bei 32° 272 Th., bei 33° 322 Th. schwefelsaures Natron, bei einer höhern Temp. nimmt jedoch das Lösungsvermögen wieder ab. Übergießt man 10 Th. wasserfreies, neutrales schwefelsaures Natron mit 7 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., und schmilzt die Masse bei gelinder Wärme, so erhält man das saure schwefelsaure Kali ($\text{NaO} + 2 \text{SO}^3$), welches zur Darstellung der wasserleeren Schwefelsäure benutzt wird.

Prüfung. Es muß schön weiß, neutral seyn. In der Lösung darf weder durch kohlsaures Kali, noch durch Ätzkali ein Niederschlag entstehen, sonst enthielt es entweder Kalk- oder Talkerde, und entwickelt sich beim Zusammenreiben mit Ätzkali ein Ammoniakgeruch, so enthielt es schwefelsaures Ammoniak. Endlich darf die wässrige Lösung weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Blutlaugensalz eine Veränderung erleiden.

Anwendung. Es wird als abführendes Mittel angewendet, und wirkt als solches nach W. Döbereiner's Erfahrung schon in kleinen Gaben, wenn es zugleich mit kohlsaurem Natron vermischt gegeben wird *). Bei

*) Derselbe empfiehlt es in folgendem Verhältnisse anzuwenden: 323 Gran krystallisirtes Glaubers. und 84 Gran Natr. carb.

der Anwendung desselben muß, sowie überhaupt bei allen schwefelsauren Salzen, die gleichzeitige Anwendung der Baryt-, Kalk- und Bleisalze aus dem S. 360 angegebenen Grunde vermieden werden.

Phosphorsaures Natron (Natron phosphoricum).

Chemische Formel $\text{NaO} + \text{HO} + \text{PO}_5 + 24 \text{HO} = 312,02$.

Synonyme und Geschichtliches. Perlsalz (Sal mirabile perlatum), phosphorsaures Mineralalkali (Alkali minerale phosphoratum). Dasselbe wurde 1737 von Helot im Harn entdeckt, und von Marggraff, Klaproth und in der neusten Zeit von Graham untersucht.

Darstellung. Dasselbe wird rein erhalten, wenn man zu der nach Geiseler S. 373 dargestellten Phosphorsäure unter Erhitzen in einer Porcellanschale so lange kohlen-saures Natron hinzusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Durch die Berührung des kohlen-sauren Natron mit Phosphorsäure wird phosphorsaures Natron gebildet, während unter Aufbrausen die Kohlensäure entweicht. Diese Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und so lange verdampft, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem kalten Körper erstarrt, woraus dann beim Erkalten das phosphorsaure Natron herauskrystallisirt, welches auf Fließpapier getrocknet und an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. In der Regel enthält es noch schwefelsaures Natron, von welchem es durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren befreit werden muß.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen Säulen, welche an der Luft verwittern, reagirt schwach alkalisch, löst sich in 2 Th. kochendem und 4 Th. kaltem aq., schmeckt rein salzig. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser; wird es bis zum Glühen erhitzt, so schmilzt das wasserfreie Salz zu einem hellen Glase, welches beim Er-

in 1 Pfund heißem Wasser zu lösen, und diese Lösung noch warm trinken zu lassen.

kalten undurchsichtig wird. Dieses bis zum Glühen erhitzte Salz giebt beim Auflösen und Krystallisiren ein Salz, welches nicht verwittert, eine andere Krystallform annimmt, nur 10 M.G. Wasser enthält und in den Silbersalzen einen weißen Niederschlag erzeugt. Dieses nennt Berzelius neutrales phosphorsaures Natron, und repräsentirt das, was auch pyrophosphorsaures Natron genannt wird. Das nicht geprühte Salz, welches 25 M.G. aq. enthält und von welchem das 25te M.G. Wasser die Stelle einer Basis vertritt, wird von Berzelius neutrales phosphorsaures Natron genannt.

Prüfung. In der wässrigen Lösung darf Chlorbaryum keinen weißen, in Salz- und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erzeugen, sowie auch von Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden, und eine Silberlösung muß in dem officinellen Salze einen gelben Niederschlag erzeugen.

Anwendung. Dasselbe wird innerlich als gelinde abführendes Mittel angewandt, und bildet mit dem phosphorsauren Ammoniak ein Doppelsalz, welches mit noch andern Salzen im Harne gebildet vorkommt und früher *Sal urinae nativum* s. *Sal microcosmicum* genannt wurde, wird auf die zweckmäßigste Art (s. meine Abhandl. in Erdmann's Journ. f. pr. Chem. XII. S. 251.) chlorfrei auf folgende Weise dargestellt: Es werden gleiche M.G. kohlen-saures Natron und kohlen-saures Ammoniak in heißem Wasser aufgelöst, mit reiner Phosphorsäure gesättigt, filtrirt und bis zum Salzhäutchen verdampft, woraus dann bei dem Erkalten das wahre Doppelsalz herauskrystallisirt. — Dasselbe ist luftbeständig, schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser, giebt beim Glühen ein durchsichtiges Glas, löst in noch flüssigem Zustande die Metalloxyde mit verschiedenen Farben auf, und wird deshalb zu Löthrohrversuchen angewandt. Wird z. B. in eine solche Perle etwas feinzerriebenes Manganhyperoxyd gebracht, und in der äußern Flamme erhitzt, so wird es aufgelöst, und man erhält auf

diese Weise eine Perle, die an Farbe ganz dem Amethyst gleicht.

Salpetersaures Natron (Natron nitricum).

Chemische Formel $\text{NaO} + \text{NO}^5 = 85,48$.

Synonyme und Geschichtliches. Rhomboidal- oder kubischer Salpeter (Nitrum rhomboidale s. cubicum). Dasselbe wurde 1736 von Duhamel entdeckt.

Vorkommen und Bereitung. Dasselbe kommt in großer Menge in Peru und besonders in dem Districte Atacama auf der Erde ausgewittert, und in dem Handel unter dem Namen Chilisalpeter vor, welcher zum pharmaceutischen Gebrauch durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden muß. Soll es aus seinen Bestandtheilen zur Belehrung dargestellt werden, so wird kohlensaures Natron unter Erwärmen in Wasser gelöst, so viel Salpetersäure hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral reagirt, filtrirt und zur Krystallisation verdampft, woraus es beim Erkalten in weißen, durchsichtigen, stumpfen Rhomboedern herauskrystallisirt.

Eigenschaften und Anwendung. Dasselbe löst sich in 2 Th. kaltem und in weniger als seinem gleichen Gewichte kochendem Wasser, ist luftbeständig, schmeckt kühlend salzig. Dasselbe wird besonders zu Feuerwerken angewandt, kann ferner wegen seines wohlfeilen Preises zur Darstellung der Salpetersäure angewandt werden, und ist in neuerer Zeit von Dr. Wolfers anstatt des salpetersauren Kali empfohlen worden.

Boraxsaures Natron (Natron boracicum).

Chemische Formel $\text{NaO} + \text{BO}^3 + 10 \text{H}_2\text{O} = 189,3$.

Synonyme und Geschichtliches. Borax, Borax raffinata s. veneta. Plinius soll den Borax unter dem Namen Chrysocolla gekannt haben. (?) Man benutzte ihn früher zum Löthen des Goldes, daher ist der Name Chrysocolla (Goldleim) entstanden.

Vorkommen und Gewinnung. Derselbe findet

sich natürlich in mehreren Seen des südlichen Asien. Der berühmteste, der See Necbal, liegt in der Gegend von Sumbal. Man sagt, daß die Bewohner dieser Gegend das Wasser durch Schleusen zurückhalten und nur in gewissen Jahreszeiten abfließen lassen, wo man dann den auf dem Grunde abgesetzten Borax sammelt. Dieser rohe Borax kommt im Handel unter dem Namen Tinkal (dies ist der indische Name) vor und wird in den Boraxraffinerien gereinigt. In Frankreich bereitet man das boraxsaure Natron durch Sättigen der in Italien vorkommenden Boraxsäure mit kohlen saurem Natron.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in farblosen Krystallen, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist. An der Luft verwittert es schwach an der Oberfläche, löst sich in 12 Th. kaltem und in 2 Th. kochendem aq., schmeckt süßlich alkalisch und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, bläht sich auf und man erhält eine lockere, weiße, schwammige Masse (Borax usta, gebrannter Borax). Wird diese Masse noch weiter bis zum Glühen erhitzt, so schmilzt sie zu einem farblosen, durchsichtigen Glase, welches ebenfalls die Metalloxyde mit verschiedenen Farben auflöst, und deshalb bei analytischen Arbeiten zu Löthrohrversuchen angewandt wird.

Prüfung und Anwendung. Dasselbe muß völlig farblos seyn, darf auf glühende Kohlen geworfen nicht knistern, nicht sauer reagiren, und in seiner wässrigen Lösung darf auf einen Zusatz von kohlen saurem Kali oder Natron kein weißer Niederschlag entstehen, sonst würde er mit Steinsalz und Alaun verfälscht seyn. Derselbe wird in der Medicin innerlich und äußerlich angewandt, namentlich mit Zucker oder Honigsaft *), worin er sich

*) Mit Mucilag. gummi arab. giebt er eine beinahe feste, gallertartige Masse. Ebenso wird der Borax zersetzt von den Kalk-, Baryt- und den meisten Metallsalzen. — Nach Wetzlar (Arch. d. Pharm. IX. S. 130—133.) wird die Harnsäure von dem Borax aufgelöst, weshalb derselbe auch zur Auflösung der Harnsteine empfohlen wurde, und zu diesem Zwecke

besser als im aq. löst. — Außerdem bedient man sich des Boraxes noch in der Technik zum Löthen, theils weil dieser das Oxyd, welches sich bilden könnte, auflöst, theils weil er das Metall bedeckt und dasselbe vor der Oxydation schützt.

Essigsäures Natron (Natron aceticum).

Chemische Formel $\text{NaO} + \bar{\text{A}} + 6 \text{HO} = 130,839.$

Synonyme und Geschichtliches. Terra foliata tartari crystallisata (krystallisirte geblätterte Weinsteinerde). Dieses Salz wurde 1767 von Friedrich Meyer entdeckt.

Darstellung. Es wird wie das essigsäure Kali am besten durch Neutralisiren des reinen kohlen-sauren Natron mit reiner concentrirter Essigsäure dargestellt. Auch hier verbindet sich die Essigsäure mit dem Natron, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht; wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdampft, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten in farblosen, wasserhellen Säulen, die in der Wärme verwittern, heraus.

Eigenschaften und Prüfung. Es löst sich in 3 Th. kaltem und in gleichen Th. heißem aq., sowie auch im Alkohol, ist neutral, schmeckt nicht unangenehm scharf salzig und wird von der Schwefelsäure unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen in schwefelsaures Natron verwandelt. — Das Salz muß die bereits angegebenen Eigenschaften besitzen, und darf von Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt werden. Stattfindende Reactionen würden dann auf einen Gehalt von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium deuten, und wird es aus Fabriken bezogen, so muß es außerdem noch auf Blei durch Schwefelwasserstoffwasser geprüft werden.

Chlornatrium (Chloretum Natrii).

Chemische Formel $\text{NaCl} = 58,7.$

Synonyme. Kochsalz (Sal culinare), Steinsalz (Sal gemmae), salzsaures Natron (Natron muriaticum).

hat sich besonders der Borax im aufgelösten Zustande als Injectionsmittel bewährt gefunden.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses Salz ist schon seit den frühesten Zeiten bekannt gewesen, und findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz in Würfeln krystallirt, ferner in vielen Seen, im Meerwasser und in den Salzsoolen, die ihren Ursprung unterirdischen Salzflözen verdanken, aus welchen durch Graduiren und Verdampfen das gewöhnliche Kochsalz dargestellt wird. Dieses Salz ist aber nie rein, sondern enthält in der Regel noch Kalk- und Talkerde und Kalisalze, von denen es durch Auflösen, Vermischen mit kohlensaurem Natron und mehrmaligem Umkrystallisiren gereinigt werden muß. Über die Reinigung desselben empfehle ich noch das Wittstein'sche Verfahren, was uns in B. R. XV. S. 361 — 362 mitgetheilt wurde.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in Würfeln, sowie auch in hohlen 4seitigen Pyramiden, verknistert in Feuer, wird an der Luft nicht feucht, schmeckt rein salzig, löst sich in 2,7 heißem und kaltem aq., im absoluten Alkohol ist es unlöslich, im wässrigen Weingeist dagegen wird es in geringer Menge aufgelöst.

Prüfung. In der wässrigen Lösung darf oxalsaures Kali keine Kalksalze, Chlorbaryum keine schwefelsauren Salze, ferner Blutlaugensalz und Galläpfeltinctur kein Eisen, sowie auch Schwefelwasserstoffwasser keine sonstigen metallischen Verunreinigungen anzeigen. Auf einen Gehalt von Jod wird es auf die S. 338 erörterte Weise geprüft.

3) Baryum.

Chemisches Zeichen Ba = 68,3.

Dasselbe bezeichnet die metallische Grundlage der Baryterdesalze, und wird von dem griechischen βαρυτης auch Barytium genannt. Es wurde 1808 von Davy durch die Voltaische Electricität dargestellt. Es ist grau, besitzt ein spec. Gew. von 2, schmilzt vor der Rothglühhitze und zersetzt, wie das Kalium und Natrium, das Wasser unter Bildung von Baryumoxyd und Entwicklung von Wasserstoffgas. — Mit dem Sauerstoff bildet es das Baryumoxyd (BaO) und Baryumhyperoxyd (BaO²), von denen

namentlich das Baryumoxyd (Baryt, Baria), Schwererde, Baryterde, welche 1774 von Scheele als eine eigenthümliche Substanz erkannt wurde, und aus gleichen M.G. Baryum und Sauerstoff besteht, als die Basis der Barytsalze anzusehen ist. Dieselbe kommt nie rein, sondern stets mit Säuren verbunden, und zwar 1) mit Schwefelsäure als Schwerspath, 2) mit Kohlensäure als Witherit, 3) mit Kieselsäure und Thonerde als Barytharmotom vor. Dieses Baryumoxyd, welches durch Glühen eines innigen Gemenges von kohlen-saurem Baryt und Kohlenpulver erhalten wird, und eine graue Masse darstellt, bildet mit Wasser unter Erhitzen das

Baryumoxydhydrat ($BaO + HO$).

Darstellung. Man erhält das Baryumoxydhydrat aus dem salpetersauren Baryt ($BaO + NO^5$), welcher durch Glühen eines innigen Gemenges von 4 Th. feingepulvertem Schwerspath (schwefelsaurer Baryterde $= BaO + SO^3$) und 1 Th. Kohle, oder besser 2 Th. Colophonium oder Mehl bereitet wird; beim Glühen entzieht die Kohle dem Baryt, sowie auch der Schwefelsäure den Sauerstoff, bildet Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, welche entweichen, während der Schwefel der Schwefelsäure sich mit dem entsauerstofften Baryt, dem Baryum zu Schwefelbaryum (BaS) vereinigt. Dieses wird dann in einer Porcellanschale mit 6 Th. destillirtem Wasser übergossen und so lange unter Erwärmen verdünnte reine Salpetersäure hinzugesetzt, als noch ein Aufbrausen von Schwefelwasserstoffgas stattfindet und die Salpetersäure etwas vorherrscht. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdampft, woraus dann beim Erkalten der salpetersaure Baryt in weissen, durchscheinenden, wasserleeren Octaedern herauskrystallisirt, welche mehreremale mit destillirtem Wasser abgespült oder durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden müssen. Auch kann man denselben durch Zerlegen des kohlen-sauren Baryts (Whiterit) mit Salpetersäure darstellen.

Aus diesem salpetersauren Baryt erhält man nach meiner Angabe *) das Baryumoxydhydrat auf eine kurze und ergiebige Weise durch Glühen eines innigen Gemenges von 130 Th. salpetersaurem Baryt mit $87\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeile, Kochen der erhaltenen, aus Eisenoxydul-Oxyd und Baryumoxyd bestehenden, Masse, wodurch das Baryumoxyd gelöst wird, während das Eisenoxydul-Oxyd als eine in aq. unlösliche Masse zurückbleibt. Wird die Flüssigkeit bis zu $\frac{2}{3}$ abgedampft, so krystallisirt beim Erkalten das Baryumoxydhydrat in farblosen prismatischen Krystallen heraus. Erfolgt die Krystallisation langsamer, wobei aber gleichzeitig etwas kohlen-saures Baryt gebildet wird, so erhält man dasselbe in Octaedern, welche 64 Proc. Krystallwasser enthalten**).

Eigenschaften. Dasselbe löst sich in 20 Th. kaltem und 3 Th. heißem Wasser (Barytwasser [aqua barytae]), welches stark alkalisch reagirt und schrumpfend alkalisch schmeckt, und zur Kohlensäure eine solche Verwandtschaft zeigt, daß wenn dasselbe, sowie die Barythydratkrystalle, in nicht gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, dieselben in kurzer Zeit in kohlen-sauren Baryt verwandelt werden; man gebraucht es deshalb als eins der empfindlichsten Reagentien zur Auffindung der Kohlensäure. Analog verhält sich dasselbe zur Schwefelsäure; es erzeugt selbst in den verdünntesten schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten, sowie auch schwefelsauren Salzen weiße, in Salz- und Salpetersäure unlösliche Niederschläge, und kann deshalb nicht nur zur Entdeckung, sondern auch zur quantitativen Bestimmung derselben angewandt werden, wozu auch das Chlorbaryum oder der salpetersaure Baryt gebraucht werden kann. Es wirkt giftig; als die geeignetsten Gegenmittel können schwefelsaure Salze, als Glaubers- oder Bittersalz angewandt werden, da durch sie (nämlich durch die Schwefelsäure der Salze) die Baryterde in einen unlöslichen Zustand verwandelt wird.

*) Vgl. meine Abhandlung in Erdm. Journ. f. pr. Chem. VI. 172.

**) Dieses Verfahren wurde von Wittstein (B. R. XV. S. 359—361.) geprüft und für sehr practisch befunden.

Mit den Säuren bildet das Baryumoxyd die Barytsalze; diese sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich, farblos und wirken giftig. In ihren Lösungen erzeugen kohlen-saure, phosphorsaure, bernsteinsaure, schwefelsaure und oxalsaure Salze weißse Niederschläge, welche, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, sowohl durch Salz- als auch Salpetersäure gelöst werden. Aus diesem Grunde müssen daher auch alle jene Salze bei der medicinischen Anwendung von Barytsalzen vermieden werden. Das einzige officinelle Salz ist ein Haloidsalz, nämlich das

Chlorbaryum (Chloretum Barii).

Chemische Formel $\text{BaCl} + 2 \text{aq.} = 121,7$.

Synonyme. Salzsäure Schwererde (Terra ponderosa salita), salzsaurer Baryt.

Geschichtliches und Bereitung. Dieses Präparat wurde 1775 von Scheele entdeckt, und wird erhalten, indem man Schwefelbaryum (S. 456) in einer Porcellanschale mit 4 Th. Wasser übergießt, kocht und so lange reine Salzsäure zusetzt, als noch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas stattfindet. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt, bis zum Salzhütchen verdampft, woraus dann beim Erkalten das Chlorbaryum herauskrystallisirt, welches durch nochmaliges Auflösen und Umkrystallisiren von adhärirendem Chlorcalcium, Chlornatrium und überschüssiger Salzsäure befreit werden muß. Durch den Zusatz der Salzsäure zu Schwefelbaryum wird Chlorbaryum und Schwefelwasserstoffgas gebildet $= \text{BaS} + \text{HCl}$
 $= \text{BaCl} + \text{HS}$.

Eigenschaften. Beim schnellen Verdampfen krystallisirt es in dünnen, glänzenden, durchscheinenden Blättchen; erfolgt die Krystallisation langsamer und regelmäßiger, so erhält man es in geraden rhombischen Säulen oder Tafeln. Es schmeckt unangenehm, scharf salzig, ekelregend, wirkt giftig, ist luftbeständig, verknistert in der Hitze, in noch stärkerer Hitze schmilzt es. 100 Th. Wasser lösen bei $+ 15^{\circ}$ 43,5 Th., beim Sied-

puncte 78 Th. Chlorbaryum, in geringerer Menge löst es sich im wässrigen Weingeist auf.

Prüfung. Das Chlorbaryum ist dann als rein anzusehen, wenn 1) in der wässrigen Lösung Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung bewirkt, und 2) wenn, nachdem der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt war, eine Flüssigkeit zurückbleibt, die sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auf einer Uhrschale verdampfen läßt.

Anwendung. In der Medicin wird es innerlich angewandt, und da es, wie das Barytwasser, mit der Schwefelsäure einen weissen, in Wasser, Salz- und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsauren Baryt) bildet, so wird es nicht nur als das empfindlichste Reagens zur Entdeckung derselben, sondern auch zur quantitativen Bestimmung gebraucht.

4) Magnesium (Talcium).

Chemisches Zeichen Mg = 12,6.

Dieses ist die metallische Grundlage der Magnesia-, Talkerde oder Bittererdesalze. Es wurde 1808 von Davy durch die Voltaische Electricität, und von Bussy 1828 aus Chlormagnesium durch Kalium dargestellt. — Dasselbe ist silberweiss, geschmeidig, stark glänzend, schmelzbar, in der Weissglühhitze flüchtig und schwerer als Wasser. Mit 1 M.G. Sauerstoff bildet es das

Magnesiumoxyd, Bittererde (Magnesia).

Chemische Formel MgO = 20,6.

Synonyme. Talkerde (weil sie sich im Talke findet), gebrannte Magnesia (Magnesia usta).

Geschichtliches und Vorkommen. Blak war der erste, welcher 1755 die Darstellung aus der kohlen-sauren Magnesia, sowie auch den Unterschied desselben vom Kalk lehrte. Dieselbe kommt nie rein vor, sondern stets in Verbindung mit Säuren, und zwar 1) mit Kohlen-säure als Magnesit und in Verbindung mit kohlen-sauren Kalk als Dolomit, 2) mit Kieselsäure und Kalk als As-

best, Amiant, 3) mit Boraxsäure als Boracit, 4) mit Phosphorsäure und Fluor als Wagnerit, 5) mit Phosphorsäure in den Saamen der Familie der Gramineen, sowie auch in mehrern thierischen Theilen, 6) mit Schwefelsäure als Bittersalz in mehreren Mineralwässern.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält die *Magnesia usta* durch so langes Glühen der kohlensauren *Magnesia*, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr braust, d. h. bis keine Kohlensäure mehr entweicht. — Beim Glühen der kohlensauren *Magnesia* entweicht die Kohlensäure, und das *Magnesiumoxyd* bleibt als ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver zurück, welches in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Dasselbe erfordert zur Lösung 5150 kaltes und 66000 kochendes aq., und reagirt schwach alkalisch.

Prüfung und Anwendung. Dieselbe muß sich ohne Entwicklung von Kohlensäuregas in verdünnter Salzsäure auflösen lassen, und in der neutralisirten Flüssigkeit darf Schwefelwasserstoffwasser keine metallische Verunreinigung anzeigen, sowie oxalsaures Kali oder Ammoniak keinen weißen Niederschlag hervorbringen, sonst enthielt sie Kalk, und bleibt beim Auflösen in Salzsäure ein unlöslicher Niederschlag zurück, so enthielt sie Kieselerde. Man gebraucht sie als Säuretilgungsmittel, und kann daher z. B. bei Schwefelsäurevergiftungen angewandt werden.

Mit den Säuren bildet die Talkerde die Talkerde-, *Magnesia*- oder Bittersalze, welche zum Theil in Wasser löslich, größtentheils luftbeständig sind, und sich durch einen eigenthümlich bittern Geschmack auszeichnen. In den Lösungen erzeugen die reinen, sowie auch die einfach kohlensauren Alkalien weiße voluminöse Niederschläge, von denen die in der Kälte durch einfach kohlensaure Alkalien entstandenen Niederschläge durch Salmiak wieder verschwinden; die doppeltkohlensauren Alkalien hingegen verhalten sich indifferent. Das zuverlässigste Reagens zur Entdeckung der Talkerdesalze ist phos-

phorsaures Natron mit einen Zusatz von Ätzammoniak, welches Anfangs einen weissen, flockigen Niederschlag bewirkt, der vorzüglich beim Umrühren krystallinisch erscheint, in verdünnten Lösungen hingegen erfolgt der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Vor dem Löthrohre werden sie durch die blafsrothe Färbung erkannt, wenn die Talkerdeverbindungen mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, geglüht werden.

Magnesia alba (weisse Magnesia).

Synonyme. *Magnesia carbonica* (kohlen-saure Bitter- oder Talkerde), *Magnesia salis amari*.

Diese Verbindung wurde zu Anfange des 18. Jahrhunderts entdeckt, und in Rom unter dem Namen Pulver des Grafen Palm als Geheimmittel verkauft. Sie kommt, wie schon oben erwähnt, natürlich als Magnesit vor, und ist als eine Verbindung von 4 M.G. Bittererde, 3 M.G. Kohlensäure und 4 M.G. Wasser, oder als eine Verbindung von 3 M.G. kohlen-saurer Bittererde, 1 M.G. Bittererdehydrat und 3 M.G. Wasser anzusehen $= 3 (\text{MgO} + \text{CO}^2) + \text{MgO}, \text{HO} + 3 \text{HO}$. Sie wird im Grofsen bereitet durch Vermischen kochend heifser Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und einfach kohlen-saurem Natron, wodurch ein Theil Kohlensäure entweicht, ein anderer aber sich mit der Talkerde verbindet und sich als kohlen-saure Magnesia, verbunden mit Talkerdehydrat, in Form eines voluminösen weissen Niederschlags absondert, während das gebildete schwefelsaure Natron in der rückständigen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Dieser Niederschlag wird dann auf Leinwand in Körbe gebracht, filtrirt, mit Wasser ausgesüfst und in parallelepipedische Stücke zertheilt, getrocknet und so in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Im zerriebenen Zustande stellt sie ein höchst feines, weifses, lockeres, geschmackloses, schwach alkalisch reagirendes Pulver dar, welches nach Fyfe zur vollständigen Lösung 2500 Th. kaltes und 9000 Th. heifses Wasser erfordert, in kohlen-saurem Wasser hinge-

gen löst sie sich leicht. 4 Th. Magnesia carb. und 5 Th. aq. carbonica bilden das aq. Magnesiae Ph. Gall.

Prüfung. Sie muß schön weiß und locker seyn, sich nicht sandig anfühlen, muß sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäuregas auflösen lassen, und in dieser Flüssigkeit darf oxalsaures Kali keinen Kalk anzeigen. Bleibt bei der Lösung in Schwefelsäure ein Rückstand, so enthielt sie Kieselerde.

Anwendung. Sie wird in der Medicin innerlich angewandt, wobei ihre Leichtigkeit in Betracht zu ziehen ist, und da sie von den Säuren unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt wird, so müssen diese bei der Anwendung vermieden werden, wenn es nicht gerade die Absicht des Arztes erheischt, die Kohlensäure gasförmig als wirksames Princip auftreten zu lassen. Außerdem sind noch Ammoniaksalze, sowie auch Calomel und Mercurius sublimatus corrosivus bei der Anwendung zu vermeiden.

Schwefelsaure Magnesia (Magnesia sulphurica).

Chemische Formel $MgO + SO_3 + 7 HO = 123,72$.

Synonyme. Sal amarum (Bittersalz), Seidschützer-, Seidlitzer-, Ebsamersalz (Sal Seidschützens, Sal Seidlitzense, Sal Ebsamense), Sal anglicum (englisches Salz), Sal catharticum.

Geschichtliches, Vorkommen und Darstellung. Dieses Salz wurde 1695 von Grew in dem Ebsamer Wasser gefunden, und findet sich in mehrern Ländern, als in der Schweiz, in Rußland u. s. w. auf der Erdoberfläche ausgewittert (welches früher von den Mineralogen Halotrichum [*άλς*, Salz, *τριχον*, Haar] genannt wurde); ferner kommt es in mehreren Mineralquellen, als in der Seidschützer, Seidlitzer und Pülner in Böhmen, sowie auch in der Ebsamer in England vor, und ist als der wirksame Bestandtheil dieser Mineralquellen anzusehen. Es bildet sich, wenn Gypswasser mit Magnesiakalkstein in Berührung kommt, wodurch in Wasser unlöslicher kohlenaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia gebildet wird, welche sich in Wasser löst, woraus es durch

Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren erhalten werden kann. Auch wird es im Grofsen durch Zersetzen des Dolomits mit Schwefelsäure, wodurch unter Entwicklung von Kohlensäuregas schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia entsteht, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren getrennt werden, gewonnen.

Eigenschaften. Das im Handel vorkommende Salz erscheint stets in weifsen, farblos durchsichtigen, spiefsigen Krystallen und enthält etwas Chlormagnesium. Löst man dieses aber von Neuem in Wasser, und läfst die Flüssigkeit langsam erkalten, so erhält man es in rhombischen Säulen, während das Chlormagnesium als leichter lösliche Substanz in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, und giefst man die Flüssigkeit von den zuerst entstandenen Krystallen ab, und läfst die Flüssigkeit in einem andern Gefäße krystallisiren, so erhält man es auch frei von Gyps. Es ist leicht löslich in Wasser, schmeckt kühlend bitter, schwach salzig, und entläßt in der Hitze sein Krystallwasser.

Prüfung und Anwendung. Es mufs die angegebenen Eigenschaften besitzen, mit einfach kohlensaurem Alkali vermischte starke voluminöse Niederschläge geben. Findet dieses nicht statt, so kann es schwefelsaures Natron enthalten; in diesem Falle verwittern die Krystalle in der Wärme. Einen Gehalt von Chlormagnesium erkennt man daran, dafs es leicht feucht wird. Enthält es Kalk, so entsteht durch oxalsaures Kali augenblicklich ein weifser Niederschlag. Übrigens darf die Lösung durch Gallustinctur, Blutlaugensalz, sowie auch durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. — Dasselbe wird, wie die Magnesia alba, innerlich in flüssiger Form gegeben, und kann zur Darstellung eines künstlichen Bitterwassers benutzt werden, welches nach Döbereiner durch Lösen von 275 Gr. Magn. sulph. und 5 Gr. Magn. carb. in 16 $\frac{2}{3}$ kohlensaurem oder Selterswasser, schnelles Durchsiehen der Flüssigkeit durch Leinwand dargestellt wird.

5) Calcium.

Chemisches Zeichen Ca = 20,5.

Dasselbe ist die metallische Grundlage der Kalksalze. Es ist das verbreitetste unter den Alkalimetallen, und wurde zuerst 1808 von Davy mittelst der galvanischen Säule abgetrennt. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temp. fest, weißer und glänzender als das Baryum. Es oxydirt sich schnell an der Luft, überzieht sich dabei mit einer Rinde und bildet das Calciumoxyd, den

K a l k .

Chemische Formel CaO = 28,5.

Synonyme. Kalkerde, lebendiger oder gebrannter Kalk (Calx viva s. usta).

Geschichtliches und Vorkommen. Der gebrannte Kalk war schon den Völkern des Alterthums bekannt, Blak aber war der erste, der 1755 den Unterschied des reinen und kohlen-sauren Kalks kennen lehrte. Derselbe findet sich nie rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren in allen Naturreichen, und zwar 1) in Verbindung mit Kohlensäure im Mineralreiche als Kalkspath, Kreide, Marmor, Tropfstein u. s. w., im Thierreiche macht er die Hauptmasse der Schalthiergehäuse (Austern u. s. w.); die Krebssteine, Eierschalen sind größtentheils kohlen-saurer Kalk *); 2) in Verbindung mit Salpetersäure, als Mauersalpeter, welcher im Großen zur Bereitung des Salpeters angewandt wird; 3) in Verbindung mit Schwefelsäure und Wasser, als Gyps, blättrig als Fraueneis**), faserig, körnig als Alabaster, erdig u. s. w.

*) Die *Lapides cancrorum* (Krebssteine), *Conchae praeparatae* (präparirte Austerschalen) sind ebenfalls kohlen-saurer Kalk, sie können daher durch geschlämmte Kreide ersetzt werden, und werden innerlich als säureabsorbirende Mittel angewandt.

**) Dasselbe wird auch Marienglas (*Glacies Mariae* s. *Lapis specularis*) genannt. Dasselbe verliert in der Hitze sein Krystallwasser und zerfällt zu einem feinen Pulver (gebrannter Gyps),

Enthält er kein Wasser, so wird er Anhydrit genannt; 4) in Verbindung mit Phosphorsäure im Mineralreiche, als Apatit, Spargelstein u. s. w., sowie auch im Thierreiche in den Knochen *), in dem Harne, Milch u. s. w.; 5) als Calcium in Verbindung mit Fluor (Flussspath) u. s. w.

Bereitung und Eigenschaften. Derselbe wird im Großen durch Glühen des gemeinen Kalksteins (kohlenaurer Kalk) dargestellt; zum chemischen Gebrauch können Austerschalen, Kreide und cararischer Marmor angewandt werden. In allen diesen Fällen entläßt der kohlenaurer Kalk in der Glühhitze seine Kohlensäure, und der Kalk bleibt als eine feuerbeständige, weiße, leicht zerreibliche Masse zurück, die ein spec. Gew. von 2,3 besitzt, Curcumapapier bräunt, scharf alkalisch schmeckt und ätzend wirkt. Übergießt man denselben mit Wasser, so zerfällt er unter bedeutender Temperaturentwicklung (die Erklärung s. S. 202) zu einem feinen Pulver, verbindet sich chemisch mit 1 M.G. Wasser und bildet das Kalkhydrat ($\text{CaO} + \text{HO}$ [gelöschter Kalk]), welches sich in 6 — 700 Th. kaltem und 1400 Th. kochendem Was-

welches mit Wasser sehr bald erhärtet und die Masse darstellt, aus welcher die Gypsfiguren bereitet werden. Der Gyps in seinem feinertheilten Zustande dient als Malerfarbe (Wienerweiß), sowie auch zur Verfälschung des Bleiweißes. Der Fasergyps, sowie das Marienglas finden außerdem noch Anwendung in der Thierheilkunde.

*) Der Kalk bildet mit der Phosphorsäure basische, neutrale und saure phosphorsaure Kalkerde, von denen nur der basisch phosphorsaure Kalk, welcher aus 8 M.G. Kalk und 3 M.G. Phosphorsäure besteht, officinell ist. Derselbe wird aus der Knochenasche, Knochenerde, welche durch Calciniren der Knochen oder des Horns erhalten wird, und in den Officinen entweder unter dem Namen *Cinis ossium* oder *Cornu cervi ustum* vorkommt, indess außer phosphorsauerm Kalk noch kohlenaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia, kohlenaurer Natron und Spuren von Fluorcalcium enthält, durch Auflösung von Salzsäure, Fällen mit Ätzammoniak und Auswaschen mit Wasser dargestellt. Die Knochenerde dient insbesondere zur Darstellung der Zahnpulver, der Phosphorsäure und des Phosphors, s. S. 336 u. 372.

ser auflöst und so das officinelle Kalkwasser (Aqua calcariae s. Aqua calcis) darstellt. Man bereitet dasselbe, indem man in einem großen irdenen Geschirre 1 Th. gelöschten Kalk mit 60—70 Th. Wasser übergießt, öfters umrührt, wodurch eine milchige Flüssigkeit, Kalkmich genannt, entsteht, welche abfiltrirt und in einem hermetisch verschlossenen Glase aufbewahrt werden muß. Der Kalk besitzt eine so große Verwandtschaft zur Kohlensäure, daß, wenn das Kalkwasser in nicht gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird, sich nach und nach aller gelöster Kalk als kohlensaurer Kalk abscheidet. Im Allgemeinen stimmen die Eigenschaften des Kalkwassers mit denen des Kalk's überein; es reagirt wie dieser alkalisch, schmeckt schrumpfend und verseift wie das Kali und Natron die Fette; darauf gründet sich die Anwendung desselben zur Bereitung des Linimentum oleoso-calcariae, welches durch Vermischen von gleichen Theilen Leinöl (anstatt dessen können auch andere fette Öle angewandt werden) und Kalkwasser bereitet wird, und als eine chemische salzartige Verbindung von elain- und stearinsauerm Kalk angesehen werden kann. In den Lösungen der Metallsalze erzeugt es, indem es jenen die Säuren entzieht, Niederschläge; aus diesem Grunde entsteht beim Vermischen des Kalkwassers mit Mercurius sublimatus corrosivus bei der Bereitung der Aqua phagedaenica, welche nach der Ph. Bor. durch einen Zusatz von 20 Gran feinerriebnem Merc. subl. corros. = HgCl zu zxxvj aq. Calc. , augenblicklich ein rother Niederschlag von Quecksilberoxyd = HgO .

Prüfung. Der Kalk zeigt dann eine gute Beschaffenheit, wenn er sich ohne Aufbrausen auflöst. Geringe Verunreinigungen von Thon, Talk- und Kieselerde sind zum pharmaceutischen Gebrauch zu übersehen. Das Kalkwasser muß wasserhell seyn, und auf Zusatz von Oxalsäure einen reichlichen weißen Niederschlag geben.

Anwendung. Der Kalk wird innerlich und äußerlich angewandt, und dient in der Technik zur Bereitung des Mörtels. Ein Gemenge von Thonerde, Kieselerde,

gebranntem Kalk erhärtet auf Zusatz von Wasser augenblicklich, und liefert den sogenannten hydraulischen Mörtel.

Mit den Säuren bildet der Kalk die Kalksalze. Diese sind farblos, schmecken bitter stechend und sind theilweise in Wasser löslich; die unlöslichen werden alle in Salpetersäure gelöst. In den Lösungen entstehen durch Kali, kohlensaures Kali und Natron weißse in Salmiak auflöslliche Niederschläge. Das empfindlichste Reagens zur Entdeckung der Kalksalze ist das oxalsaure Kali; dieses erzeugt selbst in den verdünntesten Lösungen derselben weißse Niederschläge von oxalsaurem Kalk, welcher in Salz- und Salpetersäure auflösllich ist. Gleichfalls erzeugen Schwefelsäure, sowie auch schwefelsaure Salze in den nicht zu verdünnten Lösungen der Kalksalze weißse Niederschläge. Vor dem Löthrohre auf der Kohle leuchten sie, und die löslichen Kalksalze färben die Flamme des Weingeistes rothgelb.

Die 2te Oxydationsstufe des Calcium, das Calciumhyperoxyd (CaO^2), welches durch Zersetzen des Wasserstoffhyperoxyds mit Kalk erhalten wird, ist nicht officinell.

Chlorkalk (Calcaria chlorata).

Derselbe wurde 1798 von Tennant dargestellt und zum Bleichen angewandt, daher der Name Bleichpulver. Der Name Calcaria chlorinica s. oxymuriatica, womit man auch den Chlorkalk bezeichnet, ist falsch. Der Chlorkalk ist anzusehen als eine Verbindung von unterchloriger Säure, Kalk und Chlorcalcium, und entspricht daher dieser Formel: $\text{CaO} + \text{Cl}_2\text{O} + \text{CaCl}$. Man erhält denselben, indem man in Kalkhydrat so lange Chlorgas hineinleitet, als derselbe noch welches absorbirt. Über die Bildung desselben vergl. S. 335.

Eigenschaften. Derselbe stellt ein weißes, schwach nach Chlor riechendes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, wird durch Absorption von Kohlensäuregas unter Entwicklung von Chlorgas zersetzt. Dasselbe bewirken

auch andere Säuren; wird daher der Chlorkalk mit gleichen Theilen saurem schwefelsaurem Kali gemischt und mit Wasser angerührt, so wird der Chlorkalk unter Entwicklung von Chlorgas zersetzt. Dieses Verfahren, Chlor zu entwickeln, ist besonders als Luftreinigungsmittel in Krankensälen, sowie auch bei Viehseuchen in Ställen zu empfehlen, da hier die Entwicklung des Chlorgases nur allmählig stattfindet. Der Chlorkalk zerstört, wie das Chlor, die Pflanzenfarben und Ansteckungstoffe, und kann daher wie das Chlor (vergl. S. 322 — 326) in gleicher Weise angewandt werden.

Prüfung. Derselbe muß in Wasser leicht löslich seyn und Indigsolution schnell entfärben *).

Anwendung. Wird in der Medicin und Technik zum Bleichen als das beste Desinfectionsmittel gegen übelriechende (gangränöse, syphilitische u. s. w.) Geschwüre, Scropheln, Krätze, als Präservativ bei ansteckenden Krankheiten u. s. w. angewandt. Über die Anwendung desselben vergl. noch S. 336.

Chlorcalcium.

Chemische Formel CaCl (im geschmolzenen Zustande).

Das schon im 15. Jahrhundert unter dem Namen *Sal ammoniacum fixum* bekannte Salz, welches in seinem

*) Das von Fuchs (Poggend. Ann. XLVII. S. 617.) angegebene Verhalten des Kupfers zum in Salzs. gelösten $1\frac{1}{2}$ Chloreisen läßt sich sehr gut zu einer Chlorkalkprobe benutzen. Man übergieße eine genau gewogene Menge Chlorkalk mit etwas aq., und füge nun eine frisch bereitete Auflösung von einfach Chloreisen hinzu. Es wird hierbei kein Chlor entwickelt, sondern eine dem Chlorgehalte entsprechende Menge Eisenoxyd gebildet. Hierauf fügt man Salzs. im Überschufs und ein gewogenes Stück Kupfer zu und kocht es so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit sich in ein blaßgelblich Grün verwandelt hat und sich nicht mehr ändert. Jetzt wird das Kupfer abgewaschen, getrocknet, gewogen und nach dem Gewichtsverlust des Kupfers der Chlorgehalt berechnet, indem 64 Kupfer 35,4 Chlor anzeigen. Innerhalb 1 bis 2 Stunden ist der Versuch beendigt.

wässrigen Zustande auch salzsaurer Kalk (*Calcaria muriatica*) genannt wird, erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung des Salmiakgeistes (S. 298), wenn der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, zur Trockne verdampft und geschmolzen wird. Wird dagegen die Lösung bis zur schwachen Syrupsconsistenz verdampft, so erhält man dasselbe beim Erkalten krystallinisch, welches so schnell wie möglich mit Fließpapier getrocknet und wie das geschmolzene Chlorcalcium als sehr leicht zerfließliche, feucht werdende Salze in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Wird es chemisch rein verlangt, so kann es durch Zerlegen des cararischen Marmors mittelst Salzsäure dargestellt werden.

Eigenschaften. Das geschmolzene CaCl erscheint als eine weiße, feste Salzmasse, ist feuerbeständig, schmeckt bitter, scharf salzig, schmilzt in der Rothglühhitze und besitzt eine große Neigung Wasser aufzunehmen, feucht zu werden und zu zerfließen; und deshalb gebraucht man es 1) bei quantitativen organischen Elementaruntersuchungen um die Gasarten, 2) den Alkohol zu entwässern, sowie auch um eine wasserleere Blausäure zu bereiten. Das krystallisirte CaCl erscheint in farblosen, regelmäßigen, 6seitig gestreiften Säulen, welche bei gelinder Wärme in ihrem Krystallwasser schmelzen, im Weingeist löslich sind und sich unter beträchtlicher Kälteentwicklung in Wasser lösen.

Prüfung. Dasselbe muß die erwähnten Eigenschaften besitzen, beim Zusammenreiben mit Ätzkali keinen Ammoniakgeruch entwickeln, und in der wässrigen Lösung darf Ätzammoniak keine Thonerde, sowie auch Schwefelwasserstoffwasser keine metallischen Verunreinigungen anzeigen.

Anwendung. Dasselbe wird innerlich angewandt, wobei die gleichzeitige Anwendung von reinen kohlen-sauren Alkalien, sowie auch weinsteinsäuren, boraxsäuren und phosphorsäuren Salzen vermieden werden muß. Außerdem wird dasselbe, insbesondere das geschmolzene, wie schon oben bemerkt, als Entwässerungsmittel, sowie auch

zur Auffindung und quantitativen Bestimmung der Oxalsäure angewandt.

Schwefelcalcium.

Chemische Formel $\text{CaS} = 36,17$.

Dieses schon zu Ende des 17. Jahrhunderts bekannte Präparat wird auch kalkerdige Schwefelleber (*Hepar sulphuris calcarium*), Schwefelkalk (*Calcaria sulphurata*), richtiger Sulphuretum Calcii genannt.

Bereitung. Dasselbe wird mit Vortheil aus dem gebrannten Gyps (entwässerter schwefelsaurer Kalk) dargestellt, indem ein inniges Gemenge aus 4 Th. gebranntem Gyps mit 1 Th. pulverisirter leichter Holzkohle in einem mit Kohlenpulver ausgestrichenen gut bedeckten Schmelztiegel bis zum Hellrothglühen erhitzt wird. Hat man eine Ziegelbrennerei in der Nähe, so kann das Feuermaterial erspart werden. Oder man bereitet aus einem Gemenge von 4 Th. gebranntem Gyps, 1 Th. Kohlenpulver und $\frac{1}{2}$ Th. Roggenmehl mit Wasser einen Teig, woraus Kugeln geformt werden, die nach völligem Austrocknen, zwischen Kohlen geschichtet, durchglüht werden. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Präparat muß in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da es an feuchter Luft schnell unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Das Schwefelcalcium entsteht auch hier ganz auf dieselbe Weise, wie das Schwefelbaryum (S. 456). Der sogenannte Cantonsche Leuchtstein oder Phosphor wird durch einstündiges Glühen mit Schwefel gemengter Austerschalen bereitet, enthält aber außer Schwefelcalcium noch schwefelsauren Kalk, und hat die Eigenschaft, wenn er dem Sonnenlichte ausgesetzt war, im Dunkeln zu leuchten.

Eigenschaften. Dasselbe stellt ein feuerbeständiges, gelbliches oder graulichweißes Pulver dar, welches von den Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird.

Prüfung und Anwendung. Dasselbe kann dann als ein Präparat von guter Beschaffenheit angesehen wer-

den, wenn es unter reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird, wobei sich weder kohlen-saures, noch schwefeligs-saures Gas entwickeln darf. Es kann wie das Schwefeleisen zur Bereitung des Schwefelwasserstoffgases (S. 361), sowie auch zur Bereitung künstlicher Schwefelwässer zum Trinken und zum Baden (S. 365) und zur Bereitung der früher im Gebrauche gewesenen Hahnemann'schen Weinprobeflüssigkeit (S. 362—363) angewandt werden.

6) Aluminium.

Chemisches Zeichen Al = 13,0.

Den Namen hat es von dem Alaune erhalten, weil es als die metallische Grundlage desselben anzusehen ist. Dasselbe wurde von Davy nur in kleiner Quantität mittelst Kalium, von Wöhler 1817 aus dem Chloraluminium durch Kalium dargestellt. Es ist ein graues Pulver, enthält metallglänzende Flittern, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und bildet die einzig bekannte Oxydationstufe, das Aluminiumoxyd ($Al^2 O^3$), welches bald als Säure, bald als Basis auftritt, und namentlich als die Grundlage der Alaunerde- oder Thonerdesalze anzusehen ist, und in der Natur fast rein als Sapphir und Corund vorkommt, als Hydrat (Gybsit, Diaspor) in Verbindung mit Kieselsäure, Fluoraluminium und Thonerde im Topas, als schwefelsaure Thonerde (Aluminit), als kieselsaure Kali-Thonerde (Feldspath), mit Phosphorsäure als Wawellit, mit Thonerdehydrat, Kieselsäure und andern Körpern verunreinigt als Töpferthon, mit Kali als Mergel u. s. w. Rein wird sie aus dem eisenfreien Alaune durch Auflösen in aq. dest., Fällen mit kohlen-saurem Natron, Aussüßen und Auflösen desselben Niederschlags in Salzsäure, und Vermischen dieser Auflösung mit Ätzammoniak, Aussüßen des erhaltenen Thonerde- oder Alaunerdehydrats mit Wasser, Trocknen und Glühen dargestellt. Auf diese Weise erhält man sie als ein weißes, im Ofenfeuer unschmelzbares, geruch- und geschmackloses Pulver. Über die Anwendung des

Thons in der Technik zu Töpferwaaren u. s. w. vergl. Dumas, Handbuch der Chemie, 2. Th. S. 564—623.

Mit den Säuren bildet die Alaunerde farblose Salze, von denen die in aq. löslichen einen schrumpfenden, süßlich-säuerlichen Geschmack besitzen. In ihren Lösungen entstehen durch die kohlen sauren Alkalien weiße Niederschläge. Ätzkali bewirkt, in geringer Menge hinzugesetzt, einen gallertartigen Niederschlag, der durch einen Überschufs von Ätzkalilösung verschwindet, auf Zusatz von Salmiak aber von Neuem wieder entsteht. In einer gesättigten Lösung entsteht durch schwefelsaures Kali ein krystallischer Niederschlag (Alaun). Vor dem Löthrohre werden sie erkannt durch die schöne azurblaue Färbung die sich zeigt, wenn sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, geglüht werden.

A l a u n (Alumen).

Dieser Name bezeichnet eine Verbindung, welche schon in den frühesten Zeiten den Griechen und Römern bekannt gewesen ist, und in der Natur fertig gebildet vorkommt. So kommt er in Ostindien in Wasser gelöst vor, in vulkanischen Gegenden, wo er durch freiwilliges Verdampfen an der Sonne erhalten wird; auch findet er sich in vielen vulkanischen Ländern an der Erdoberfläche ausgewittert, besonders zu Solfatara aus einer durch schwefeligs saures Gas allmählig zerstörten Lava, wo er durch Auflösen und Krystallisirenlassen gewonnen wird. Man bereitet den Alaun im Grofsen aus den sogenannten Alaunerzen, und namentlich aus dem Alaunschiefer, einem Schwefelkies und kohlehaltigen Thonschiefer, durch Brennen desselben, Verwitternlassen, wodurch eine Masse von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurer Thonerde entsteht, welche mit Wasser ausgelaugt, durch Abdampfen concentrirt, und entweder mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium oder Potasche vermischt wird, wodurch sich der Kali alaun als eine schwerlösliche Verbindung in Form eines feinen krystallinischen Pulvers, Alaunmehl, ausscheidet, welches durch noch-

maliges Auflösen mit einem Zusatz von Kohle vom Eisen befreit wird. Vermischt man anstatt Chlorkalium schwefelsaures Kali, die ausgelaugte geröstete Masse, mit gefaultem Harn oder schwefelsaurem Ammoniak, so erhält man den Ammoniakalaun, und wird statt dessen die Lauge mit schwefelsaurem Natron vermischt, so erhält man den Natronalaun. Wird der Alaunstein auf gleiche Weise wie der Alaunschiefer behandelt und mit Wasser ausgelaugt, so erhält man den römischen Alaun (Alumen romanum). Derselbe sieht fleischfarben aus, von einem Pulver, womit derselbe bestäubt vorkommt. Wird derselbe mit Wasser abgespült und nochmals umkrystallisirt, so erhält man aus demselben ganz reinen Alaun, weshalb der zum innerlichen Gebrauche bestimmte Alaun lediglich nur aus diesem römischen Alaune dargestellt und angewandt werden sollte.

Eigenschaften. Der Alaun ist ein Doppelsalz, und besteht entweder aus 1 M.G. Kali oder Ammoniak, 3 M.G. Alaunerde, 4 M.G. Schwefelsäure und 24 M.G. Wasser, und entspricht daher dieser Formel $H^+ NO + 3 Al^2 O^3 + 4 SO^3 + 23 aq.$ oder $= KO + 3 Al^2 O^3 + 4 SO^3 + 24 aq.$ Er erscheint weiß, in regelmäßigen Octaedern krystallisirt, löst sich bei $12,5^{\circ}$ in 13,3, bei $87,5$ in 0,6 Th. aq. auf, schmeckt süßlich zusammenziehend, röthet Lakmuspapier, verwittert schwach. In der Hitze schmilzt er in seinem Krystallwasser; wird die Hitze gesteigert, so verliert er sämtliches Krystallwasser und hinterläßt dabei eine weiße, schwammige, poröse Masse, welche gebrannter Alaun (Alumen ustum) genannt wird, und wird eine Mischung von 3 Th. desselben mit 1 Th. Kienrufs in einer mit einem Kreidestöpsel leicht verschlossenen irdenen Flasche geglüht, so erhält man eine schwarze, schwefelkaliumhaltige, kohlige Masse (Homborg's Phosphor [Pyrophor]), die, indem sie in die Luft geworfen wird, sich von selbst entzündet und deshalb auch Luftzündler genannt wird.

Prüfung. Der Alaun muß schön weiß seyn, und in einer wäßrigen Lösung darf Blutlaugensalz weder einen

blauen, noch einen braunrothen Niederschlag erzeugen. Der gebrannte muß eine lockere, weiße, zwischen den Fingern sehr leicht zerreibliche Masse darstellen.

Anwendung. Der gebrannte Alaun wird äußerlich als gelindes Ätzmittel angewandt, der krystallisirte dagegen innerlich als adstringirendes Mittel. In der Technik, und namentlich in der Färberei, dient er als Beizmittel, um die adjectiven Pflanzenfarben auf die Zeuge zu befestigen.

Zweite Abtheilung.

Schwere oder Erzmatalle und ihre officinellen Verbindungen.

1) Eisen (Ferrum, Mars).

Chem. Zeichen Fe = 27,2.

Dieses Metall gehört zu den am längsten bekanntesten und zugleich nützlichsten und verbreitetsten Metallen, denn es findet sich nicht allein im Mineralreich, sondern auch in geringer Menge im Thier- und Pflanzenreiche. Gedeiegen findet es sich äußerst selten und vielleicht nur in den Meteormassen, die bisweilen ganz aus gediegenem Eisen bestehen, gemeinlich aber noch Nickel, Kobalt und Chrom enthalten. Die größte bis jetzt in Südamerika am Paranastrom aufgefundene Masse wog 30000 Pfund, und enthielt in 100 Th. nach John 91,5 Proc. reines Eisen. Häufig findet sich das Eisen oxydirt als Magneteisenstein, Eisenglanz, Rotheisenstein, Brauneisenstein, verunreinigt mit phosphorsaurem Eisenoxyd als Raseneisenstein, als Eisenoxydul in Verbindung mit Kohlensäure, als Spath-eisenstein, mit Schwefel als Schwefelkies u. s. w. Zur Gewinnung des Eisens werden insbesondere die eisenoxydhaltigen Erze und das kohlen-saure Eisenoxydul benutzt. Diese werden zunächst gepocht und geröstet, um sie theils von Arsenik, theils auch von Schwefel zu befreien, dann werden sie mit Flußmitteln als Kalkstein, Flußspath, und Reductionsmitteln als Holzkohle oder Coaks gemischt

(beschiekt) und in Hohöfen vor dem Gebläse eingeschmolzen. Das so ausgeschmolzene Eisen enthält aber noch Kohlenstoff, Mangan, Silicium, Calcium, Alumium, zuweilen noch Titan, Chrom und Kupfer, und wird Roheisen genannt. Dieses wird dann auf eigenen Herden unter Kohlen mit Eisenhammerschlag eingeschmolzen und durch Hämmern in Stab- oder Schmiedeeisen verwandelt *).

Eigenschaften. Das Eisen ist das härteste, aber auch zugleich ein sehr dehnbares Metall, denn es läßt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, ist schwer schmelzbar, besitzt ein körniges, faseriges Gefüge, ein spec. Gew. von 7,788, wird von dem Magnet angezogen (retractorisch), wird magnetisch (attractorisch), und läßt sich nur durch Feilen und Sondern der gröbern von den feinem Th. in ein feines Pulver verwandeln **), welches in den Officinen unter dem Namen *Limatura martis* vorkommt und jetzt sehr rein aus Tyrol und der Schweiz bezogen werden kann. Die übrigen Eigenschaften des Eisens sind hinreichend bekannt.

Prüfung. Die officinelle Eisenfeile muß glänzend, nicht rostig seyn, und wenn sie in Salpetersäure gelöst wird, so darf die mit Ätzammoniak in Überschufs vermischte von dem Eisenoxydhydrate abfiltrirte Flüssigkeit nicht blau erscheinen, sonst enthielt sie Kupfer.

Anwendung. Seine ausgebreitete Anwendung in den Künsten und Gewerben ist bekannt. In der Medicin wird die *Limatura martis* als adstringirendes, stärkendes Mittel angewandt, und werden 2 ℥ Eisendraht, ʒj Zimtcassia mit 2 ℔ Rheinwein mehrere Tage unter öfterm Umschütteln digerirt, so erhält man den offic. Vinum

*) Chemisch rein und im höchst feinertheilten Zustande wird das Eisen durch Hinüberleiten von Wasserstoffgas über erhitztes reines Eisenoxyd gewonnen, wodurch das Eisenoxyd unter Bildung von Wasser in metallisches Eisen verwandelt wird.

**) Die *Limatura martis* durch Ausziehen mittelst eines Magnets aus der Eisenfeile zu gewinnen, ist gefährlich wegen ihres steten Kupfergehaltes.

ferruginosum s. martiatatum, der je nach dem Weinstein säuregehalt des Weins eine veränderliche Menge weinsteinsaures Eisenoxyd enthält.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoffe.

Schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft, und vorzüglich in feuchter Luft verliert das Eisen durch Sauerstoffaufnahme seinen Metallglanz, verbindet sich mit 1 M.G. Eisen und bildet das Eisenoxydul (FeO), bleibt dieses längere Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und bildet das, was im gemeinen Leben Eisenrost (Eisenoxyd) genannt wird, eine Verbindung von 1 M.G. Eisen und $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff, oder als eine Verbindung von 2 M.G. Eisen und 3 M.G. Sauerstoff anzusehen ist $= \text{FeO}^{\frac{1}{2}} = \text{Fe}^2 \text{O}^3$. Das Eisenoxydul, welches, wie oben bemerkt wurde, in Verbindung mit Kohlensäure als Spatheisenstein vorkommt, wird gebildet beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure (die Erklärung s. S. 256), woraus es durch Ätzkali beim Abschlufs der Luft als eine weiße gelatinöse Masse als Eisenoxydhydrat ($\text{FeO} + \text{HO}$), welches durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft nach und nach in eine braune Masse, Eisenoxydhydrat ($\text{FeO}^{\frac{1}{2}} + \text{HO}$), verwandelt wird. Das Eisenoxyd ($= \text{FeO}^{\frac{1}{2}}$ oder $\text{Fe}^2 \text{O}^3$) kommt sehr rein als Blutstein (Lapis haematitis) und Eisenglanz vor, und wird nach der Ph. Bor. durch Glühen eines Gemenges von 12 Th. selbst bereitetem, krystallisirtem, schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Th. gereinigtem Salpeter, wiederholtem Behandeln mit kochendem, destillirtem Wasser und Trocknen erhalten. Dasselbe stellt ein rothbraunes Pulver dar und bildet sich auf Kosten der in der Glühhitze zerlegten Salpetersäure, wogegen das Kali des Salpeters sich mit der Schwefelsäure verbindet, welches durch wiederholtes Behandeln desselben mit Wasser aufgelöst wird, während das Eisenoxyd zurückbleibt und dann entweder unter dem Namen Ferrum oxydatum rubrum, oder Crocus martis adstringens in den Officinen

aufbewahrt wird *). Wird ferner nach der Ph. Bor. eine beliebige Menge krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in warmem Wasser aufgelöst, und so lange mit gelöstem kohlensaurem Natron vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, so verbindet sich die Kohlensäure des Natron mit dem Eisenoxydul, bildet unauflösliches kohlensaures Eisenoxydul, während die Schwefelsäure des Eisenvitriols sich mit dem Natron des kohlensauren Natron verbindet, welches als solches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt; wird die Masse filtrirt und so lange mit Wasser ausgesüßt, bis das Absüßwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, der Niederschlag hierauf getrocknet, so erhält man ein rothbraunes Pulver, welches unter den Namen Ferrum oxydatum fuscum, Crocus martis adstringens oder Ferrum carbonicum **) in

*) Der sogenannte Colcothor vitrioli (Caput mortuum), Jewelier-, Neu- oder Englischroth, welcher bei der Gewinnung der sächsischen Schwefelsäure (vergl. S. 354) als Nebenproduct erhalten wird, ist kein reines Eisenoxyd, sondern enthält noch etwas Schwefelsäure und die fremden Metalle, die der käufliche Eisenvitriol enthält.

**) Das Ferrum carbonicum, welches aus gleichen M.G. Eisenoxydul und Kohlensäure zusammengesetzt ist, und daher dieser Formel entspricht = $\text{FeO} + \text{CO}_2$, und natürlich als Spatheisenstein vorkommt, wird am besten nach folgender Vorschrift (Geiger's Pharmac. 5. Aufl. 1. Bd. S. 532) dargestellt: Man löse 1 M.G. frischen selbst bereiteten Eisenvitriol in 6 Th. heißem, destillirtem Wasser, in gleichen 1 M.G. Natr. carb. acidul. ebenfalls in 20 Th. heißem aq., vermische die Lösungen unter Umrühren, fülle die Flasche mit heißem Wasser voll und lasse den Niederschlag absetzen; hierauf wird die Flüssigkeit abgossen, wiederholt mit heißem Wasser übergossen und so lange fortgesetzt, bis das Wasser keine salzigen Theile mehr gelöst enthält. Dann wird der Niederschlag mit etwas Weingeist und Äther vermischt, schnell filtrirt, ausgepresst und in vielfach gelegtes Fließpapier gewickelt, welches von Neuem mit Äther befeuchtet und gepresst und so lange wiederholt wird, bis es trocken erscheint. Auch dieses Verfahren liefert indess kein oxydfreies Präparat, und es scheint fast unmöglich zu seyn, ein reines, oxydfreies, kohlensaures Eisenoxydul zu bereiten. Das kohlensaure Eisenoxydul macht

den Officinen aufbewahrt wird. Dieses Präparat ist weder als reines Eisenoxyd, noch kohlen-saures Eisenoxydul, sondern vielmehr als eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit etwas kohlen-saurem Eisenoxydul anzusehen, braust nur schwach beim Übergießen mit Säuren, liefert beim Glühen Eisenoxyd und bildet mit 1 M.G. Wasser das Eisenoxydhydrat ($\text{FeO}\frac{1}{2} + \text{HO} = \text{Fe}^2 \text{O}^3 + 2 \text{HO}$); welches im frischgefällten Zustande eine rothbraune, gallertartige Masse darstellt, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, die arsenige Säure in einen unlöslichen Zustand zu verwandeln, worauf sich auch nach Bunsen und Berthold die Anwendung des Eisenoxydhydrats als ein sicheres Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen gründet. (Über die sichere Anwendung des Eisenoxydhydrats bei Arsenikvergiftungen vergl. noch *Révue médicale* 1839 Mai.) Zu diesem Zwecke wird es am besten durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Ätznatron, Aussüßen des erhaltenen Niederschlages dargestellt und noch feucht aufbewahrt, sowie es auch bei vorkommenden Arsenikverbindungen angewandt werden kann *).

Das Eisenoxydul-Oxyd ($\text{FeO} + \text{Fe}^2 \text{O}^3$), welches natürlich als Magneteisenstein gebildet vorkommt, und beim Glühen und Hämmern des Eisens als Hammerschlag gewonnen wird, ist das von Lemery 1735 eingeführte Arzneimittel, welches in den Officinen unter dem Namen *Aethiops martialis* (*Ferrum oxydulatum nigrum*) vor-

den wirksamen Bestandtheil der Stahlwässer (Eisenwässer) aus, und kann künstlich zu Bädern nach Döbereiner dargestellt werden, wenn mit 200—250 Maafs Wasser 380 Gran Vitriolöl und 546 Gran frischer Eisenvitriol in wenig Wasser gelöst, vermischt und dem Gemische unter fleißigem Umrühren eine Lösung von 840 Gran kohlen-saurem Kali in dem 4—6fachen Gewichte Wasser zugesetzt wird.

*) Duflos empfiehlt bei Arsenikvergiftungen anstatt des in Wasser suspendirten (vertheilten) frischgefällten Eisenoxydhydrates das essigsaure Eisenoxyd (*Liquor ferri acetici*) anzuwenden, besonders dann, wenn die Vergiftung mit einem arsenig- oder arsenik-sauren Salze stattfand, wie dieses z. B. der Fall ist bei der Fowlerschen Solution.

kommt, und nach der Ph. Bor. durch Anreiben des braunen Eisenoxyds mit Baumöl und 1½ständiges Glühen in einem Schmelztiiegel erhalten wird, welches in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß. Beim Glühen wird das Öl zersetzt, es erzeugt sich Kohle, welche das Eisenoxyd theilweise desoxydirt, und man erhält ein zartes, sammetschwarzes Pulver, welches nebst Eisenoxydul-Oxyd noch Kohle und etwas metallisches Eisen enthält *).

Prüfung. a) Das Ferrum oxydatum fuscum muß ein rothes Pulver darstellen, mit aq. dest. digerirt und filtrirt eine Flüssigkeit geben, die durch Chlorbaryum nicht getrübt wird. Wird es in Salpetersäure aufgelöst und mit Ätzammoniak neutralisirt, so darf Schwefelwasserstoffwasser weder einen weißen, noch einen braunschwarzen Niederschlag erzeugen, sonst enthielt es im ersten Falle Zinkoxyd, im zweiten Kupferoxyd. b) Das Ferrum oxydatum rubrum wird auf Kupfer und Zinkoxyd auf dieselbe Weise wie das Ferrum oxydatum fuscum geprüft, und c) das Ferrum oxydulatum nigrum muß ein feines sammetschwarzes Pulver darstellen, sich in Salzsäure, ohne viel Kohle zu hinterlassen, auflösen lassen. Auf Kupfer kann es wie die Limatura martis geprüft werden.

Anwendung. Das Eisenoxyd wird wie der Aethiops martialis in der Medicin innerlich angewandt.

Sowohl das Eisenoxydul, als auch das Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd bildet mit den Säuren Salze; a) die Eisenoxydulsalze erscheinen weiß oder blafsbläulichgrün, sind größtentheils in Wasser löslich, und zeichnen sich durch einen eigenthümlichen, süßlichen,

*) Nach Preufs (A. d. Ph. 28. Bd. S. 92.), welcher beobachtete, daß das Eisenoxyd das metallische Eisen auf nassem Wege unter Wasserstoffgasentwicklung oxydirt, was von Lindes (desen Jahrb. d. Ph. Jahrg. 1839. S. 106—107.) bestätigt wurde, könnte man also das Eisenoxyduloxyd bereiten, wenn man reines Stabeisenpulver mit Eisenoxyd und Wasser erhitzte und das entstandene schwarze Pulver durch Abschlämmen von dem metallischen Eisen befreit.

hintennach tintenartigen Geschmack aus, reagiren sauer, an der Luft und besonders in ihrem aufgelösten Zustande werden sie unter Ausscheidung von Eisenoxyd zersetzt, daher erscheinen die Eisenoxydulsalze nach einiger Zeit an der Oberfläche gelb. In ihren Lösungen erzeugen reine und kohlen saure Alkalien bei völligem Abschluß der Luft weisse, an der Luft schnell graugrüne und später rostbraune Niederschläge. Blutlaugensalz erzeugt einen hellblauen, wogegen das rothe Blutlaugensalz einen schönen dunkelblauen Niederschlag bewirkt, Schwefelwasserstoffwasser erzeugt nur eine leise Trübung; wird hierzu, um die Säure zu neutralisiren, Ätzammoniak gesetzt, so erscheint der Niederschlag schwarz, wird aber auf Zusatz von freien Säuren, als Salzsäure u. s. w., augenblicklich aufgelöst. Schwefelwasserstoffammoniak bewirkt augenblicklich einen schwarzen Niederschlag. Ein Galläpfelinfusum bewirkt anfänglich einen purpurfarbenen Niederschlag, der auf Zusatz von Ätzammoniak dunkelblau, in freien Säuren aber ebenfalls wieder gelöst wird *). b) Die Eisenoxydsalze erscheinen dagegen entweder braun oder braunroth, und schmecken wie die Eisenoxydulsalze herbe und tintenartig. In ihren Lösungen erzeugen die reinen und kohlen sauren Alkalien braunrothe Niederschläge, Blutlaugensalz einen dunkelblauen, Schwefelwasserstoffammoniak einen schwarzen, wogegen Schwefelwasserstoffwasser einen weissen Niederschlag von Schwefel erzeugt, wodurch die Eisenoxydsalze in Oxydulsalze verwandelt werden; Galläpfeltinktur einen

*) Wird ein Eisenoxydulsalz, wie z. B. der Eisenvitriol, in destillirtem Wasser gelöst und so lange mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron vermischt, so erhält man einen in Wasser unlöslichen weissen Niederschlag, der an der Luft augenblicklich blau wird, und nach dem Aussüßen und Trocknen das blaue phosphorsaure Eisenoxyduloxyd darstellt. Wendet man anstatt eines Eisenoxydulsalzes ein Eisenoxydsalz an, so erhält man nach dem Aussüßen und Trocknen ein weisses, in Wasser schwerlösliches Pulver, das phosphorsaure Eisenoxyd.

bläulichschwarzen, in Säuren auflöselichen Niederschlag. (Das schwarzfärbende Princip der Tinte ist als eine Verbindung von gallussaurem und gerbesaurem Eisenoxyd anzusehen, welches durch Gummi arabicum in der Flüssigkeit suspendirt [d. h. schwebend] erhalten wird.) Das empfindlichste Reagens ist Schwefelcyankalium; es erzeugt selbst noch in der 1000fachen Verdünnung eines Eisenoxydsalzes eine rothe Färbung; sind die Lösungen concentrirt, so erscheinen sie blutroth. Vor dem Löthrohr erkennt man sie, dafs sie in einer Phosphorsalzperle aufgelöst werden, wodurch sie je nach der Menge des Eisens hellgrünlich, gelblich oder bouteillengrün gefärbt, die in der innern Flamme, besonders auf Zusatz von Zink, blaugrün und beim Erkalten farblos werden. c) Die Eisenoxyduloxydsalze erscheinen grün, gelb bis braun, und unterscheiden sich chemisch von den Oxydsalzen durch ihr Verhalten gegen die reinen und kohlen-sauren Alkalien, welche in den Lösungen grüne Niederschläge erzeugen.

Verbindungen des Eisens mit Chlor.

Leitet man durch einen mit Eisendraht angefüllten erhitzten Flintenlauf Chlorgas, so nimmt das Eisen 1 M.G. Chlor und 4 M.G. Wasser auf und bildet eine dem Eisenoxydul entsprechende Chlorverbindung, das wäfsrige Eisenchlorür (einfach Chloreisen, salzsaures Eisenoxydul [Ferrum muriaticum oxydulatum]), welches dieser Formel entspricht $\text{FeCl} + 4 \text{HO}$, und weisse atlasglänzende Blättchen darstellt. Nach der Ph. Bor. wird es durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure erhalten, dadurch wird die Salzsäure zersetzt, das Chlor verbindet sich mit dem Eisen, während der Wasserstoff der Salzsäure entweicht; die Flüssigkeit dagegen, welche das Chloreisen enthält, wird entweder zur Trockne oder nur bis zum Krystallisationspunct verdampft, woraus sich dann beim Erkalten das einfach Chloreisen in blafsgrünen, geraden, rhombischen Säulen mit abgestumpften Randkanten ausscheidet. Im erstern Falle erscheint es als eine grünliche Salzmasse. Es ist sehr leicht

zerfließlich, und wird 1 Th. einfach Chloreisen in 2 Th. destillirtem Wasser gelöst, so erhält man den *Liquor ferri muriatici oxydulati* (oxydulirte salzsaure Eisenauflösung). Diese Präparate müssen theils in vor dem Einflufs des Lichtes geschützten Räumen, theils in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da es durch den Zutritt des Sauerstoffs unter Bildung von Eisenoxyd braun wird, welches beim Lösen in Wasser zurückbleibt. — Erhitzt man ferner in einer Glasröhre, die in einen Glaskolben mündet, spiralförmig gewundenen Eisendraht, und leitet entwässertes Chlorgas darüber, so bildet sich unter Erglühen die dem Eisenoxyd entsprechende Chlorverbindung, das *Eisenchlorid* (anderthalb Chloreisen) = $\text{FeCl}^{1\frac{1}{2}}$ oder $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3$, welches im wäfsrigen Zustande salzsaures Eisenoxyd (*Ferrum muriaticum oxydatum*) genannt wird, und sich krystallinisch in braunen, halbmetallisch-glänzenden Blättchen, die zum Theil prächtig regenbogenfarbig oder pfauenschweifig angelaufen sind, an der Luft zerfließen und das frühere *Ol. martis* darstellen, in den Glaskolben anlegen. Oder man erhält es auch, indem man in eine wäfsrige concentrirte Lösung von einfach Chloreisen so lange Chlorgas hineinleitet, als dasselbe noch absorbirt wird. Auf diese Weise erhält man eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer aus morgenrothen nadelförmigen Krystallen bestehenden Masse geseht. Dasselbe schmeckt wie das einfach Chloreisen herbe, löst sich aber weniger in Wasser, leichter dagegen in Äther und Weingeist auf. Wird die Lösung des Anderthalbchloreisens nur bis zu einem spec. Gew. von 1,495 abgedampft und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so erhält man eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, den *Liquor ferri muriatici oxydati*, und werden nach der *Ph. Bor.* anderthalb Theile vom letztern und 8 Th. *Ammon. muriatic.* in einer zur Lösung hinreichenden Menge *aq. dest.* gelöst und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure eisenhaltige Ammoniak (*Ammonium muriaticum martiatum*) aus, welches in den *Officinen* auch

unter den Namen *Flores salis ammoniaci martiales* vorkommt und dunkelgranatroth gefärbte, durchscheinende, luftbeständige Rhomboeder darstellt. — Wird nach der Ph. Bor. 1 Th. *Liquor ferr. muriatic. oxydati* mit 2 Th. Schwefeläther vermischt, 1 Viertelstunde hindurch geschüttelt, die oben aufschwimmende Flüssigkeit abgeschieden, 1 Th. derselben mit 2 Th. alkoholisirtem Weingeist vermischt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so tritt $\frac{1}{3}$ Chlor des Eisenchlorids an den Äther, bildet Chloräther, wodurch das Eisenchlorid in Eisenchlorür verwandelt wird, wodurch die Flüssigkeit farblos erscheint, in welchem Zustande sie als *Tinctura nervina Bestuschewii*, oder unter dem Namen *Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus seu martiatus* (eisenhaltiger Schwefelätherweingeist) in den Officinen aufbewahrt wird, und früher *Tinctura aurea nervinotonica Lamotte*, *Liquor de Lamotte*, genannt wurde.

Prüfung. a) Das Eisenchlorür muß sich, ohne ein gelbes Pulver zu hinterlassen, vollkommen in Wasser auflösen lassen, auch darf ein blanker Eisenstab in der Lösung nicht braunroth (kupferfarbig) werden, sonst enthielt es Kupfer, und wird die Lösung im Überschufs mit Ätzammoniak vermischt, filtrirt und mit Salpetersäure neutralisirt, so darf auf Zusatz von eisenblausaurem Kali weder ein brauner, noch ein weißer Niederschlag entstehen, sonst würde es im ersten Falle Kupfer, im andern Zink anzeigen; b) das Eisenchlorid, sowie in seinem flüssigen Zustande (*Liq. ferri muriatici oxydati*), wird wie das erste auf Kupfer geprüft, ferner muß die Flüssigkeit mit einem Überschufs von Kreide vermischt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoffammoniak vermischt klar und farblos bleiben; entsteht ein schwarzer Niederschlag, so enthielt es Eisenchlorür, welches außerdem noch durch blausaures Eisenoxydkali (rothes Blutlaugensalz), durch den in diesem Falle stattfindenden dunkelblauen Niederschlag, angezeigt wird; c) der Eisensalmiak muß in seinem gelösten Zustande durch Ätzkali unter Entwicklung von Ammoniakgas und Ausscheidung eines rothbraunen Nie-

derschlag es zersetzt werden; ferner darf durch Schwefelwasserstoffwasser kein schwarzbrauner, sowie auch durch Chlorbaryum kein weißer Niederschlag entstehen, und enthält es freie Salzsäure, so entstehen durch Umrührung eines mit Ätzammoniak befeuchteten Glasstabes weißer Nebel; d) die *Tinctura nervina Bestuscheffii* darf keinen Bodensatz haben, nicht dunkel gefärbt erscheinen, nicht sauer reagiren, durch kohlen-saures Kali darf kein gelber Niederschlag entstehen, und wird die Tinctur mit etwas Salzsäure vermischt, so darf Schwefelwasserstoffwasser keine anderweitigen fremden Metalle anzeigen.

Anwendung. Diese Eisenpräparate werden in der Medicin innerlich angewandt, wobei außer den bei dem Charakter der Eisenoxydul- und Oxydsalze angegebenen Vorsichtsmaßregeln, noch bei diesen solche Substanzen vermieden werden müssen, die mit dem Chlor schwerlösliche Verbindungen eingehen; dahin gehören die Blei-, Quecksilberoxydul- und Silbersalze.

Schwefelsaures Eisenoxydul (*Ferrum sulphuricum*).

Dieses schon den Alten unter den Namen *Vitriolum martis*, *Vitriolum viride* (grüner Vitriol), Kupferwasser, bekannte Salz wird im Großen mit vielen andern Beimengungen als Thonerde, Talkerde, Mangan, Kupfer u. s. w. durch Auslaugen aus dem gerösteten und verwitterten Schwefelkies und Krystallisirenlassen gewonnen. Rein zum innerlichen Gebrauch gewinnt man denselben als Nebenproduct bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases, (vergl. S. 363), oder wenn reines Stabeisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die noch heißer Flüssigkeit filtrirt und zum Erkalten hingestellt wird.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in rhomboidalen, durchsichtigen, schwach bläulichgrün gefärbten Prismen, die an der Luft verwittern, wobei es mit einem weißen Pulver beschlägt, was später durch Sauerstoffabsorption gelb und zuletzt braun (von Eisenoxyd) wird.

Er röthet Lakmuspapier, schmeckt säuerlich zusammenziehend herbe, beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser und stellt ein weißes Pulver (wasserleeres schwefelsaures Eisenoxydul) dar; wird es noch weiter erhitzt, so wird es gelb, dann braun, und wird es zuletzt geglüht, so entläßt es die Schwefelsäure und als Rückstand erhält man ein braunes Pulver (Colcothar vitrioli, Caput mortuum). Er löst sich sehr leicht in Wasser, in Alkohol hingegen ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung wird an der Luft durch Sauerstoffabsorption sehr bald zersetzt, indem sich gelbe Flocken von zwei Drittel schwefelsaurem Eisenoxyd ausscheiden. Derselbe besteht aus gleichen M.G. Eisenoxydul, Schwefelsäure und 6 M.G. Krystallwasser; seine chemische Formel ist daher $= \text{FeO} + \text{SO}^3 + 6 \text{HO}^*$). Über die Darstellung eines oxydfreien und haltbaren Eisenvitriols von Berthelot s. Bullet. de thérap. XVI. p. 106—109.

Prüfung und Anwendung. Derselbe muß sich in Wasser, ohne ein gelbes Pulver auszuscheiden, vollkommen auflösen lassen, übrigens wird er auf seine anderweitigen Verunreinigungen wie das Eisenchlorür (S. 483) geprüft. — Derselbe wird in der Medicin sowohl innerlich als auch äußerlich angewandt. In der Technik gebraucht man ihn zum Schwarzfärben, sowie auch zur Bereitung der Tinte, wozu der unreine käufliche Vitriol angewandt wird.

Essigsäures Eisenoxyd.

Dasselbe wird durch Fällen einer Lösung von metallischem Eisen in Salpetersäure, mittelst kohlensaurem Na-

*) Das schwefelsaure Eisenoxyd wird erhalten, indem zu einer erhitzten Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls so lange Salpetersäure tropfenweise hinzugesetzt wird, bis theils keine rothen Dämpfe von salpetricher Säure mehr entstehen, theils auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz kein blauer Niederschlag mehr erfolgt. Wird dann die Masse zur Trockne verdampft, so erhält man dasselbe als eine weißse in Wasser zum Theil lösliche Masse.

tron oder Kali, Aussüßen und Pressen des erhaltenen Niederschlages (Eisenoxydhydrat), und Auflösen desselben in mäßig concentrirter Essigsäure, wodurch der Liquor ferri acetici oxydati erhalten wird, bereitet. Werden von diesem 9 Th. mit 2 Th. höchst rectificirtem Weingeist und 1 Th. Essignaphtha vermischt, so erhält man die 1802 von Klaproth beschriebene Eisentinctur, welche Tinctura ferri acetici aetherea genannt wird, und eine dunkelbraungelbe Flüssigkeit von herbsaurem, stark eisenhaftem Geschmack darstellt.

Prüfung. Die Tinctur muß hell und klar seyn, kohlenaure Alkalien müssen einen reichlichen, braunen Niederschlag erzeugen. Schwefelwasserstoffwasser muß einen rein weißen, keinen gefärbten Niederschlag erzeugen. Sie wird innerlich angewandt.

Weinsteinsaures Eisenoxydkali.

Wird 1 Th. frischgefälltes, ausgesüßtes und gepresstes Eisenoxydhydrat mit etwa 4 Th. gereinigtem Weinstein und 16 Th. Wasser in gelinder Wärme ungefähr 12 Stunden lang der Digestionswärme ausgesetzt, so verbindet sich das 2te M.G. Weinsteinsäure des gereinigten Weinstains mit 1 M.G. Eisenoxyd; wird hierauf die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne verdampft, von Neuem in Wasser gelöst und verdampft, so erhält man ein bläulichgrünes, in Wasser leicht lösliches, zerfließliches Doppelsalz, den Tartarus ferruginosus seu martiatus, welcher nach Duflos in 100 Th. aus 31,261 Kali, 12,990 Eisenoxyd und 55,749 Weinsteinsäure besteht, und demnach dieser Formel entspricht $= KO + \bar{T} + Fe^2 O^3 + \bar{T}$. Wendet man zur Digestion anstatt Eisenoxyd metallisches Eisen, und zwar nach C. A. Bartels (ph. Centrabl. 1838. Nr. 19.) auf 16 \bar{z} Limat. Ferri (wozu die in den Schmieden abfallenden Stücke benutzt werden können), 4 \bar{z} Tart. dep. und 6 \bar{z} warmes aq. an, und läßt das Gemisch unter öfterm Umrühren einige Tage stehen, und setzt zu dieser Masse in einer geräumigen Abdampfschale 60 \bar{z} feingepulverten, rohen Weinstein, ersetzt das sich

verdampfende Wasser durch Zusatz neuer Antheile und läßt die Mischung unter öfterm Umrühren 21 Tage lang stehen (beim Erwärmen erfolgt die Lösung schneller), so wird das Eisen fast vollständig aufgelöst. Diese Masse wird bis zur steifen Extractconsistenz verdampft, aus welcher 2 Loth schwere Kugeln geformt werden, welche in Gläsern mit der Aufschrift *Globuli martiales* (Stahl- oder Eisenkugeln) aufbewahrt werden, und namentlich zur Bereitung künstlicher Stahl- oder Eisenbäder benutzt werden.

Prüfung. Der zum innerlichen Gebrauch bestimmte Eisen Weinstein muß sich im destillirten Wasser leicht und vollständig auflösen lassen. Übrigens darf Schwefelwasserstoff in der Lösung keine fremdartigen Metalle anzeigen.

Cyaneisenkalium (*Cyanuretum Ferri et Kali*).

Chemische Formel $\text{FeK}^2 \text{Cy}^3 + 3 \text{HO} = 193,44$.

Synonyme. Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, Eisencyankalium.

Darstellung. Durch Glühen der Potasche mit thierischer Kohle erhält man (vergl. S. 399—400) eine Masse, aus welcher durch Auslaugen mit Wasser eine cyanalkaliumhaltige Flüssigkeit erhalten wird, welche so lange mit einer Lösung von Eisenvitriol vermischt wird, als die Flüssigkeit noch etwas von dem sich bildenden Eisencyanür auflöst; wird hierauf die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdampft, so krystallisirt beim Erkalten das Kaliumeisencyanür in Verbindung mit noch etwas chwefelsaurem Kali und Chlorkalium heraus, von welchem es durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren befreit werden muß. Im Kleinen erhält man es durch Auflösen des Berlinerblaus in Ätzkalilauge, und zwar muß so lange Berlinerblau eingetragen werden, bis nichts mehr aufgelöst wird; wird hierauf die Flüssigkeit filtrirt und bis zum Salzhütchen verdampft, so scheidet sich beim Erkalten das Kalium-Eisencyanür in großen rechtwinkligen Tafeln von citrongelber Farbe aus. — Denkt man sich bei der Bildung des Kalium-Eisencyanür 3 M.G. Cyanka-

lium und 1 M.G. schwefelsaures Eisenoxydul in Wechselwirkung, so tritt der Sauerstoff des Eisenoxyduls an 1 M.G. Kalium, bildet Kali, welches sich mit der Schwefelsäure des schwefelsauren Eisenoxyduls zu $KO + SO^3$ vereinigt, während das Cyan an das Eisen tritt, mit diesem Eisencyanür bildet, welches von den 2 rückständigen M.G. Cyankalium aufgelöst wird und so $FeK^2 + Cy^3 + 3 HO$ bildet. Läßt man hingegen Ätzkali auf Berlinerblau (eine Verbindung von Eisencyanür und Eisencyanid) wirken, so zersetzen sich beide gegenseitig, es bildet sich Eisenoxyd und Cyankalium, welches das Eisencyanür auflöst.

Eigenschaften. Dasselbe krystallisirt in der oben angegebenen Weise, schmeckt bitterlich süß, hintennach salzig, besitzt ein spec. Gew. von 1,832, löst sich in 4 Th. heißem und 2 Th. kaltem aq. und verliert an einem warmen Orte, ohne seine Form zu verändern, sein Krystallwasser. Durch verdünnte Schwefelsäure, sowie auch von Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäuredampf zersetzt, und leitet man in die wäßrige Lösung des Kaliumeisencyanür so lange Chlorgas hinein, bis die Flüssigkeit in den Eisenoxydsalzen keinen dunkelblauen Niederschlag mehr erzeugt, so tritt das Chlor an einen Theil Kalium, wodurch Cyan frei wird, und im Augenblicke seines Freiwerdens an das Eisencyanür tritt, wodurch dasselbe in Eisencyanid verwandelt wird, und wird die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Krystallisation verdampft, so scheidet sich beim Erkalten das von Gmelin entdeckte rothe Blutlaugensalz ($Fe^2 Cy^3 + 3 KCy$) in schönen rubinrothen, durchsichtigen Säulen heraus, die durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

Anwendung. a) Das gelbe Blutlaugensalz wird innerlich fast nicht mehr angewendet, sondern dient vielmehr zur Darstellung der Blausäure, als Reagens zur Entdeckung des Eisenoxydes, zur Bereitung des Berlinerblaus *), sowie auch zur Entdeckung der Kupfer-

*) Diese von einem Farbenfabrikanten 1704 entdeckte Verbindung.

salze, in deren Lösungen es braunrothe Niederschläge erzeugt; selbst $\frac{1}{80000}$ Kupferoxyd kann durch dasselbe noch nachgewiesen werden. b) Das rothe Blutlaugensalz wird lediglich nur zur Entdeckung der Eisenoxydsalze, in welchen es einen dunkelblauen Niederschlag erzeugt, angewandt.

Jodeisen (Ferrum jodatum).

Das in der neusten Zeit als Arzneimittel angewandte Jodeisen bildet sich schnell unter Temperaturerhöhung, wenn in Wasser vertheiltes Jod mit Eisenfeile in Wechselwirkung tritt; dadurch wird eine braune Masse erhalten, die sehr schnell zersetzt wird, daher ist es besser, dasselbe in Verbindung mit Milchzucker anzuwenden und dieses Präparat nach Kerner's Vorschrift (Ann. der Pharm. XXIX. S. 182—188.) auf folgende Weise darzustellen: 1 Th. Jod und 4 Th. aq. werden in eine geräumige Abdampfschale gebracht, nach und nach unter gelindem Erwärmen $\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeile zugesetzt, und wenn die Flüssigkeit grünlich erscheint, wird sie filtrirt, auf dem Filter werden noch 2 Th. aq. nachgegossen, der Flüssigkeit 3 Th. Milchzucker zugesetzt und so lange im Wasserbade verdampft, bis die Masse eine zähe Pillenconsistenz angenommen hat; hierauf wird sie in dünne Platten gedrückt, mit noch 2 Th. Milchzucker verrieben und so schnell als möglich in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Über die Darstellung des Syrup. Ferri jodati vergl. Wackenroder's Arch. d. Pharmac. XIX. S. 176—181.

Schwefeleisen (Ferrum sulphuratum).

Mit dem Eisen geht der Schwefel mehrere Schwefe-

welche noch unter dem Namen Pariserblau vorkommt und als eine Verbindung von 1 M.G. Eisencyanür, 2 M.G. Eisencyanid und 3 M.G. Wasser zu betrachten ist, kommt im Handel fast nie rein vor, und muß daher zum medicinischen Gebrauch stets durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Cyaneisenkalium, Aussüßen und Trocknen dargestellt werden. Dasselbe ist im zerriebenen Zustande ein geruch- und geschmackloses, dunkelblaues Pulver.

lungstufen ein, von denen die Verbindung von 1 M.G. Eisen und 2 M.G. Schwefel natürlich als Schwefelkies vorkommt. Das zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas gebräuchliche Schwefeleisen wird durch Glühen einer Mischung von 2 Th. Schwefel und 3 Th. Eisenfeile erhalten. Die Verbindung erfolgt rasch unter Erglühen; sobald das Erglühen stattfindet, kann der Proceß als beendet angesehen werden, worauf die glühende Masse mit Kohlenstaub bedeckt, nach dem Erkalten in Stücken zer schlagen und in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Es stellt eine schwarzgraue Masse dar, die mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird (vergl. S. 361 — 363).

2) Mangan (Manganium, Braunsteinmetall).

Chemisches Zeichen Mn = 27,7.

Dieses Metall wurde 1774 von Gahn entdeckt. Es findet sich nie rein, sondern stets oxydirt und zwar als Manganoxydoxydul (Hausmannit), als Manganhyperoxyd (Pyrolusit), als Manganoxyd mit etwas Schwerspath (Braunit), als Manganoxydhydrat (Manganit), als Manganoxydul mit Kohlensäure (Manganspath) u. s. w. Das Manganmetall wird durch Reduction eines dieser genannten Oxyde mittelst Kohle durch Gebläsefeuer dargestellt. Dasselbe ist ein wenig glänzendes, grauweißes, sprödes Metall, besitzt ein spec. Gew. von 8 und verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehrern Verhältnissen, und bildet a) das Manganoxydul (MnO), b) das Manganoxyd ($Mn^2 O^3$), c) das officinelle Mangansuperoxyd *) (MnO^2), d) die Mangansäure (MnO^3) und e) die Übermangansäure ($Mn^2 O^7$).

*) Das Mangansuperoxyd oder Hyperoxyd (Manganum oxydatum nativum) findet sich theils in derben Massen in Verbindung mit Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, theils rein in rhombischen Prismen, strahligen, faserigen Massen von ei-

Das Manganoxydul bildet mit den Säuren theils farblose, theils blafsrothe zum Theil in Wasser lösliche Salze, in deren Lösung kohlen saure Alkalien weisse, reine Alkalien, weisse, an der Luft aber schnell braun werdende Niederschläge, Schwefelwasserstoffammoniak, fleischfarbene, an der Luft ebenfalls schwarz werdende Niederschläge erzeugt. Vor dem Löthrohre werden sie durch die Amethystfärbung erkannt, die sie einer Phosphor- und Boraxperle in der äufsern Flamme ertheilen.

Das Manganchlorür ($MnCl$), welches sehr selten als Arzneimittel angewandt wird, kann aus dem geglühten Rückstande, dem schwefelsauren Eisenoxydul, welches bei der Darstellung des Sauerstoffgases (vergl. S. 24) gewonnen wird, durch Auflösen in kochendem Wasser, Vermischen mit kohlen saurem Natron, Aussüßen des erhaltenen Niederschlags (kohlen saures Mangan oxydul), Auflösen in Salzsäure und Verdampfen bis zur Trockne dargestellt werden. Dasselbe bildet eine blafsrosenrothe in Wasser leicht lösliche und an der Luft feucht werdende Masse.

3) Zink (Zincum).

Chemisches Zeichen $Zn = 32,6$.

Synonyme und Geschichtliches. Dieses Metall war schon in frühern Zeiten in seinem vererzten Zustande als Galmei, welcher von den Griechen *Kadmia*, zum Andenken an *Kadmus*, welcher ihnen zuerst die Anwendung desselben lehrte, genannt wurde, bekannt. Dieses Metall scheint im 13. Jahrh. von *Alb. von Bollstaedt* darge-

senschwarzer Farbe als *Graumanganerz* und *Pyrolusit*. Dasselbe wird zur Darstellung des Sauerstoffs (vergl. S. 241—242), zur Chlorbereitung (vergl. S. 320—321), sowie auch zur Entfärbung des Glases benutzt, und wird derselbe mit Salpeter oder Ätzkali geglüht, so bildet sich Mangansäure, welche sich mit dem Kali zu einer grünen Masse (*Chamaeleon minerale*, mangansaures Kali) verbindet, welche mit dem Wasser, dem Lichte ausgesetzt, Anfangs eine grüne, dann violette, gelbe und zuletzt farblose Flüssigkeit erzeugt.

stellt worden zu seyn, und Paracelsus gab dem Metall im 16. Jahr. dem Namen Zink.

Vorkommen und Gewinnung. Metallisch kommt das Zink nicht vor, sondern entweder oxydirt und zwar mit Kiesel- und Kohlensäure verbunden als Galmei, ferner in Verbindung mit Schwefel als Zinkblende. Das Zink wird theils als Nebenproduct beim Ausschmelzen zinkhaltender Blei- und Kupfererze, theils durch Reduction der gerösteten Zinkblende, sowie auch des Galmei's mit Kohle gewonnen. Hierbei, sowie bei dem Messingbrennen bildet sich etwas Zinkoxyd, welches sich in Verbindung mit etwas Kadmium und Zink an den Wänden des Ofens als eine graue zusammengesinterte Masse ansetzt und Tutia genannt wird; anstatt der wahren Tutia findet sich häufig nur ein Artefact aus Thon, welches keine Spur von Zinkoxyd enthält. Unter den im Handel vorkommenden Zinksorten ist das sogenannte ostindische Zink am reinsten. Von seinen fremdartigen Metallen kann das käufliche Zink entweder durch Destillation aus irdenen Retorten, oder durch Schmelzen in einem irdenen Tiegel, indem man wiederholt Schwefelstücke (dadurch werden die fremden Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, welche sich oben als Schlacke ausscheiden) und Kolophonium auf das flüssige Zinkmetall trägt, und die Masse unter Umrühren so lange im Flus erhält, als sich noch Schlacken oben auf dem Metall absetzen, befreit werden.

Eigenschaften. Dasselbe ist stark glänzend, zeigt ein großblättriges Gefüge, sieht blaulichweiß, zerspringt unter dem Hammer; sein spec. Gew. beträgt 6,8—7, bei 100° ist es geschmeidig, bei 360° schmilzt es, und in der Weißglühhitze läßt es sich überdestilliren.

Prüfung. Dasselbe muß sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Entwicklung von SH und Ausscheidung eines weißen Niederschlags von schwefelsaurem Bleioxyd auflösen lassen. Entsteht bei der Auflösung des Zinks in verdünnter Salpetersäure und Erhitzen der Flüssigkeit ein weißer Niederschlag, so enthält es Zinn, und entsteht in der sauren Auflösung durch SH ein gelber Niederschlag,

so enthielt es Kadmium, verbreitet dagegen der gelbe Niederschlag auf einer glühenden Kohle einen knoblauchartigen Geruch, so enthielt es Arsenik. Wird die Flüssigkeit filtrirt, so darf weder eisenblausaures Kali Eisen, noch Schwefelsäure Blei anzeigen.

Schon bei gewöhnlicher Temp. an feuchter Luft wird das Zink, indem es sich oxydirt, unscheinbar; es besitzt also eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff, und fällt deshalb mehrere Metalle aus ihrer Auflösung in Säuren (vergl. hierüber S. 115). Bis jetzt kennt man 3 Oxydationsstufen des Zinks: 1) das Suboxyd, 2) das Oxyd und 3) das Hyperoxyd, von denen namentlich als Gegenstand von besonderm Interesse die Verbindung von gleichem M.G. Zink und Sauerstoff, das

Zinkoxyd (Zincum oxydatum)

angesehen werden kann, welches 1735 Hellot darzustellen lehrte, und Flores Zinci (Zinkblumen), sowie auch wegen seiner leichten Beschaffenheit Lana philosophica genannt wird.

Darstellung. Dasselbe wird theils auf pyrochemischem (trocknem), theils auf nassem Wege erhalten, und zwar a) auf pyrochemischem Wege, dafs, um dem fließenden Metall eine gröfsere Oberfläche zu geben, reines Zink in einem schief liegenden, irdenen Schmelztiegel bis zum Hellrothglühen erhitzt wird; dadurch entzündet sich das Zink, bildet Zinkoxyd, welches sich theils auf der Oberfläche des flüssigen Zinks, welche, um dem Metall von Neuem eine metallische Oberfläche zu geben, mit Hülfe eines Spatels abgenommen werden, absetzt, theils in der Luft als leichte Flocken umherfliegt. Das so erhaltene Zinkoxyd wird dann von seinen beigemengten Metalltheilchen durch Schlämmen mit Wasser befreit und getrocknet; b) auf nassem Wege erhielt ich dasselbe rein, indem ich die schwach angesäuerte Lösung des käuflichen Zinkvitriols, oder die schwefelsäurehaltige Zinkoxydlösung aus den so verbreiteten Döbereiner'schen Platinfeuerzeugen, um sie von den fremden Metallen zu

befreien, entweder einige Tage mit reinem metallischem Zink digerirte, oder in die Lösung anhaltend einen Strom von SH hineinleitete, die Flüssigkeit von den gebildeten Schwefelmetallen abfiltrirte, erhitze, etwas kohlenaures Natron hinzufügte, den entstandenen Niederschlag (als unbrauchbar) von der Flüssigkeit abfiltrirte und endlich der Flüssigkeit, um sie von den letzten Antheilen von Eisen zu befreien, frischgeglühte, gröblich gepulverte Holzkohle zusetzte, 1 Tag lang unter öfterm Umrühren stehen liefs, die Flüssigkeit von der Kohle abfiltrirte und so viel gelöstes kohlenaures Natron hinzusetzte, bis in einer abfiltrirten Probe kein weißer Niederschlag mehr entstand. Hier entsteht durch gegenseitige Wahlanziehung kohlenaures Zinkoxyd und schwefelsaures Natron, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Das kohlenaure Zinkoxyd wird dann so lange mit Wasser ausgesüßt, bis das Abfüßwasser eine Chlorbaryumlösung nicht mehr trübt, getrocknet, so lange geglüht, bis sich eine aus dem Tiegel genommene Probe in verdünnter Schwefelsäure ohne Aufbrausen auflöst, und dann wird dieses wie das erstere in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

Eigenschaften und Prüfungen. Dasselbe ist ein weißes, sehr leichtes, lockeres Pulver, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber wieder weiß wird; es ist geschmacklos und unlöslich in Wasser. — Ein reines Zinkoxyd muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, sich in Essigsäure ohne Aufbrausen auflösen lassen; in dieser Flüssigkeit darf dann weder durch Schwefelwasserstoffwasser ein gelber, noch ein schwarzer Niederschlag entstehen, sonst enthielt das ZnO im ersten Falle Cadmiumoxyd oder Arsenik, welche auf die bei der Prüfung des metallischen Zinks angezeigte Weise unterschieden werden, im letzten Falle Kupfer oder Blei. Ferner muß durch Ätzkali ein Niederschlag von Zinkoxydhydrat entstehen, der sich in einem Überschusse von Ätzkali vollkommen lösen muß; bleibt hier ein unlöslicher Rückstand, so enthielt es Kalk, Magnesia u. s. w. Ebenso darf durch Chlorbaryum in der Lösung des Zinkoxyds kein weißer, in Sal-

petersäure unlöslicher Niederschlag entstehen, sonst enthielt es schwefelsaure Salze, und in diesem Falle war das kohlen saure Zinkoxyd nicht gehörig ausgesüßt worden.

Anwendung. Dasselbe wird in der Medicin innerlich und äußerlich angewandt.

Diese Oxydationsstufe bildet mit den Säuren farblose, meistens in Wasser lösliche Salze, welche unangenehm zusammenziehend, metallisch schmecken und brechenerregend wirken. In den Lösungen erzeugen reine und kohlen saure Alkalien weiße, in einem Überschufs von reinen Alkalien auflösliche Niederschläge. Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak erzeugen weiße Niederschläge. Kaliumeisencyanür erzeugt einen weißen, gallertartigen Niederschlag, und mit Soda gemengt auf der Kohle vor dem Löthrohre geben sie einen weißen Beschlag.

Schwefelsaures Zink (Zincum sulphuricum).

Dieses schon im 14. Jahrhundert bekannt gewesene Salz, welches in den Officinen noch unter den Namen Vitriolum alb. (weißer Vitriol), weißer Galitzenstein, Gilla Theophrasti aufbewahrt wird, besteht aus gleichen M.G. Zinkoxyd, Schwefelsäure und 7 M.G. Wasser = $ZnO + SO^3 + 7 HO = 143,15$.

Vorkommen und Darstellung. Dasselbe findet sich natürlich aus zinkhaltigen Erzen ausgewittert, und wird im Großen durch Rösten der schwefelzinkhaltigen Erze, Verwitternlassen, Auslaugen und Krystallisirenlassen gewonnen. Dieser Zinkvitriol enthält jedoch noch fremdartige Metalle, von welchen er durch Digeriren mit metallischem Zink, Zinkoxyd, Filtriren durch frischgeglühte, gröblich gepulverte Kohle und Verdampfen bis zur Krystallisation befreit wird. Mit Vortheil können hierzu die gesättigten schwefelsauren, zinkoxydhaltigen Flüssigkeiten aus den Döbereinerschen Feuerzeugen benutzt werden.

Eigenschaften. Das im Handel vorkommende Präparat erscheint in der Regel in Spießsen, Nadeln oder in zu-

sammenhängenden, weissen Massen, das gereinigte aber bildet schöne, durchsichtige, an warmer Luft verwitternde, gerade, rhombische Säulen. Es löst sich in gleichen Th. kochendem und in 2,28 kaltem aq., besitzt einen unangenehmen, styptischen Geschmack, und nach Anthon ein spec. Gew. von 1,421.

Prüfung und Anwendung. Es muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen; enthält es Bittersalz, so entsteht in der Lösung desselben durch Ätzkali ein weisser Niederschlag von Talkerdehydrat, der durch einen Überschuss von Ätzkali nicht wieder gelöst wird. Übrigens wird es auf seine anderweitigen Verunreinigungen wie das Zink geprüft. Dasselbe wird in der Medicin äusserlich und innerlich angewendet. Äusserlich wurde es mit Erfolg von A. Copland, Hutchison und Thos Chevalier (Lond. med. Gaz. Vol. XV. 1834. Octbr. 4 u. 11.) gegen Nasenpolypen angewendet.

Essigsäures Zinkoxyd (Zincum aceticum).

Dieses Salz besteht aus gleichen M.G. Zinkoxyd, Essigsäure und 3 M.G. Wasser, und wird entweder durch Lösen des Zinkoxyd's oder des kohlensauren Zinkoxyd's in Essigsäure, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt, woraus es beim Verdampfen in weissen, luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen, glänzenden Blättchen oder Tafeln herauskrystallisirt. Dasselbe ist wahrscheinlich das wirksame Agens bei dem bekannten häufig angewandten Augenmittel, wenn man Plumb. acetic. in Verbindung mit Zinc. sulphur. in Wasser gelöst verordnet; hier bildet sich ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, während in der Flüssigkeit das essigsäure Zinkoxyd aufgelöst bleibt.

Cyanzink (Zincum hydrocyanicum).

Das seit 1818 von den Ärzten angewandte blausaure Zink ist keineswegs reines Cyanzink, sondern nach Mosander's Untersuchungen als eine Verbindung von 1 M.G. Cyaneisenkalium, 3 M.G. Cyaneisenzink und 12 M.G.

Wasser bestehende Verbindung anzusehen, und muß zum medicinischen Gebrauche stets durch Vermischen einer reinen Zinkvitriollösung mit Blutlaugensalzlösung und Aussüßen des erhaltenen Niederschlags dargestellt werden. Das Auswaschen des Niederschlags gelingt nach Dr. Geiseler (Brandes u. Wackenroder's Arch. d. Ph. Jahrg. 1839. S. 196.) am besten, wenn man ihn nach der Präcipitation sogleich durch dichte Leinwand von der Flüssigkeit trennt und ganz austrocknet. Wenn dies geschehen ist, setzt er sich leicht in Wasser ab und läßt sich demnächst auch besser von den anhängenden Salztheilen befreien.

Eigenschaften und Anwendung. Dasselbe stellt nach den Trocknen ein weißes, geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist und in der Medicin in Pulverform angewandt wird.

Wird über, in einer Glasröhre befindliches, erhitztes, zerkleinertes Zink Chlorgas geleitet, so verbindet sich das Chlor mit dem Zink unter Funkensprühen, welches im wässrigen Zustande das von Henke (Rust's Mag. Bd. XXII. S. 373.) sowohl zum äußerlichen, als auch zum innerlichen Gebrauch empfohlene Arzneimittel, das

salzsaure Zinkoxyd (*Zincum muriaticum*),

Chlorzink, die Verbindung von gleichen M.G. Zink und Chlor, darstellt, welches zum ärztlichen Gebrauch durch Auflösen des metallischen Zinks in Salzsäure (hier bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas Chlorzink) und Abdampfen bis zur Trockne dargestellt wird.

Eigenschaften. Dasselbe stellt eine schnell zerfließende, in Wasser leicht lösliche, bräunliche, gallertartige Masse dar, besitzt einen säuerlich herben, metallischen Geschmack, und ist sowohl im Äther, als auch im Alkohol löslich.

4) Wismuth (*Bismuthum*).

Chemisches Zeichen Bi = 71.

Synonyme. Aschblei (Marcasita), Markasit.

Geschichtliches u. Vorkommen. Dieses schon

den Alten bekannt gewesene Metall wurde 1546 von Agricola zuerst als ein eigenthümliches und von dem Blei verschiedenes Metall erkannt. Es kommt in der Natur nur sparsam vor und zwar gediegen, theils mit Schwefel als Wismuthglanz, als Schwefelwismuth in Verbindung mit Schwefelkupfer als Kupferwismutherz, mit Schwefelblei als Nadelerz, in Verbindung mit Sauerstoff als Wismuthocher u. s. w.

Darstellung und Eigenschaften. Im Großen wird es durch den Saigerungsproceß aus seinen Erzen dargestellt, indefs rein zum chemischen und pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch muß es aus dem Magisterium Bismuthi durch Reduction mittelst schwarzen Flusses dargestellt werden. — Dasselbe zeigt ein weißröthliches Ansehen, besitzt ein blättriges Gefüge, und wenn etwa 4 bis 5 Pfund geschmolzen werden, und man durchsticht die beim Erkalten auf der Oberfläche entstandene Decke, gießt das noch flüssige Metall aus, so erhält man es in ziemlich großen Krystallen. Es läßt sich pulverisiren, besitzt ein spec. Gew. von 9,83—9,88, schmilzt bei 246° R., verflüchtigt sich in der Weißglühhitze und läßt sich überdestilliren.

Prüfung und Anwendung. Zu diesem Zweck wird eine geringe Menge Bi in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 30 Th. Wasser verdünnt, der weiße entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit Blutlaugensalz vermischt; entsteht dadurch ein blauer oder braunrother Niederschlag, so enthält es im ersten Falle Eisen, im letztern dagegen Kupfer, und wird etwas Wismuthmetall auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so darf es keinen knoblauchsartigen Geruch verbreiten, sonst enthält es Arsenik. Man gebraucht dasselbe zu leichtflüssigen Metallmischungen und zur Darstellung des officinellen Magist. bismuthi.

Mit dem Sauerstoffe bildet das Wismuth ein Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd, von welchen das Wismuthoxyd (eine Verbindung von gleichen M.G. Wismuth und Sauerstoff = BiO) als die Grundlage der Wis-

muthsalze anzusehen ist. Dieselben sind farblos, werden von Wasser in basische unlösliche und saure auflösliche Salze zersetzt, und in ihren Lösungen entstehen durch Schwefelwasserstoffwasser schwarze, durch Galläpfeltinktur blafs gelbe Niederschläge, und werden von Zinn und Kupfer unter Ausscheidung von metallischem Wismuth zersetzt. Vor dem Löthrohre, auf der Kohle mit Soda gemengt, behandelt, werden sie in der innern Flamme reducirt, wobei zugleich ein röthlichgelber, nach dem Erkalten grünlichgelber, am äufsersten Ende weifslicher Beschlag entsteht.

Das einzige officinelle Wismuthpräparat ist das basische salpetersaure Wismuthoxyd (*Bismuthum subnitricum*,

welches nach Duflos in 100 Theilen aus 80,00 Wismuthoxyd, 13,58 Salpetersäure und 6,42 Wasser besteht. Dasselbe kommt in den Officinen noch unter den Namen *Magisterium Marcasitae*, *Cosmeticum Clavii*, spanisches Weifs (*blanc d'Espagne*) vor, und wird nach Duflos zweckmäfsig auf folgende Weise bereitet: 2 $\frac{3}{4}$ metallisches Wismuth in erbsengrofsen Stücken werden mit 8 $\frac{3}{4}$ acid. nitric. von 1,22 spec. Gew. übergossen und das Ganze so lange in gegenseitiger Berührung gelassen, bis die Gasentwicklung (Stickoxydgas, welches mit dem atmosph. Sauerstoff rothe Dämpfe bildet) nur noch langsam vor sich geht; dann wird die Flüssigkeit von der unaufgelösten Masse in eine Porcellanschale abgegossen, bis auf $\frac{1}{3}$ des Vol. eingedampft, darauf in eine andere Schale von dem geringen Bodensatze abgegossen und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden läfst man die überstehende Flüssigkeit von den Krystallen, welche neutrales salpetersaures Wismuthoxyd sind und nahe gegen 4 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ betragen, abfliefsen, zerreibt diese mit der 4fachen Menge aq. und giefst die trübe Flüssigkeit unter beständigem Umrühren in ein Gefäfs, worin sich die 20fache Menge des angewandten Salzes an heifsem destillirtem aq. befindet. Man läfst absetzen, giefst die Flüssigkeit ab, übergieft

von Neuem mit aq. dest., läßt abermals absetzen, gießt ab und sammelt endlich den Niederschlag auf einem Seihtuche, auf welchem es so lange mit reinem aq. ausgewaschen wird, bis es geschmacklos abläuft; hierauf wird der Niederschlag ausgepresst und getrocknet. Bei der Berührung des neutralen salpetersauren Wismuthoxyds mit Wasser wird ersteres in ein saures auflösliches und in ein basisches Salz verwandelt, welches das verlangte Präparat darstellt.

Eigenschaften. Dasselbe stellt ein weißes, aus fein glänzenden Nadeln bestehendes Pulver dar, ist schwerlöslich in Wasser und fast geschmacklos, und wird von dem Lichte, sowie auch von Schwefelwasserstoffgas sehr schnell zersetzt, und muß daher in gelben gut verwahrten Gläsern aufbewahrt werden.

Prüfung und Anwendung. Es muß schön weiß seyn, beim Befeuchten mit Jodtinktur nicht blau werden, sonst enthielt es Stärke, ferner muß es sich ohne Aufbrausen in Salpeter- und Salzsäure auflösen lassen, und war Salpetersäure zur Auflösung angewandt worden, so dürfen salpetersaures Silberoxyd, salpetersaurer Baryt und Schwefelsäure keine Trübungen erzeugen. Wird der Niederschlag mit Salzsäure behandelt, so darf Blutlaugensalz in der Kälte weder einen blauen, noch einen rothbraunen, sondern muß einen weißen Niederschlag erzeugen. Eben so darf, wenn das Präparat mit Liq. amm. caust. digerirt wird, in der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure kein weißer Niederschlag von Chlorsilber entstehen. — Dasselbe wird in der Medicin innerlich, sowie auch zum Schminken angewandt.

5) Zinn (Stannum, Jupiter).

Chemisches Zeichen Sn = 58,8.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses Metall gehört zu den am längsten bekannten. Das Zinn findet sich entweder oxydirt als Zinnstein, oder geschwefelt in Verbindung mit Schwefelkupfer und andern Metallen.

Gewinnung. Im Großen wird es aus dem Zinn-

stein durch Zerkleinern, Rösten, Schlämmen und Reduciren mit Kohle gewonnen; chemisch rein erhält man das Zinn durch Oxydation des käuflichen mit Salpetersäure, Aussüßen des entstandenen Oxyds mit salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit aq. dest. und Reduction mittelst schwarzen Flusses.

Anmerkung. Das reinste Zinn ist das Körnerzinn, aus Cornwallis und von den Inseln Bauka und Malakka.

Eigenschaften. Das Zinn läßt sich ausdehnen (Zinnfolie, Stanniol), ist stark glänzend, silberweiß, krystallisirt in Rhomboedern, beim Biegen erregt es ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeschrei) und ist härter als Blei. Sein spec. Gew. beträgt von 7,291—7,299; nach Schwartz schmilzt es schon bei 176° R., und in starker Weißglühhitze läßt es sich verflüchtigen.

Prüfung und Anwendung. Das reine Zinn muß sich in Salzsäure vollkommen auflösen lassen, und wird es mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so darf in der von dem entstandenen Zinnoxide abgegossenen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser weder ein schwarzer, noch ein brauner Niederschlag entstehen, und wird das metallische Zinn auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, so darf sich kein knoblauchartiger Geruch, der Arsenik verrathen würde, verbreiten. — Das Zinn wird als Zinnfeile innerlich angewandt, sowie in der Technik zur Darstellung des Mussivgoldes (doppelt Schwefelzinn SnS^2), welches namentlich zum Bronziren u. s. w. angewandt wird. Dasselbe erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefel, Zinn und Salmiak, oder indem man 12 Th. Zinn mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, das Amalgam mit 7 Th. Schwefel, 6 Th. Salmiak vermischt, und entweder in einem Sublimirkolben oder in einem bedeckten Schmelztiegel erhitzt. Ferner wird es gebraucht zur Anfertigung pharmaceutischer Geräthe, sowie auch zum Verzinnen kupferner Geräthschaften (vergl. S. 72 — 73).

Mit dem Sauerstoff bildet das Zinn 1) das Zinnoxidul (ZnO), 2) das Zinnsesquioxidul ($\text{ZnO}^{\frac{1}{2}}$ =

$Zn^2 O^3$) und 3) das Zinnoxid (ZnO^2). Letzteres verhält sich zugleich wie eine Salzbasis und wie eine schwache Säure, d. d. es verbindet sich mit mehreren Basen und bildet mit diesen zinnsaure Salze.

Sowohl das Zinnoxidul, als auch das Zinnoxid bildet mit den Säuren Salze. a) die Zinnoxidulsalze sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, gelb, meistens aber farblos. Durch einen Überschuss von Wasser werden die neutralen Zinnoxidulsalze, wie die Wismuthsalze in saure auflösliche und basische unlösliche Salze zerlegt. Sie schmecken widerlich metallisch, und in ihren Lösungen erzeugen reine und kohlen-saure, benzöe- und bernsteinsäure Alkalien weisse Niederschläge; analog verhält sich Blutlaugensalz. (Die Niederschläge durch reine Alkalien sind in einem Überschuss desselben wieder auflöslich.) Schwefelwasserstoffwasser und schwefelwasserstoffsäure Alkalien erzeugen braunrothe Niederschläge. Zink fällt das Zinn metallisch. Goldchlorid erzeugt purpurfarbene oder meistens rothbraune Niederschläge, und eine Lösung von Sublimat erzeugt entweder einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, oder einen weissen von Calomel, wodurch zugleich die Zinnoxidulsalze in Zinnoxidsalze verwandelt werden; b) die Zinnoxidsalze sind farblos, und unterscheiden sich besonders von den Oxydulsalzen, dafs 1) in ihren Lösungen Goldchlorid keinen purpurfarbenen Niederschlag erzeugt, und 2) dafs Schwefelwasserstoffwasser in ihren Lösungen einen schmutzig gelben, in reinen Alkalien auflöslichen Niederschlag hervorbringt.

Mit dem Chlor bildet das Zinn ein Chlorür und Chlorid.

a) Das Zinnchlorür (Zinnsalz).

Chemische Formel $SnCl = 94,27$.

Wird in seinem wässrigen Zustande durch Auflösen des gefeilten Zinns in concentrirter, erwärmter Salzsäure, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt, woraus es beim Erkalten in grossen wasserhellen Säulen oder Nadeln herauskrystallisirt. — Dasselbe ist

leicht zerfließlich, bedarf zur vollständigen Lösung in Wasser etwas freie Salzsäure, besitzt einen unangenehmen, herben, metallischen Geschmack, und wenn es in seinem gelösten Zustande nicht viel freie Säure enthält, so wird es an der Luft sehr bald in Zinnchlorid verwandelt. Dasselbe ist ein wichtiges Reagens zur Auffindung des Goldes, in dessen Lösung es purpurfarbene Niederschläge, sowie auch zur Auffindung des Sublimats, in dessen Lösung es einen grauschwarzen oder weißen Niederschlag erzeugt. Ferner wird es in Salznaphtha gelöst innerlich angewandt, und in der Technik, insbesondere in der Färberei, als Befestigungsmittel (Beize) und zur Darstellung von Lackfarben.

b) Das Zinnchlorid (Spiritus fumans Libavii).

Chemische Formel $\text{SnCl}_2 = 129,74$.

Man erhält dasselbe entweder durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. feinertheiltem Zinn und 4 Th. Merc. subl. corros., oder indem man in eine freie salzsäurehaltige Lösung des Zinnchlorürs so lange Chlorgas hineinleitet, bis in einem Th. der Flüssigkeit durch Goldchlorid kein purpurfarbener Niederschlag mehr entsteht. Dasselbe bildet eine wasserhelle, sehr flüchtige, stechend, erstickend riechende, ätzende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,25 spec. Gew., die nach Masson den Alkohol in Äther verwandelt. Dasselbe wird besonders in der Färberei als Beizmittel angewandt.

6) Blei (Plumbum, Saturnus).

Chem. Zeichen $\text{Pb} = 103,5$.

Aus mehreren Stellen des alten Testaments geht hervor, daß das Blei wie das Zinn schon in den frühesten Zeiten bekannt gewesen ist. Gediengen findet es sich äußerst selten, meistens in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz, in Verbindung mit Chlor als Chlor-, Hornblei (Cattunit), oxydirt in Verbindung mit Kohlensäure als Weißbleierz (Bleispath), in Verbindung mit Phosphorsäure als Grün- oder Braunbleierz, mit Chrom-

säure, mit Molybdänsäure als rothes und gelbes Bleierz u. s. w.

Darstellung und Eigenschaften. Dasselbe wird im Großen durch Rösten des Bleiglanzes und Schmelzen des gerösteten Erzes mit Kohle und Kalk, oder durch Reduction der Bleiglätte (PbO) mit Kohle und Kalk gewonnen. Rein wird es durch Glühen des salpetersauren Bleioxyds und Reduciren des erhaltenen Oxyds mit Kohle dargestellt. — Dasselbe ist ein stark glänzendes, blaulichgraues Metall; läßt man das geschmolzene Blei langsam erkalten, so erhält man es in vierseitigen Pyramiden krystallisirt. Es läßt sich nicht in dünne Drähte ausziehen, wohl aber zu sehr dünnen Platten ausdehnen, es färbt ab, ist leicht schmelzbar, in der Glühhitze flüchtig und besitzt ein spec. Gew. von 11,35.

Prüfung. Das Blei muß sich in Salpetersäure vollkommen auflösen lassen, bleibt ein weißer Rückstand, so enthielt es entweder Zinn oder Antimon, und wird die abfiltrirte salpetersaure Bleilösung so lange mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, bis kein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mehr entsteht, so darf in der filtrirten Flüssigkeit weder durch Blutlaugensalz ein blauer, noch ein braunrother Niederschlag entstehen, sonst würde es im ersten Falle Eisen, im letztern dagegen Kupfer enthalten.

In der Medicin wird es in seinem metallischen Zustande nicht angewandt, desto ausgebreiteter aber ist seine Anwendung in den Künsten und Gewerben; so gebraucht man es zu den mannichfaltigsten Gefäßen, zu Wasserleitungen *), zum Dachdecken, mit Antimon zu den Druckerotypen, mit Arsenik zu Bleischrot, mit Zinn zu Orgelpfeifen, und werden 5 Th. Blei, 8 Th. Wismuth und 3 Th. Zinn geschmolzen, so erhält man ein sehr leichtflüssiges Metall, welches in kochendem Wasser schon flüssig wird.

*) Die Anwendung des metallischen Pb. zu pharmaceutischen Geräthschaften, sowie zu Wasserleitungen ist höchst gefährlich und daher gänzlich zu verwerfen, da das Blei bald oxydirt und in diesem Zustande aufgelöst wird.

Zu dem Sauerstoff zeigt es beträchtliche Affinität. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es unscheinbar und überzieht sich mit einer grauen Haut. Es giebt 3 Oxydationsstufen *), 1) das Bleioxyd (PbO), 2) das rothe Bleioxyd, die Mennige (nach Dumas anzusehen als eine Verbindung von 2 M.G. Bleioxyd und 1 M.G. Bleihyperoxyd) und 3) das Bleihyperoxyd (PbO^2).

a) Das gelbe Bleioxyd (eine Verbindung von gleichen M.G. Blei und Sauerstoff), welches auch unter den Namen Goldglätte, Lithargyrum **), Silberglätte, Glätte, Bleikalk, und im verglasten Zustande als Bleiglas bekannt ist, wird im Großen als Nebenproduct beim Abtreiben des Goldes oder des Silbers erhalten, daher der Name Silber- oder Goldglätte, oder überhaupt wenn Blei anhaltend unter Zutritt der atmosph. Luft geglüht wird, wodurch das Blei bestimmt wird, sich mit dem atmosph. Sauerstoff zu verbinden und mit diesem das Oxyd zu bilden.

Eigenschaften und Prüfung. Dasselbe bildet eine gelbe, oberhalb geschmolzene, glänzende, innerlich schuppige, röthliche Masse; zerrieben erscheint es als ein gelbes, geschmackloses, in Wasser unlösliches, aber in ätzenden Alkalien lösliches Pulver; es verhält sich demnach zu den Alkalien wie eine Säure. Auf einen Gehalt von Kupfer und Eisen wird es wie das metallische Blei geprüft.

Wird geschlämte, feingepulverte Bleiglätte in eignen Öfen anhaltend bis zum Rothglühen erhitzt, und läßt man die Masse langsam erkalten, so nimmt das Oxyd noch mehr Sauerstoff auf und die ganze Masse erscheint schön roth und ist in b) Mennige (Minium) verwandelt. Dieselbe stellt ein scharlachrothes, geschmackloses, in Wasser un-

*) Nach Berzelius existirt noch eine 4. Oxydationsstufe des Bleis, das Bleisuboxyd (Bleiasche, Cinis Plumbi), welches erhalten wird, indem Blei unter dem Zutritt der Luft geschmolzen wird, indess ist diese Oxydationsstufe vielmehr für ein Gemenge von Metall und Bleioxyd anzusehen.

**) Der Name Lithargyrum stammt von dem griechischen λίθος (Stein) und ἀργυρον (Silber) her.

lösliches Pulver dar, welches beim Dunkelrothglühen, sowie auch von dem Lichte unter Entwicklung von Sauerstoffgas in gelbes Bleioxyd verwandelt wird. Durch Salpetersäure wird es, indem es der Mennige das Oxyd entzieht, in c) Bleihyperoxyd verwandelt, welches nach dem Aussüßen und Trocknen ein braunes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver darstellt.

Prüfung. Die Mennige muß ein schön scharlachrothes Pulver darstellen, und auf der Kohle vor dem Löthrohre in der innern Flamme sich vollkommen zu einem Metallkorn reduciren lassen; bleibt hier ein nicht reducirbarer Rückstand, so enthielt es Ziegelmehl und andere Verunreinigungen.

Anwendung. Das gelbe Bleioxyd wird vorzüglich zur Bereitung des Empl. litharg. simpl. *), sowie zur Bereitung des Acetum saturninum angewendet; ferner zum Schwarzfärben der Haare, wenn das Bleioxyd mit Kalkmilch gekocht wird. In den Künsten und Gewerben wird es in Verbindung mit Kieselerde angewandt, zur Glasur

*) Das Empl. litharg. simpl., welches als eine salzartige Verbindung von stearin- und elainsaurem Bleioxyd mit einem Gehalt von Glycerin angesehen werden kann, wird nach Pirngruber (Buchn. Rep. f. d. Pharm. Bd. VIII. H. 3.) auf folgende sehr zweckmäßige Weise dargestellt: feingepulverte Bleiglätte wird mit Wasser zu einem Brei von nicht zu weicher Consistenz angerührt, so daß die Masse nicht vom Spatel abfließt. Sobald das Öl die gehörige Hitze erreicht hat, wird die Bleiglätte spatelweise eingetragen, doch so, daß nach jeder Eintragung die Feuchtigkeit ganz verprasselt oder verdampft ist, bis eine neue Eintragung erfolgt. Hat das Öl den richtigen Temperaturgrad erreicht, so geht die Pflasterbildung sehr rasch von statten, so daß nach dem Eintragen der letzten Spatel und nach dem Verdampfen der Feuchtigkeit das Pflaster auch schon fertig ist und stets von gleicher Beschaffenheit ausfällt. In 1½—2 Stunden ist der ganze Proceß beendigt, wobei aber die Masse stets mit einem hölzernen Agitakel bewegt werden muß. Das Bleipflaster durch Zersetzen der Ölseife mittelst Bleizucker zu bereiten, ist einestheils nicht vortheilhaft, andertheils erhält man ein leicht austrocknendes, sich leicht bröckelndes Pflaster.

der gemeinen Töpferwaaren, des Steinguts und der Fayence, sowie auch zur Bereitung des Flintglases. In frühern Zeiten bediente man sich auch dieses Oxydes, um die Weine zu entsäuern, wodurch jedoch dieselben der Gesundheit höchst gefährlich werden. Die Mennige wird zu Pflastern, sowie auch als Malerfarbe angewandt. Das braune Bleihyperoxyd verwandelt die schwefelige Säure, indem es 1 M.G. Sauerstoff an letztere abgiebt, in Schwefelsäure, welche sich mit dem rückständigen Bleioxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd verbindet, und verursacht dadurch eine Gasvolumenveränderung; deshalb gebraucht man es nicht nur zur Auffindung der schwefeligen Säure, sondern auch zur Trennung derselben von andern Gasarten.

Das Bleioxyd (PbO) bildet mit den Säuren die Bleisalze, welche sich durch einen eigenthümlichen, süßen, zusammenziehenden Geschmack auszeichnen, zum Theil in Wasser löslich sind und meistens farblos erscheinen. Sie wirken giftig; als die geeignetsten chemischen Gegenmittel sind die schwefelsauren Salze, als schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia anzusehen, da sie die Bleisalze in schwerlösliches, schwefelsaures Bleioxyd verwandeln. In ihren Lösungen erzeugen reine und kohlen-saure Alkalien weisse, in einem Überschufs von Ätzkali auflösliche Niederschläge, Kaliumeisencyanür einen weissen, chromsaures Kali einen gelben (chromsaures Bleioxyd), welches als Malerfarbe benutzt wird; Jodkalium ebenfalls einen gelben, freie Schwefelsäure, sowie schwefelsaure Salze einen weissen (schwefelsaures Bleioxyd), freie Salzsäure, sowie lösliche Chlormetalle als Kochsalz erzeugen weisse (Chlorbei im geschmolzenen Zustande Hornblei), in vielem Wasser auflösliche Niederschläge; Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak erzeugen selbst in den verdünntesten Lösungen noch schwarze Niederschläge von Schwefelblei. Enthalten die bleihaltigen Flüssigkeiten aber concentrirte Schwefelsäure, so müssen die fraglichen Flüssigkeiten noch vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit Wasser verdünnt werden.

Zink (vergl. S. 115) und Zinn fällen das Blei besonders aus schwach angesäuerten Flüssigkeiten metallisch. Mit Soda gemengt auf der Kohle vor dem Löthrohre liefern sie leicht platt zudrückende Metallkügelchen, und nach dem Erkalten ist zugleich auf der Kohle ein gelbröthlicher Beschlag von gebildetem Bleioxyd sichtbar.

Essigsäures Bleioxyd (Plumbum aceticum, Saccharum saturninum [Bleizucker]).

Das schon im 15. Jahrhundert bekannt gewesene Bleisalz besteht aus gleichen M.G. Bleioxyd, Essigsäure und 3 M.G. aq. = $PbO + \bar{A} + 3 aq^*$), und wird im Großen

*) Werden nach der Ph. Bor. 6 \bar{z} Bleizucker mit 3 \bar{z} feinerriebener Bleiglätte auf das Innigste gemischt, in einen Ballon gegeben und mit 20 \bar{z} aq. dest. übergossen, einige Zeit unter öfterm Umschütteln stehen gelassen und von dem rückständigen ungelösten Bleioxyde abfiltrirt, so nimmt das neutrale, essigsäure Bleioxyd noch etwas Bleioxyd auf, und man erhält das basisch essigsäure Bleioxyd (Liquor plumbi acetici basici), welches in den Officinen entweder unter den Namen Bleiessig (Acetum plumbi), oder Acetum saturninum aufbewahrt wird. Derselbe muß eine farblose Flüssigkeit von einem spec. Gew. von 1,230—1,240 darstellen, alkalisch reagiren, und, da es sehr leicht durch Aufnahme von Kohlensäure unter Ausscheidung eines weißen Niederschlags von kohlensaurem Bleioxyd zersetzt wird, in gut hermetisch schließenden Gefäßen aufbewahrt werden. Vermischt man $\frac{1}{2}$ \bar{z} dieses Präparats mit 2 Pfund aq. dest., so erhält man das aqua plumbica (aqua saturnina) Bleiwasser; wird dagegen anstatt aq. dest. der Liquor mit Brunnenwasser und zugleich mit 2 \bar{z} rectificirtem Weingeist vermischt, so erhält man eine weiße, milchige Mischung, die nach dem Gehalt des Wassers als eine kohlensäure, schwefelsäure, bleioxyd- und chlobleihaltige Flüssigkeit angesehen werden kann, und unter dem Namen Aqua vegeto-mineralia Goulardi (Goulard's vegetabilisch-mineralisches Wasser) officinell ist. Der Acetum saturninum wird wegen seiner großen Verwandtschaft zur Kohlensäure noch als Reagens zur Entdeckung höchst geringer Mengen Kohlensäure, sowie auch zur Bereitung des Ceratum saturni gebraucht. Der Acetum saturn. sieht in der Regel schwach blau gefärbt aus; dieses rührt von einem Gehalt von Kupfer her, eine Verunreinigung, die in der käuf-

entweder durch Auflösen des metallischen Bleis unter Zutritt der Luft in Essig, oder auch durch Auflösen der Bleiglätte in Essig, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt. Das so erhaltene Salz muß dann durch wiederholtes Auflösen mit einem geringen Zusatz von destillirtem Essig und Umkrystallisiren gereinigt werden, und ist dann in gut verschlossenen Gefäßen mit der Aufschrift *Plumb. acet. depur.* aufzubewahren.

Eigenschaften. Dasselbe verhält sich auf die Geschmacksorgane in der oben angezeigten Weise, wirkt giftig, krystallisirt in weißen, durchsichtigen Säulen, Nadeln oder Tafeln, reagirt schwach sauer und färbt den Veilchensaft grün. An der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure wird es unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen zersetzt und fatescirt. Es ist sowohl im Wasser, als auch im Weingeist löslich. In der Hitze verliert es unter Entwicklung von Brenzessiggeist sein Krystallwasser, und gegen die Reagentien verhält es sich wie oben angegeben worden ist.

Prüfung. Der Bleizucker muß schön weiß seyn, sich vollständig in Wasser auflösen lassen, und leitet man in einen Theil der Lösung so lange *SH*, bis kein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht, so muß die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit sich ohne einen Rückstand verflüchtigen lassen. Verpufft der Rückstand auf Kohlen, so enthielt er Salpeter, eine Verunreinigung, die von Monheim (*Vogé's Notiz. f. pr. Pharm. Jahrg. 1838. S. 88.*) in dem käuflichen Bleizucker entdeckt wurde.

Anwendung. Derselbe wird in der Medicin innerlich und äußerlich angewandt, indess muß er mit der größten Vorsicht angewandt werden, wobei zugleich auf

lichen Bleiglätte fast stets angetroffen wird. Von diesem Kupfergehalte kann jedoch die Bleiglätte nach Geiseler (*Ann. d. Ph. Bd. 15. S. 93.*) durch Digeriren, öfteres Umschütteln mit *Liquor Ammonii carbonici* und Aussüßen mit Wasser vollkommen befreit werden, und man erhält mittelst dieser gereinigten Bleiglätte einen ganz kupferfreien Bleiessig.

das allgemeine Verhalten der Bleisalze Rücksicht genommen werden muß; ferner wird er zur Darstellung der Essigsäure und anderer Präparate angewandt.

Kohlensaures Bleioxyd (Plumbum carbonicum).

Synonyme. Plumbum oxydatum carbonicum, Bleiweiß (Cerussa).

Geschichtliches und Vorkommen. Die schon den Alten bekannt gewesene, aus gleichen M.G. Bleioxyd und Kohlensäure ($PbO + CO^2$) bestehende Verbindung kommt natürlich als Weißbleierz, Bleispath vor.

Bereitung. Dasselbe kann durch Vermischen einer Bleizucker- mit kohlensaurer Natronlösung, Aussüßen und Trocknen des erhaltenen Niederschlags dargestellt werden. Hier entsteht durch doppelte Wahlverwandschaft ein weißer Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd und essigsäures Natron, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Oder man leitet in das basisch essigsäure Bleioxyd Kohlensäuregas hinein. Ferner erhält man es im Großen, indem man in große Töpfe, die zum Theil mit Essig angefüllt sind, auf hölzerne Gestelle gewundene Bleiplatten legt, die Töpfe mit Bleiplatten bedeckt und sie entweder in einen besondern Raum bringt, wo eine Temp. von 38° R. unterhalten wird, oder man bringt dieselben in Kästen, welche in Lohe oder Pferdemit geschichtet werden. Hierbei verdampft ein Theil Essig, es entsteht Bleioxyd, das sich mit der Essigsäure zu basisch essigsäurem Bleioxyd verbindet, welches durch die in der Luft befindliche Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Hierauf wird der weiße Überzug abgeklopft, und um dasselbe von seinen noch beigemengten Metalltheilchen zu befreien, mit Wasser geschlämmt und getrocknet, oder mit Leimwasser angerührt, in Formen gegossen und getrocknet. In diesem Zustande wird es dann Kremnitzerweiß genannt.

Eigenschaften und Prüfung. Das Bleiweiß bildet ein zartes, weißes, schweres, in Wasser unlösliches, geschmackloses Pulver. Das frischgefällte löst

sich nach Jahn (Ann. d. Pharm. XXVIII. S. 111—114.) in kohlsaurem Wasser, sowie auch in Ätzkali und Natron. Das Bleiweiß ist häufig ein Gegenstand der Verfälschung. Bei Gelegenheit einer Untersuchung fand ich eine Sorte, die kaum 48 Proc. reines Bleiweiß enthielt. Die gewöhnlichen Zusätze, mit welchen das Bleiweiß verfälscht wird, sind feingemahlener Gyps, Kreide, Schwespath und Knochenasche (letztere seltner). Das reinste ist das Schieferweiß; das holländische soll häufig noch etwas schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Das einfachste Verfahren, sich von der Reinheit des Bleiweißes zu überzeugen, ist, daß man etwas auf der Kohle vor dem Löthrohre in der innern Flamme erhitzt. War es rein, so wird es vollkommen zu einem Metallkorn reducirt, enthielt es aber jene fremdartigen Zusätze, so bleiben sie als nicht reducibare Körper auf der Kohle zurück.

Anwendung. Das Bleiweiß wird zur Bereitung des Ungt. ceruss. und Empl. ceruss. angewandt. In der Technik dient es als Malerfarbe.

7) Kupfer (Cuprum [Aes, Venus]).

Chemisches Zeichen Cu = 31,6.

Geschichtliches und Vorkommen. Das Kupfer gehört zu den am längsten bekannten Metallen. Man gebrauchte es früher mit einem Zusatz von Zinn zu den Waffen. Der Name Cuprum, Kupfer, ist von der Insel Cypern abgeleitet, weil es von den Römern und Griechen größtentheils daher bezogen wurde. Das Kupfer ist sehr verbreitet, es findet sich sowohl gediegen in Verbindung mit Sauerstoff als Kupferoxydul (Rothkupfererz), als Oxyd mit Kohlensäure (Malachit, Kupferlasur), mit Schwefel als Kupferglanz, mit Schwefel und Eisen als Kupferkies und Buntkupfererz. Spuren von Kupfer sollen nach Sarzeau (Ann. de Chem. T. 44. S. 334.) auch in organischen Körpern vorkommen.

Gewinnung. Die Kupfererze, namentlich der Kupferkies und das Schwefelkupfer, werden mit einem Zusatz von Schwefelkies geröstet; dadurch werden sie zum

Theil entschwefelt und oxydirt; hierauf werden die gerösten Erze mit Flusmitteln als Quarz und später mit Kohle geschmolzen; dadurch werden die fremden Beimischungen verschlackt und durch die Kohle wird das Kupfer desoxydirt. Dieses wird dann auf Gaarherden vor dem Gebläse geschmolzen, wodurch die letzten Theile von Schwefel verbrennen und die fremden Metalle oxydirt werden, welche sich oben als Schlacke absetzen, das Kupfer dagegen wird mit kaltem aq. zum Erstarren gebracht, und so erhält man das Kupfer in runden Scheiben (Gaarkupfer, Rosettenkupfer). Ferner wird es aus dem Cämentwasser (schwefelsaures, kupferoxydhaltiges Wasser, entstanden durch Verwittern des Schwefelkupfers) durch Eintragen von metallischen Eisenstücken erhalten. Dadurch entzieht das Eisen als leichter oxydirbares Metall dem CuO den Sauerstoff, bildet FeO, welches sich dann mit der SO³ des CuO + SO³ zu FeO + SO³ verbindet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Kupfer metallisch ausgeschieden wird (Cämentkupfer).

Eigenschaften. Das Kupfer ist stark glänzend, besitzt eine eigenthümliche braunrothe Farbe, krystallisirt in Würfeln und Octaedern; wird es gerieben, so verbreitet es einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch; es besitzt einen starken Klang, läßt sich zu den dünnsten Blättchen und feinsten Drähten ausziehen, besitzt ein spec. Gew. von 8,723—8,878 und schmilzt in der Weifsglühhitze.

Prüfung und Anwendung. Das Kupfer ist als rein anzusehen, wenn es sich in Schwefelsäure, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auflösen läßt, und wird die Auflösung mit Ätzammoniak vermischt, so muß sich der Anfangs entstehende Niederschlag auf Zusatz eines Überschusses vollkommen zu einer schönen lasurblauen Flüssigkeit auflösen lassen. — Das Kupfer wird im feinertheilten Zustande, obwohl selten, innerlich angewendet; es dient zur Darstellung mehrerer pharmaceutischen Präparate, sowie in seinem metallischen Zustande zur Verfertigung vieler Geräthschaften, die jedoch, um sie vor

der Oxydation zu schützen, stets gut verzinnt seyn müssen. Es bildet mit andern Metallen wichtige Legirungen z. B. mit Zinn das Kanonenmetall, das Glockengut, mit Zink das Messing, den Tombak, das Semilor, Mannheimergold, und in Verbindung mit Zink, Nickel und etwas Eisen das Neusilber (Argentan). Letztere Legirung enthält häufig Arsenik und ist deshalb zu Eßlöffeln und andern Geräthshaften nur mit der größten Vorsicht anzuwenden.

Bei gewöhnlicher Temp. und trockner Luft wird das Kupfer nicht angegriffen (oxydirt), wohl aber unter Mitwirkung von Wasser, und zwar sehr leicht, wenn das Kupfer erhitzt wird. Man kennt bis jetzt 2 Oxydationsstufen des Kupfers: das Kupferoxydul und das Kupferoxyd.

a) Das Kupferoxydul enthält auf 2 M.G. Kupfer 1 M.G. Sauerstoff und entspricht dieser Formel Cu^2O . Dasselbe findet sich natürlich als Rothkupfererz und wird nach Wöhler und Liebig erhalten, wenn metallisches Kupfer oder kohlen-saures Kupferoxyd in concentrirter Salzsäure aufgelöst wird, die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft und das erhaltene Kupferchlorid (smaragdgrüne Säulen oder Nadeln) schmilzt, wodurch es unter Entwicklung von Chlorgas in Kupferchlorür (weißes Pulver) verwandelt wird. Dieses wird dann mit zerfallendem, kohlen-saurem Natron gemischt und in einem bedeckten Schmelztiegel geglüht. Dadurch entweicht die Kohlensäure des Natrons, das Chlor des Kupferchlorürs tritt an das Natrium, bildet Chlornatrium, wogegen der Sauerstoff des Natrons an das Kupfer des Kupferchlorürs tritt und mit diesem Kupferoxydul bildet. Wird hierauf die Masse mit Wasser behandelt, so wird das Chlornatrium aufgelöst, wogegen das Kupferoxydul als ein bräunlich-rothes Pulver zurückbleibt. Als Hydrat wird es erhalten, wenn eine Kupferchlorürlösung mit Ätzkali zersetzt wird.

b) Das Kupferoxyd besteht aus gleichen M.G. Kupfer und Sauerstoff $= \text{CuO}$, und wird erhalten durch

anhaltendes Glühen der Kupferfeilspäne unter Zutritt der atmosph. Luft, Zerreiben und wiederholtes Glühen, welches so lange fortgesetzt werden muß, bis die ganze Masse in ein bräunlichschwarzes Pulver verwandelt ist. Dasselbe ist wichtig wegen seiner Anwendung bei organischen Elementaruntersuchungen. — In Verbindung mit Wasser als Hydrat wird es erhalten durch Zersetzung eines Kupferoxydsalzes mit Ätzkali, Aussüßen und Trocknen. In diesem Zustande erscheint es als eine grünlichblaue oder blaugrüne Masse.

Sowohl das Kupferoxydul, als auch das Kupferoxyd bildet mit den Säuren Salze. a) Die Kupferoxydulsalze sind weiß, werden aber sehr bald an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Oxydsalze verwandelt. In ihren Lösungen erzeugt Ätzkali einen gelben Niederschlag, der sich in Ätzammoniak wieder auflöst und Anfangs eine farblose, an der Luft aber blau werdende Flüssigkeit darstellt. Schwefelwasserstoffwasser erzeugt einen schwarzen und Kaliumeisencyanür bei völligem Abschlufs der Luft einen weißen, an der Luft schnell braunrothen Niederschlag. b) Die Kupferoxydsalze sind in ihrem wasserhaltigen Zustande entweder grün oder blau gefärbt, in ihrem wasserleeren Zustande hingegen erscheinen sie farblos. Sie sind zum Theil in Wasser löslich, schmecken widerlich metallisch und wirken sämmtlich als heftige Gifte. Früher wandte man die Schwefelalkalien als Gegenmittel an, die nach Druard für unwirksam befunden wurden. Später schlug Duval den Zucker vor, indess auch dieses Mittel verhielt sich nach Orfila's Untersuchungen ganz unwirksam; statt dessen empfiehlt er, das Eiweiß und Bracconot, die pectischsauren Alkalien anzuwenden. In ihren Lösungen erzeugen reine und kohlen saure Alkalien blaue, grünlichblaue oder hellgrünlichblaue, in einem Überschufs von Ätzammoniak mit schön lasurblauer Farbe auflösliche Niederschläge. Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak erzeugen schwarze Niederschläge von Schwefelkupfer; selbst bei einer 40,000fachen Verdünnung wird das Kupfer durch SH noch durch eine

braune Färbung bemerkbar. Gallustinktur erzeugt einen braunen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Die Tinct. quajaci-vinos., in Verbindung mit einigen Tropfen Blausäure, bewirkt in den Lösungen blaue Färbungen. Blutlaugensalz*) bewirkt einen braunrothen in Salmiak und concentrirtem Ätzammoniak löslichen Niederschlag. Dieser Niederschlag entsteht noch bei 10,000facher Verdünnung, und bei 50,000facher Verdünnung wird die Anwesenheit des Kupfers noch durch eine schwachrothe Färbung der fraglichen Flüssigkeiten erkannt. Eisen, Zink, Kadmium, Blei fällen das Kupfer metallisch aus ihren Lösungen. Auf der Kohle vor dem Löthrohre werden sie erkannt, daß sie die Phosphorsalzperle schön grün färben, die nach dem Erkalten blau wird; ferner, daß sie, wenn sie mit concentrirter Salzsäure befeuchtet werden, der Flamme eine grünlichblaue Färbung ertheilen, und werden sie mit Soda gemengt in der innern Flamme behandelt, so werden sie reducirt, und man erhält eine Masse, die zerrieben und mit Wasser geschlämmt metallisches Kupfer zurückläßt.

Anmerkung. Das Verhalten der Reagentien zu Kupferoxydsalzen wird jedoch, wie C. G. Mitscherlich (Müller's Archiv f. Anatomie u. s. w.) gezeigt hat, wesentlich durch das gleichzeitige Vorhandenseyn von organischen Substanzen verändert.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Cuprum sulphuricum).

Synonyme. Blauer Vitriol (Vitriolum coeruleum), Kupfervitriol (Vitriolum Veneris), Vitriolum de Cypro.

*) Ist in einer Flüssigkeit zugleich auch Eisen enthalten, so wird, um das Kupfer nachzuweisen, nach Boutigny (Ann. d'hyg. publ. 1838. Oct. p. 461), besonders wenn der fragliche Körper mit organischen Substanzen vermischt ist, derselbe eingäschert, der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, mit Ätzammoniak im Überschufs vermischt, die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt und dann erst das Blutlaugensalz hinzugesetzt.

Vorkommen und Bereitung. Das aus gleichen M.G. Kupferoxyd, Schwefelsäure und 5 M.G. aq. bestehende, schon den Alten bekannt gewesene Salz findet sich natürlich aus den schwefelkupferhaltigen Erzen ausgewittert. Dasselbe wird entweder direct durch Auflösen des metallischen Kupfers in erhitzter concentrirter Schwefelsäure und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Krystallisation, oder durch Rösten des Schwefelkupfers, Verwitternlassen, Auslaugen und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt. Der käufliche enthält sehr häufig noch Eisen, von welchem er durch gelindes Calciniren, Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Eigenschaften und Prüfung. Derselbe krystallisirt in schönen lasurblauen, geschobenen, 4seitigen Tafeln, besitzt einen herben, styptischen Geschmack, röthet Lakmus, im Weingeist ist er unlöslich, dagegen löst er sich schon in 2 Th. heißem und 4 Th. kaltem aq. In warmer Luft verliert er 36 Proc. Wasser und zerfällt zu einem weißen Pulver. In der Glühhitze wird er unter Zurücklassung von Kupferoxyd zersetzt. — Wird die Lösung mit Ätzammoniak vermischt, so muß der Anfangs entstandene Niederschlag auf Zusatz eines Überschusses von Ätzammoniak sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auflösen lassen. Wird das Kupfer durch Ätzkali gefällt, die Flüssigkeit filtrirt, so darf durch SH kein weißer Niederschlag entstehen, sonst enthält das $\text{CuO} + \text{SO}^3 + 5 \text{ aq.}$ Zink.

Anwendung. Derselbe wird in der Medicin innerlich und äußerlich zur Darstellung mehrerer Farben, sowie auch zum Einbeizen des Getreides benutzt.

Vermischt man eine Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds mit Ätzammoniak, so entsteht ein blafsblauer Niederschlag von Kupferoxyd, der sich auf Zusatz eines Überschusses von Ätzammoniak mit schön lasurblauer Farbe wieder auflöst. Wird diese Flüssigkeit mit 3 Th. Alkohol vermischt, so wird dadurch dem Salze das Lösungsmittel (das Wasser) entzogen, und es scheidet sich ein Doppelsalz, bestehend aus schwefelsaurem Kupferoxyd und ku-

pfersaurem Ammoniak, das schwefelsaure Kupferoxydammoniak (*Cuprum sulphurico-ammoniatum*) in schönen, leicht in Wasser löslichen, lasurblauen, geschobenen, vierseitigen Säulen mit abgestumpften breiten Kanten aus. Das Salz, sowie seine Lösung muß vor dem Lichte und in hermetisch verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da es an der Luft und besonders in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniakgas und Ausscheidung von Kupferoxyd zersetzt wird.

Anwendung. Dasselbe wird innerlich angewandt, dient zur Bereitung des *Aqua saphirina*, welches durch Lösen von 1 Th. in 240 Th. aq. dest. bereitet wird, erzeugt selbst in den verdünntesten Lösungen der arsenigen Säure einen zeisiggrünen, in freien Säuren und Alkalien löslichen Niederschlag, weshalb es auch als Reagens zur Auffindung der arsenigen Säure angewandt wird; und wird das schwefelsaure Kupferoxydammoniak mit so viel Salzsäure vermischt, bis der Anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, so erhält man den *Liquor cupri ammoniato-muriatici Köchlini* *), wovon 2 ℥ mit 20 ℥ aq. dest. vermischt das *Aqua antimiasmatica* darstellen. Beide Präparate sind in neuerer Zeit von *Beisser* und *Köchlin* als Arzneimittel angeführt worden.

Grünspan (*Aerugo*).

Der Grünspan ist als ein basisches essigsaures Kupferoxyd und zwar als eine Verbindung von neutralem, essigsaurem Kupferoxyd mit 5 M.G. Wasser und 1 M.G. Kupferoxydhydrat anzusehen, und entspricht demnach dieser Formel $\text{CuO} + \text{SO}^3 + 5 \text{HO} + \text{CuO} + \text{HO}$. Derselbe wird im Großen bereitet, indem man in Töpfen Kupferplatten mit Weintrestern schichtet und diese der sauern

*) Zweckmäßiger wird dieses Präparat nach *Buchner* dargestellt durch Auflösen von 35 Gr. in der Kälte bereitetem kohlen-saurem Kupferoxyd in verdünnter Salzsäure, hierauf wird der Flüssigkeit 3j Salmiak und so viel aq. dest. zugesetzt, daß das Ganze 3v beträgt.

Gährung übergehen läßt. Nach einiger Zeit wird der sich bildende Überzug abgekratzt, noch nafs in Säcke gestampft und getrocknet. Ferner bereitet man denselben, indem man Kupferplatten in mit Essig getränkte Tücher schlägt und längere Zeit mit denselben in Berührung läßt.

Eigenschaften und Prüfung. Der nach der ersten Weise dargestellte Grünspan kommt im Handel in blauen, letzterer in grün zusammengebackenen Massen vor. — Derselbe muß sich leicht in verdünnter Essigsäure auflösen lassen, beim Glühen kohlehaltiges Kupfer hinterlassen und die angegebene Farbe besitzen.

Anwendung. Derselbe wird zur Bereitung des Oxydel Aeruginis (Unguentum Aegyptiacum), Grünspan-sauerhonigs, des grünen Wachses (Cera viridis), sowie auch für sich als Malerfarbe und zur Darstellung des Mitisgrün, Wienergrün und Schweinfurtergrün (Verbindung von arsenigsäurem und essigsäurem Kupferoxyd) gebraucht.

Krystallisirter oder destillirter Grünspan (Viride aeris crystallisata).

Synonyme. Flores virides aeris, Grünspanblumen.

Auch dieses aus gleichen M.G. Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser = $\text{CuO} + \bar{\text{A}} + \text{HO}$ bestehende Salz wird in Fabriken entweder durch Auflösen von Kupferoxyd oder Grünspan in destillirtem Essig, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt, woraus es beim Erkalten in schönen dunkelgrünen, rhombischen Säulen herauskrystallisirt. Dasselbe besitzt wie die übrigen Kupfersalze einen widerlichen, zusammenziehenden Geschmack, löst sich in 16—18 Th. kaltem, in 4 Th. heißem aq. und in 14 Th. heißem Weingeist auf. Nach und nach werden die Krystalle an warmer Luft undurchsichtig und beschlagen mit einem grünen Pulver. Wird es der trocknen Destillation unterworfen, so wird es unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas zersetzt, während gleichzeitig eine wäßrige, essigsäurehaltige Flüssigkeit

sigkeit (Grünspanspiritus) übergeht, und als Rückstand einen kohlehaltigen Rückstand zeigt, welcher metallisches Kupfer enthält.

Anwendung. Derselbe wird in der Medicin äußerlich angewandt; früher wurde er zur Bereitung des Radicalessigs benutzt, jetzt wird er fast ausschließlich noch in der Färberei gebraucht.

S) Quecksilber (Hydrargyrum).

Chemisches Zeichen Hg = 101,3.

Synonyme. Mercurius vivus (Mercur), Argentum vivum.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses Metall war schon in den frühesten Zeiten bekannt. Schon Aristoteles, Dioscorides und Plinius führen es an und beschreiben die Darstellung desselben aus dem Zinnober durch Eisen. — Dasselbe ist ein sehr verbreitetes Metall, und findet sich nicht nur gediegen, sondern auch in Verbindung mit Schwefel als Zinnober, und in Verbindung mit Chlor als Chlorquecksilber (Quecksilberhornerz).

Darstellung. Das Quecksilber wird entweder im Großen durch Destillation von seiner Gangart befreit, oder es wird aus dem natürlich vorkommenden Zinnober (Schwefelquecksilber) durch Destillation mittelst Eisenfeile und einen Zusatz von Kalk gewonnen. Hier bildet sich Schwefelkalium und Schwefeleisen, welche als Rückstand zurückbleiben, während das Quecksilber frei wird und überdestillirt. Das käufliche ist jedoch nie rein, sondern enthält noch Zink, Zinn, Blei, Wismuth und öfters auch Silber; ein solches Quecksilber verräth sich schon dadurch, dafs es dickflüssig ist und beim Schütteln in einem Glase Faden zieht. Von dieser Verunreinigung wird es nach Duflos befreit durch Digestion mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Merc. subl. corros., oder dafs man 2 bis 3 Pfund Quecksilber mit einem Zusatz von rothem Quecksilberoxyd der Destillation unterwirft. Hierzu können entweder Retorten von Glas oder Eisen angewandt werden; im ersten Falle muß die

Retorte ganz mit Sand umgeben seyn, und in beiden Fällen darf die Vorlage nicht luftdicht mit der Retorte in Verbindung gebracht werden, sondern der Hals der Retorte wird mit Papier umwunden, an welches die mit Wasser zum Theil angefüllte Vorlage so angebracht wird, daß der Retortenhals auf den Wasserspiegel zu stehen kommt, daß ungefähr ein Zwischenraum von $\frac{1}{2}$ Zoll bleibt. Auch auf hydrochemischem Wege kann das Quecksilber rein dargestellt werden, indem eine wäßrige Lösung von 4 Th. Mercurius sublimatus corrosivus (Quecksilber und Chlor) in einer Porcellanschale, oder besser in einem eisernen Kessel mit 3 Th. Eisenstücken, wozu Nägel angewandt werden können, bei mäßiger Wärme in Berührung gebracht werden. Dadurch entzieht das Eisen dem Chlorquecksilber das Chlor, es bildet sich Eisenchlorür, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während das Quecksilber sich metallisch ausscheidet. Setzt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so erfolgt die Ausscheidung des metallischen Quecksilbers rascher. Das gewonnene Quecksilber wird hierauf durch Leinwand geseiht, mit Wasser gewaschen und mit Fließpapier getrocknet.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige flüssige Metall; erst bei -32° R. wird es fest, dehnbar, krystallisirt in Nadeln oder Octaedern, und besitzt in diesem Zustande ein spec. Gew. von 14,4, ist silberglänzend und bei einer Temp. von $+4^{\circ}$ zeigt es ein spec. Gew. von 13,59. Befestigt man in einem Kork einen Glasstab, an dessen unteres Ende etwas feingeschlagenes Ducatengold angebracht ist, und verschleift mit diesem Kork ein Glas, worin sich etwa $\frac{1}{2}$ —1 Pfund metallisches Quecksilber befindet; wird ferner metallisches Quecksilber anhaltend mit Wasser gekocht (Decoctum hydrargyri), das Wasser von dem metallischen Quecksilber abgegossen und mit fein vergoldeten Glasstäben in Verbindung gebracht, so findet man nach kurzer Zeit im ersten, sowie im zweiten Falle die gelbe Farbe des Goldes in Weiß verwandelt, gleichsam als wenn man das Gold unmittelbar mit dem Quecksilber in Berührung gebracht hätte. Daraus geht

hervor, daß das Quecksilber schon bei der gewöhnlichen Temp. der Luft die Gasform annimmt, und sich in diesem Zustande in Wasser löst. Das Aufbewahren des metallischen Quecksilbers in offenen Gläsern in Zimmern kann daher der Gesundheit sehr nachtheilig werden. Über Verfl. des Hg. und Verdichtung desselben durch poröse Körper s. Buchn. Repert f. d. Pharm. 2. Rh. Bd. 17. Heft 2, sowie über vorgekommene Unglücksfälle durch verschüttetes Quecksilber C. Stickel, de evaporatione hydrargyri. Jenae MDCCCXXXVII. Wird das metallische Quecksilber anhaltend mit Pulver oder Fett gerieben, so verliert das Quecksilber seinen eigenthümlichen Glanz und man erhält, wenn man das Quecksilber mit Zucker gerieben hatte, den Aethiops saccharatus, mit Graphit den Aethiops graphiticus, mit Gummi den Aethiops gummosus, mit Krebssteinen den Aethiops alcalisatus, mit Fett die Quecksilbersalbe (Unguentum mercuriale)*). Diese Operation, wodurch gewissermaßen das metallische Quecksilber seine Beweglichkeit und seinen eigenthümlichen Metallglanz verliert, wird Tödtten des Quecksilbers (Mortificatio hydrargyri) genannt.

Prüfung. Das Quecksilber muß leicht flüssig seyn, und bei der Behandlung desselben mit Essig- und kalter Schwefelsäure muß es sich ganz indifferent verhalten, d. h. es darf dem Quecksilber nichts entzogen werden.

Anwendung. Das Quecksilber in seinem metallischen Zustande wird innerlich und äußerlich angewendet, dient zur Bereitung vieler wichtiger und wirksamer Arzneimittel, sowie zu vielen technischen Zwecken, z. B. mit Zinn zum Spiegelbelegen, dem Chemiker als Sperrmittel

*) Obwohl von einigen Chemikern eine Oxydation des Quecksilbers in diesem feinzertheilten Zustande nicht angenommen wird, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß man das Dunklerwerden der grauen Quecksilbersalbe bei längerer Aufbewahrung einer langsamen Oxydation zuzuschreiben geneigt seyn möchte.

solcher Gasarten, die von dem Wasser absorbirt werden, und da es mit mehreren Metallen dickflüssige Mischungen (Amalgame) bildet, so wird es auch hüttenmännisch zur Gewinnung des Silbers und Goldes gebraucht.

Reines Quecksilber wird bei gewöhnlicher Temp. an der atmosph. Luft, sowie auch unter Wasser nicht verändert, wird es aber erhitzt, so wird es oxydirt, und zwar bildet das Quecksilber mit dem Sauerstoff 2 Oxyde: das Oxydul und das Oxyd.

a) Das Quecksilberoxydul $Hg^2 O$ wird in seinem reinen Zustande als ein feines, schwarzes, in das Graue übergehende Pulver erhalten, wenn eine oxydfreie, salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung mit Ätzkalilösung vermischt wird. Dadurch wird dem salpetersauren Quecksilberoxydul die Salpetersäure entzogen, es bildet sich salpetersaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Quecksilberoxydul ausgeschieden wird. Gleichfalls wird es gebildet, wenn Calomel ($Hg^2 Cl$) in einer Reibschale mit Ätzkalilauge übergossen wird; hier entsteht Chlorkalium, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Quecksilberoxydul als ein in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt. Das in beiden Fällen erhaltene Quecksilberoxydul muß mit Wasser ausgesüßt und in gelinder Wärme getrocknet werden *).

Das in den Officinen unter dem Namen *Mercurius solubilis Hahnemannii* (Hahnemann's auflösliches Quecksilber) vorkommende *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* ist kein reines Quecksilberoxydul, sondern vielmehr basisches, salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak, und besteht aus 2 M.G. Ammoniak, 1 M.G. Salpetersäure und 3 M.G. Quecksilberoxydul. Man erhält dieses Präparat stets von gleicher Beschaffenheit nach Monheim (Buchn. Repert. Bd.

*) Wird bei der Zerlegung des Calomels statt Ätzkali Ätzammoniak angewandt, der erhaltene Niederschlag ausgesüßt und getrocknet, so erhält man den ehemals officinell gewesenen *Merc. praecipitatus niger Saunderi*.

XXXIV. S. 391.): indem 3 \mathfrak{z} Quecksilber mit 4 \mathfrak{z} acid. nitric. von 1,28 spec. Gew., welche vorher mit 6 \mathfrak{z} aq. dest. verdünnt worden, bei allmählig zu steigender Hitze mit einander behandelt werden, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Quecksilbers aufgelöst sind, dann wird die heiße Auflösung mit 1 Pfund aq. dest. verdünnt, noch warm filtrirt, das Filtrat noch mit 4 Pfund aq. dest. vermischt und $\mathfrak{z}\text{ij}\beta$ Liq. ammon. caustic. von 0,95 spec. Gew., die vorher mit $\mathfrak{z}\text{v}\text{ij}$ aq. dest. verdünnt wurden, so schnell als möglich unter beständigem Umrühren zugesetzt. Der erhaltene Niederschlag wird dann mit kaltem Wasser ausgesüßt und am Besten in freier Luft getrocknet. Bei dem Contact des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Ätzammoniak wird ersteres zersetzt, es bildet sich salpetersaures Ammoniak unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul, welches sich im Augenblicke seiner Ausscheidung mit 1 Th. salpetersaurem Ammoniak verbindet und so das verlangte Präparat darstellt. Wird zu den von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeiten Ätzammoniak im Überschusse hinzugesetzt, so erscheint der Niederschlag grau (Mercur. cinereus Blackii), oder vermischt man nach Keller die rückständige Flüssigkeit mit Kochsalzlösung, so erhält man als Nebenproduct eine nicht unbedeutende Quantität Calomel.

Eigenschaften. Dasselbe bildet ein in Wasser unlösliches, geschmackloses, sammetschwarzes Pulver, welches zwischen feuchten Fingern gerieben unter Ausscheidung von Quecksilberkügelchen zersetzt wird. Beim Erhitzen wird es ebenfalls zersetzt. Von Essigsäure wird es unter Ausscheidung von etwas metallischem Quecksilber fast vollständig zersetzt, und wird es mit verdünnter Salpetersäure digerirt, so wird es in ein weißes Pulver (salpetersaures Quecksilberoxydammoniak) verwandelt.

Prüfung. Es muß die oben erwähnten Eigenschaften besitzen, beim Zusammenreiben mit Ätzkali Ammoniakgas entwickeln, darf beim Erhitzen auf der Kohle keinen Schwefelgeruch entwickeln, sonst enthielt es Schwefelquecksilber, und wird es mit Salzsäure behandelt, so darf

in der Flüssigkeit durch Blutlaugensalz kein blauer Niederschlag entstehen, sonst enthielt es Ferrum oxydulatum nigrum.

Anwendung. Dasselbe wird am Zweckmäsigsten in Pulverform angewendet, wobei die gleichzeitige Anwendung von Säuren vermieden werden muß.

b) Das Quecksilberoxyd (HgO), Mercurius praecipitatus ruber, rothes Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum rubrum, Mercurius praecipitatus per se ist wahrscheinlich das Resultat einer alchemistischen Untersuchung, und wurde früher bereitet, indem man metallisches Quecksilber anhaltend in einer Phiole unter dem Zutritt der Luft erhitzte. Dieses Verfahren ist jedoch zeitraubend, erfordert viel Feuermaterial und ist wegen seines gleichzeitigen Verlustes von Quecksilber nicht practisch. Zweckmäßiger erhält man dasselbe durch Erhitzen des salpetersauren Quecksilberoxyds oder Oxyduls in einer Retorte, und zwar muß das Erhitzen so lange fortgesetzt werden, bis sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr zeigen und ein glimmender Holzspan an der Öffnung des Retortenhalses sich entzündet. Dadurch wird die Salpetersäure in salpetrige Säure und Stickoxydgas zerlegt und das Quecksilberoxyd bleibt als eine rothe Masse zurück.

Eigenschaften. Dasselbe erscheint entweder als eine rothe, glänzende, krystallinische, in Wasser und Weingeist unlösliche Masse (nach Marchand, Poggend. Ann. XLII. S. 439, soll es in Wasser auflöslich seyn?), oder zerrieben als ein gelbes glanzloses Pulver von 11,00 spec. Gew. Wird es geglüht, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Es schmeckt scharf metallisch und wird von organischen Körpern, als Gummi, Zucker u. s. w. desoxydirt; dasselbe bewirkt das Licht, und es ist daher dasselbe, sowie überhaupt die Präparate edler Metalle am besten in gelben Gläsern aufzubewahren.

Prüfung und Anwendung. Dasselbe muß sich in Salpetersäure leicht und ohne Aufbrausen auflösen und beim Erhitzen vollständig verflüchtigen lassen; ent-

wickeln sich dabei rothe Dämpfe, so enthielt es noch salpetersaures Quecksilberoxyd. Wird es auf der Kohle vor dem Löthrohre in der innern Flamme behandelt, so muß es sich ebenfalls vollständig verflüchtigen lassen; sind hier leicht plattzudrückende Metallkugeln sichtbar, so enthielt es Mennige, erhält man ferner dadurch zugleich einen nicht reducirbaren Rückstand, so enthielt es Ziegelmehl. — Dasselbe wird äußerlich in Salbenform angewandt, und ist in dieser Form der wesentliche Bestandtheil der rothen Hufeland'schen Augensalbe.

Sowohl das Quecksilberoxydul als auch das Oxyd verbindet sich mit den Säuren zu Salzen.

a) Die Quecksilberoxydulsalze lösen sich zum Theil in aq., werden von dem Wasser in saure auflöslliche und basische unlöslliche Salze zersetzt; sie sind entweder weiß oder gelb. In ihren Lösungen erzeugen reine Alkalien schwarze, kohlensaure Alkalien grauschwarze Salzsäure und lösliche Chlormetalle, wie z. B. Kochsalz weiß, kieselige, Jodkalium einen grünlichgelben, Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoffammoniak schwarze Niederschläge. Zinnchlorür erzeugt selbst noch in den verdünntesten Lösungen graue Niederschläge (metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul). Zink, Eisen und Kupfer entziehen den Quecksilberoxydulsalzen den Sauerstoff und die Salpetersäure, es bilden sich diesen entsprechende Zink-, Eisen- und Kupfersalze, während das Quecksilber metallisch ausgeschieden wird.

b) Die Quecksilberoxydsalze sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich, farblos oder gelblich, schmecken wie die Oxydsalze widerlich, herbe, metallisch und wirken giftig. Als Gegenmittel fand ich bei mehreren an Kaninchen angestellten Versuchen das pectinsäure Kali bewährt. In ihren Lösungen erzeugt Ätzkali einen gelben, Ätzammoniak einen weißen, kohlensaures Natron einen ziegelrothen, kohlensaures Ammoniak einen weißen, in einem Überschufs völlig auflösllichen, chromsaures Kali einen zinnoberrothen, Jodkalium einen scharlachrothen, Blutlaugensalz einen weißen, Zinnchlorür in den

verdünntesten Lösungen Anfangs einen weissen, später grau werdenden, und Schwefelwasserstoff, sowie auch Schwefelwasserstoffammoniak Anfangs einen weissen, gelblichen, dann braun und endlich schwarz werdenden Niederschlag. Durch das Kupfer wird das Quecksilber metallisch gefällt und zwar sehr schnell, wenn der Flüssigkeit noch einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

Mit dem Chlor geht das Quecksilber wie mit dem Sauerstoff Verbindungen ein, und bildet mit demselben 1) ein dem Oxydul entsprechendes Chlorür, den Calomel, und 2) ein dem Oxyd entsprechendes Chlorid, den Sublimat (Mercurius sublimatus corrosivus).

a) Quecksilberchlorür ($\text{Hg}^2 \text{Cl}$).

Synonyme. Halb-einfach Chlorquecksilber, salzsaures Quecksilberoxydul, versüßtes Quecksilber, Calomel, Mercurius dulcis, Draco mitigatus, Aquila alba mitigata, Manna metallorum, Panacea mercurialis.

Geschichtliches und Vorkommen. Das zu Anfang des 17. Jahrhunderts bekannt gewordene Präparat findet sich natürlich als Quecksilberhornerz.

Bereitung. Dieses Präparat kann theils auf hydrochemischem, theils auf pyrochemischem Wege dargestellt werden.

a) Auf hydrochemischem Wege wird es erhalten, indem eine mit 16 Th. aq. destillat. verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul so lange mit einer verdünnten Kochsalzauflösung vermischt wird, als sich noch in der Flüssigkeit ein weißer Niederschlag bildet. Hierbei nimmt das Quecksilber eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Chlor von dem Kochsalze auf, bildet Quecksilberchlorür, welches sich als ein in Wasser unlöslicher Körper ausscheidet, während der Sauerstoff des Quecksilberoxyduls an das Natrium des NaCl tritt, mit diesem Natron bildet, welches mit der Salpetersäure des salpeter-

sauren Quecksilberoxyduls salpetersaures Natron bildet. Der weiße käsige Niederschlag wird dann von dem salpetersauren Natron abfiltrirt und so lange mit aq. dest. ausgesüßt, bis sich ein kleiner Theil desselben auf einer Uhrschale vollkommen verdampfen läßt. Der auf dem Filter zurückbleibende weiße Niederschlag wird dann mit Fließpapier bedeckt und bei gelinder Wärme getrocknet.

b) Auf pyrochemischem Wege wird es dargestellt, indem 4 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Th. metallischem Quecksilber unter Befeuchten mit Alkohol in einem steinernen Mörser so lange langsam und vorsichtig gerieben werden, bis keine Quecksilberkügelchen mehr bemerkbar sind. Dieser Mörser sammt der Mischung wird gelinde getrocknet und hierauf die Mischung entweder in Medicin-gläser oder in Kolben, die in ein Sandbad gestellt werden und bis an den Hals mit Sand umgeben seyn müssen, der Sublimation unterworfen. Die Öffnung der Sublimirgefäße wird mit Kreidestöpseln verschlossen, und sobald die Sublimation beginnt, wird, damit sich die Calomeldämpfe verdichten können, der Sand von dem Halse des Kolbens entfernt. Bei diesem Proceß nimmt das Quecksilberchlorid (HgCl) noch 1 M.G. Quecksilber auf und bildet Quecksilberchlorür, eine Verbindung von 2 M.G. Quecksilber und 1 M.G. Chlor. Das entstandene Sublimat wird von dem mechanisch adhären den, metallischen Quecksilber befreit, hierauf zu einem feinen Pulver zerrieben *), und, um das gleichzeitig mit dem Quecksilberchlorür sublimirte Quecksilberchlorid zu entfernen, wird es mit bis zu 20° R. erwärmten aq. dest. oder Alkohol anhaltend gerieben und digerirt, die Absüßflüssigkeiten werden abgossen, bei gelinder Wärme getrocknet und in gelben Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Der durch Fällen einer Queck-

*) Das Pulverisiren des Calomels kann nach Firba's Angabe (Arch. d. Pharmac. XIII. S. 15.) geschehen, wenn man die gröblichen Stücke in eine Papierkapsel legt, mit mehreren Lagen Papier umwickelt, dann mit einer Pistille darauf stößt und das Pulver durchbeutelt.

silberoxydauflösung mit Kochsalzlösung oder Salzsäure erhaltene Niederschlag erscheint als ein zartes, feines, weißes Pulver. Der durch Sublimation dargestellte bildet eine weiße, aus vierseitigen Säulen bestehende, krystallinische, durchscheinende Masse. Mit einem harten Körper gerieben giebt er einen hellgelben Strich, ist geschmacklos, in Wasser und Weingeist unlöslich und besitzt ein spec. Gew. von 7,176. Von den löslichen Chlormetallen, nach Simon namentlich vom Salmiak (selbst schon, wenn Calomel und Salmiak trocken zusammengerieben werden), nach Doepp vom Chlorwasser, wird der Calomel schnell in Quecksilberchlorid verwandelt; dieselbe Veränderung bewirkt Salpetersäure. Liq. ammonii acetici färbt nach Brett und Wepper den Calomel unter Bildung von Quecksilberchlorid grau. Blausäurehaltige Präparate verwandeln nach Riaux den Calomel in doppelt Cyanquecksilber, Salzsäure und metallisches Quecksilber. Sulph. aurat. antim. und Kermes mineralis verwandeln den Calomel unter Bildung von Chlorantimon in Schwefelquecksilber, und von den reinen und kohleisuren Alkalien wird er, indem sich Quecksilberoxydul bildet, geschwärzt.

Prüfung. Derselbe muß, wenn er mit aq. dest., Alkohol oder Äther angerieben wird, nach dem Filtriren eine Flüssigkeit liefern, in welcher weder durch Kalkwasser ein gelber, noch durch Schwefelwasserstoffwasser ein schwarzer Niederschlag entstehen darf. Finden geringe Reactionen statt, so war er nicht gehörig ausgesüßt worden, und er enthält in diesem Falle noch Quecksilberchlorid. Übrigens muß er sich vollkommen verflüchtigen lassen; bleibt ein Rückstand, so kann er nach Herberger (Wackenroder's u. Brandes Arch. d. Ph. III. Bd. 2 H. S. 184.) Schwerspath enthalten. Auch soll nicht selten in Frankreich (Journal de Chem. méd. Septbr. 1836.) ein Calomel vorkommen, der Gummi arabic. enthält; in diesem Falle erhält man bei dem Glühen des Calomels einen kohlehaltigen Rückstand.

Anwendung. Der Calomel ist ein höchst wichtiges

Arzneimittel, und wird sowohl in Pulver- als Pillenform angewendet, wobei das oben angezeigte Verhalten desselben zu andern Körpern sorgfältig beachtet werden muß. Wegen seiner spec. Schwere darf er weder in Latwergenform, noch in einer Mixtur gegeben werden.

b) Quecksilberchlorid (HgCl).

Synonyme. Einfach -, Doppeltchlorquecksilber, salzsaures Quecksilberoxyd (?), Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum muriaticum corrosivum.

Dieses aus gleichen M.G. Quecksilber und Chlor bestehende, in den frühesten Zeiten den Chinesen schon bekannte Präparat wird in der Regel aus Fabriken bezogen und daselbst durch Sublimation eines innigen Gemenges von 1 Th. Manganhyperoxyd, 5 Th. trockenem, schwefelsaurem Quecksilberoxyd*) und eben soviel entwässertem Kochsalz bereitet. Bei der wechselseitigen Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyds und des Kochsalzes bilden sich Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron. Der Zusatz von Braunstein ist besonders zur Oxydation nöthig, wenn das schwefelsaure Quecksilberoxyd noch etwas Oxydul enthält, wodurch dasselbe dann in Oxyd verwandelt wird. Im Allgemeinen ist bei der Ausführung dieses Processes das zu beachten, was bei der Bereitung des Calo-

*) Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn 4 Th. metallisches Quecksilber mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure so lange gekocht werden, bis das Ganze in eine trockne Salzmasse verwandelt ist. Dadurch wird das Quecksilber auf Kosten eines Th. Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt, es entsteht unter Entwicklung von schwefeliger Säure Quecksilberoxyd, welches mit der unzersetzt gebliebenen Schwefelsäure das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd ($\text{HgO} + \text{SO}^2$), ein weißes krystallinisches Salz, darstellt. Wird dieses mit kochendem Wasser behandelt, so wird es in ein saures, auflösliches und in ein basisches unlösliches Salz ($\text{HgO}^3 + \text{SO}^3$) zersetzt, welches früher Turpethum minerale (mineralischer Turpeth) genannt wurde, wegen der Analogie, die man hinsichtlich seiner Wirkung mit der Wurzel einer früher officinell gewesenen Pflanze, Convolvulus Turpethum, zu finden glaubte.

mels gesagt wurde, und man hat sich sowohl bei dieser, als wie bei jener Operation sorgfältig vor der sehr schädlichen Wirkung der aufsteigenden Dämpfe zu schützen. Auch auf nassem Wege kann er entweder durch Auflösen des Quecksilberoxydes oder des frischgefällten Quecksilberchlorürs in Salzsäure, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt werden. Im ersten Falle nimmt dann das Quecksilberoxyd eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Chlor auf, bildet Quecksilberchlorid, während das HgO seinen Sauerstoff an den Wasserstoff der HCl giebt und mit diesem Wasser bildet, im letztern dagegen nimmt der Calomel noch einmal soviel Chlor auf als derselbe bereits schon enthält, wodurch er in lösliches Chlorid verwandelt wird.

Eigenschaften. a) Das sublimirte erscheint als eine durchscheinende, zusammenhängende, weisse, zerreibliche, krystallische Masse von fasriger Textur; b) das auf flüssigem Wege dargestellte krystallisirt in 4seitigen mit 2 Flächen zugespitzten Säulen. Es löst sich in 16 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem $aq.$, ferner in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem und $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem, sowie auch in 3 Th. kaltem Äther auf, schmeckt widerlich metallisch und wirkt höchst giftig. Die besten Gegenmittel sind Eiweiss (nach Pechier zersetzt 1 Gran Eiweiss 4 Gran Sublimat, [es bildet sich nach Rose ein Quecksilberalbuminat*]) und nach Taddei Waizenkleber. Reine und einfachkohlensäure Alkalien erzeugen in der Lösung gelbrothe, die doppelkohlensäuren Alkalien dagegen weisse Niederschläge; Zinnchlorür verursacht einen schwarzgrauen

*) Nach Lassaigne (Ph. Centrabl. Jahrg. 1836. S. 766.) ist der Niederschlag, der in einer Eiweisslösung durch Sublimat entsteht, in alkalischen Jod-, Brom- und Chlormetallen löslich eine Erscheinung, die in toxicologischer Hinsicht höchst beachtenswerth ist, indem man deshalb bei Behandlung einer Sublimatvergiftung mit Eiweiss das Gift so schnell als möglich mittelst eines Brechmittels zu entfernen suchen muss, um zu verhindern, dass 1 Th. dieser in $aq.$ unlöslich gewordenen Verbindung unter Mitwirkung des in den Speisen befindlichen Kochsalzes wieder aufgelöst werde.

Niederschlag; nach Bostok soll durch dieses Reagens noch ein 400,000 Th. Sublimat in einer Flüssigkeit angezeigt werden. Jodkalium erzeugt wie in den Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, in einem Überschuss von Jodkalium löslichen Niederschlag. Von den organischen Körpern wird er in Quecksilberchlorür verwandelt, und werden organische, besonders thierische Körper mit einer Sublimatlösung befeuchtet, so schrumpfen sie zusammen, werden fester und so längere Zeit vor der Fäulniss geschützt.

Prüfung. Der Sublimat muß die angeführten Eigenschaften besitzen, sich leicht im Alkohol und Äther lösen, sowie auch, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen.

Anwendung. Derselbe wird in der Medicin äußerlich und innerlich angewandt, und sollte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nur in seinem reinen Zustande gebraucht werden. Bei seiner Anwendung ist die größte Vorsicht nöthig.

Werden gleiche Theile Salmiak und Quecksilberchlorid in aq. dest. gelöst und zur Krystallisation verdampft, so scheidet sich zunächst etwas Salmiak aus, dann scheidet sich ein Salz in platten, rhombischen, 6seitigen Säulen oder Nadeln aus, welches früher unter den Namen Alembrothsalz oder Sal sapientiae (Salz der Weisheit) in den Officinen vorkam, und als eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Chlorammonium anzusehen ist. Löst man 24 Th. Salmiak und eben soviel Sublimat in 24 $\frac{2}{3}$ aq. dest. auf, so erhält man den offic. *Liquor hydrargyri muratici corrosivi*.

Setzt man ferner zu einer Lösung von Sublimat so lange Liq. ammon. caustic., bis in einer von der Masse abfiltrirten Flüssigkeit durch einen fernern Zusatz kein weißer Niederschlag mehr entsteht, und wird der entstandene Niederschlag ausgewaschen und getrocknet, so entsteht nach Kane (Ann. d. Pharmac. Bd. XVIII. S. 151.) Salmiak und Quecksilberamid, welches sich mit 1 M.G. Quecksilberchlorid verbindet, und bildet den officinellen

weißen Präcipitat (*Mercurius praecipitatus albus*), das gefällte basische, chlorwasserstoffsäure Ammoniak-Quecksilber, welches nach Hennel und Mitscherlich aus 1 M.G. Salmiak und 2 M.G. Quecksilberoxyd besteht. Ob aber der weiße Präcipitat, welcher durch Zersetzen einer Lösung von Sublimat und Salmiak mittelst kohlen-saurem Natron oder Kali mit den erstern identisch ist? muß durch genauere Versuche erst entschieden werden.

Eigenschaften. Dasselbe stellt ein weißes, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol unlösliches, scharf widerlich metallisch schmeckendes Pulver dar, wirkt giftig, und wird von Kali und Natron unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd zersetzt.

Prüfung und Anwendung. Dasselbe muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, sich in Salzsäure ohne Aufbrausen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen auflösen lassen, und beim Zusammenreiben mit Ätzkali einen Ammoniakgeruch entwickeln. — Dasselbe wird äußerlich in Salbenform angewendet, und macht namentlich den wesentlichen Bestandtheil der Werlhof'schen Salbe aus.

Cyanquecksilber (*Hydrargyrum cyanogenatum*).

Dasselbe wurde von Scheele entdeckt, 1815 von Gay-Lussac untersucht und ist eine Verbindung von 1 M.G. Quecksilber und 2 M.G. Cyan. Es wird dargestellt, indem 1 Th. Quecksilberoxyd mit 2 Th. reinem Pariserblau und 16 Th. Wasser gekocht werden und die filtrirte Flüssigkeit von Neuem mit Quecksilberoxyd kocht; dadurch entsteht ein basisches Salz, welches mit etwas Blausäure neutralisirt werden muß; hierauf wird dann die Flüssigkeit bis zur Krystallisation verdampft, woraus sich beim Erkalten das Cyanquecksilber ausscheidet. Bei diesem Prozesse entzieht das Eisen des Cyaneisens dem Quecksilberoxyde den Sauerstoff, bildet mit diesem theils Eisenoxydul, theils Eisenoxyd, während das Cyaneisen seinen Cyangehalt an das Quecksilber abgibt und Cyan-

quecksilber bildet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Eisenoxyduloxyd sich ausscheidet.

Eigenschaften. Es eisenfreie Cyanquecksilber krystallisirt in weißen, 4seitigen Säulen oder Prismen, löst sich in 8 Th. kaltem aq. auf, schmeckt widerlich metallisch, wirkt giftig, und beim Erhitzen entläßt es das Cyan gasförmig, während als Rückstand kohlehaltiges Quecksilber zurückbleibt. Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser zersetzen es unter Bildung von Blausäure, und zwar erhält man im ersten Falle als Nebenproduct Chlorquecksilber, im letztern dagegen Schwefelquecksilber, und deshalb wird dieses Präparat zur Bereitung der Blausäure benutzt.

Prüfung. Es muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen; erscheint es gelb gefärbt, so enthält es Eisen, dann muß es wiederholt in Wasser gelöst und mit einem Zusatz von Quecksilberoxyd in der Wärme behandelt werden.

Sowohl das Quecksilberoxydul, als auch das Quecksilberoxyd verbindet sich mit der Salpetersäure und liefert 2 officinelle Verbindungen: 1) das salpetersaure Quecksilberoxydul und 2) das salpetersaure Quecksilberoxyd.

a) **Das salpetersaure Quecksilberoxydul** (Hydrargyrum nitricum oxydulatum). Das neutrale, welches aus gleichen M.G. Quecksilberoxydul, Salpetersäure und 2 M.G. Wasser ($\text{Hg}^2\text{O} + \text{NO}^5 + 2\text{aq.}$) besteht, wird erhalten, wenn 10 Th. metallisches gereinigtes Quecksilber in einem geräumigen Zuckerglase mit 5 Th. acid. nitric., die vorher mit 14 Th. aq. dest. verdünnt worden waren, übergießt und an einem schattigen Orte des Laboratoriums der Ruhe überläßt. Bei diesem beschriebenen Verfahren wird ein Theil Salpetersäure zersetzt, es bildet sich auf Kosten derselben Quecksilberoxydul, welches sich mit einem andern unzersetzten Antheile Salpetersäure verbindet und sich auf der Oberfläche des metallischen Quecksilbers in weißen Octaedern abscheidet. Durch vieles Wasser wird es in ein saures lösliches und in ein basisches

unlösliches Salz zersetzt. Bei fernerer Berührung des neutralen, gelösten, salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Quecksilber wird noch ein Theil Quecksilber in Oxydul verwandelt, und man erhält das basische salpetersaure Quecksilberoxydul, welches als eine Verbindung von 3 M.G. Quecksilberoxydul, 2 M.G. Salpetersäure und 3 M.G. Wasser anzusehen ist und in großen durchsichtigen Prismen krystallisirt. Der officinelle *Liq. hydrargyr. nitric. oxydulati* wird nach der Ph. Bor. bereitet, indem man 8 Th. neutrales, salpetersaures Quecksilberoxydul mit 1 Th. acid. nitric. zerreibt und so viel heißes Wasser hinzusetzt, bis die Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,00 — 1,110 zeigt; hierauf wird die Flüssigkeit, um sie vor einer Verwandlung in salpetersaures Oxyd zu schützen, in einem gut verschlossenen Glase, in welchem sich etwas metallisches Quecksilber befindet, aufbewahrt. Wird dieses salpetersaure Quecksilberoxydul so lange mit überschüssiger Salpetersäure in der Wärme behandelt, bis Atzkali einen gelben und Kochsalz keinen weißen Niederschlag mehr erzeugt, so wird durch Aufnahme von Sauerstoff das Quecksilberoxydul höher oxydirt, und es entsteht b) das salpetersaure Quecksilberoxyd. Wird die Flüssigkeit bis zur Krystallisation verdampft, so scheidet sich beim Erkalten dasselbe in durchsichtigen Nadeln und Säulen heraus. Es wird wie das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul von vielem aq. in ein saures unlösliches und in ein basisches unlösliches verwandelt, schmeckt wie das erste scharf metallisch und wirkt giftig. Der *Liq. hydrargyr. nitric. oxydati* Ph. Bor. wird durch Auflösen von Merc. praecipit. ruber in einer hinreichenden Menge Salpetersäure, und Verdünnung der Auflösung mit aq. dest. bis zu einem spec. Gew. von 1,175 — 1,185 bereitet.

Prüfung. 1) Der *Liq. hydrargyr. nitric. oxydulati* muß farblos seyn, das angezeigte spec. Gew. besitzen, und wird die Flüssigkeit so lange mit Kochsalz vermischt, als noch ein weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht, dann abfiltrirt und mit Ätzammoniak

vermischt, so darf kein weißer Niederschlag entstehen, sonst ist er oxydhaltig; in diesem Falle muß die oxydhaltige Flüssigkeit durch einen Zusatz von metallischem Quecksilber in Oxydul verwandelt werden. 2) Der Liq. hydrargyr. nitric. oxydat. darf durch Kochsalz nicht getrübt werden, sonst enthielt er Oxydul; in diesem Falle muß er noch durch Behandeln von Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Ätzammoniak muß einen reinen, weißen Niederschlag erzeugen.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wird zur Bereitung des Merc. solub. Hahn. angewandt, zur Darstellung des essigsäuren Quecksilberoxyduls *) (Hydrargyr. aceticum oxydulatum [HgO + A]) (als Reagens auf Gold, nach Pfaff entsteht selbst noch in einer 60000fachen Verdünnung ein rothbrauner Niederschlag), und nach Döbereiner zur Unterscheidung der Essigsäure von Ameisensäure, von welcher das salpetersaure Quecksilberoxydul reducirt wird. Das salpetersaure Quecksilberoxyd wird äußerlich als Medicament angewendet.

Wird eine verdünnte salpetersaure oder essigsäure Quecksilberoxydul- und Quecksilberchloridauflösung mit einer Lösung von Jodkalium vermischt, und süßt man die erhaltenen Niederschläge mit Wasser aus, so nimmt das Quecksilberoxydul, sowie das Quecksilberchlorid, und zwar im ersten Falle eine dem Sauerstoff, und im zweiten eine dem Chlor entsprechende Menge Jod auf, und man erhält im ersten Falle das Quecksilberjodür (Hydrargyrum jodatatum flavum [Hg²J]) im zweiten dagegen das Quecksilberjodid (Hydrargyrum jodatatum rubrum [HgJ]).

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür ist in Wasser und Weingeist unlöslich, erscheint frisch ge-

*) Dasselbe wird entweder durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit essigsäurem Natron, oder durch Auflösen des Quecksilberoxyduls in Essigsäure und Filtriren der heißen Lösung dargestellt, aus welcher dasselbe in silberglänzenden Blättchen herauskrystallisirt.

fällt als ein gelbes Pulver, welches durch den Einfluß des Lichtes schnell dunkelolivengrün (von der Bildung des Quecksilberoxyduls) gefärbt wird *), und es muß deshalb dieses Präparat in einem dunkeln Raume ausgesüßt, getrocknet, sowie auch in einem gelben Glase aufbewahrt werden. Das Quecksilberjodid bildet ein scharlachrothes, in Wasser unlösliches, hingegen in Jodkalium, reinen Alkalien, sowie auch in Säuren und Weingeist lösliches Pulver.

Anwendung. Beide Präparate werden als Medicamente angewendet, und das Quecksilberjodid auch als Malerfarbe.

Das phosphorsaure Quecksilberoxydul und phosphorsaure Quecksilberoxyd sind unsichere Präparate, und werden deshalb jetzt wenig als Arzneimittel angewandt. Sie können durch Vermischen einer etwas freien Säure enthaltenden salpetersauren Quecksilberoxydul- und salpeters. Quecksilberoxydauflösung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, Auswaschen der erhaltenen Niederschläge und Trocknen dargestellt werden. Auch hier entsteht durch gegenseitige Wahlverwandschaft entweder phosphorsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd und salpetersaures Natron.

Eigenschaften. Sowohl das phosphorsaure Quecksilberoxydul als auch das Quecksilberoxyd erscheinen als weiße, krystallinische, in Wasser schwerlösliche Pulver.

Mit dem Schwefel bildet das Quecksilber ein dem Quecksilberoxydul entsprechendes Sulphür ($Hg^2 S$) und ein dem Quecksilberoxyde entsprechendes Sulphid (HgS).

a) Quecksilbersulphür.

Dasselbe wird entweder als Nebenproduct bei der Bereitung der Vauquelin'schen Blausäure erhalten, wenn Cyanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, der erhaltene schwarze Niederschlag mit Wasser ausgesüßt und getrocknet wird (Pulvis hypnoticus seu narcoticus Krieli,

*) Vergl. meine Abhandl. in Erdm. J. f. pr. Chemie VIII. 63.

Kriels schlafmachendes Pulver), oder durch Zersetzen einer Quecksilberoxydauflösung mit Schwefelwasserstoffgas; hier bildet sich Schwefelquecksilber und Wasser. Dasselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein höchst feines, sammetschwarzes, geschmackloses, in aq. unlösliches Pulver dar, und ist als eine chemische Verbindung von 2 M.G. Quecksilber und 1 M.G. Schwefel anzusehen. Indefs das im 15. Jahrhundert schon den Chinesen bekannt gewesene, als Arzneimittel angewandte Hydrargyrum sulphuratum nigrum (Aethiops mineralis, mineralischer Mohr) ist kein reines Quecksilbersulphür, sondern ist vielmehr als ein inniges Gemenge von Quecksilber und je nach den verschiedenen Vorschriften mit einer veränderlichen Menge von Schwefel anzusehen. Dasselbe soll nach der Ph. Bor. durch Zusammenreiben von gleichen Th. Quecksilber und Schwefel unter Befeuchten mit Wasser dargestellt werden, und zwar muß es so lange gerieben werden, bis sich mit Hülfe einer Loupe keine Quecksilberkugeln mehr erkennen lassen. Nach Jonas (Arch. d. Pharm. XV. S. 96—100.) wird diese Operation beschleunigt, wenn man die einige Zeit geriebene Masse in eine Flasche giebt, mit Ätzammoniak übergießt, sie im Wasserbade von Zeit zu Zeit zu 60—80° R. erhitzt und die Masse vorsichtig umschüttelt.

Eigenschaften. Das auf diese Weise dargestellte Präparat ist ein schweres, schwarzes, geschmackloses, unlösliches Pulver, das beim Glühen in eine rothe Masse (Zinnober) verwandelt wird. Vermischt man 2 ̄ dieses Präparats mit einer gleichen Menge feinem, schwarzem Schwefelspießglanz, so erhält man das im Jahr 1750 von Huxham als Arzneimittel aufgenommene Hydrargyrum stibiato-sulphuratum, geschwefeltes Spießglanzquecksilber (Aethiops antimonialis).

Prüfung. Sowohl der Aethiops mineralis, als auch der Aethiops antimonialis muß ein feines, schwarzes Pulver darstellen, und mittelst einer Loupe dürfen sich keine Quecksilberkugeln zeigen. Ist dies der Fall, so muß es noch so lange unter Befeuchten mit Wasser in einem

Mörser gerieben werden, bis sich keine Quecksilberkügelchen mehr erkennen lassen. Beide Präparate sind am zweckmäßigsten in Pulverform anzuwenden.

b) Quecksilbersulphid.

Das aus gleichen M.G. Quecksilber und Schwefel bestehende, schon in frühesten Zeiten bekannt gewesene, natürlich vorkommende rothe Schwefelquecksilber (Zinnober) wird dargestellt, wenn man das beschriebene schwarze Schwefelquecksilber der Sublimation unterwirft. Sehr schnell und von vorzüglicher Beschaffenheit wird der Zinnober auf nassem Wege nach Liebig dargestellt, indem in einem Glasballon eine beliebige Menge von weißem Quecksilberpräcipitat mit Liq. ammonii hydrosulphurati übergossen und bei 40—50° R. einige Zeit digerirt wird. Bei diesem Prozesse wird die Masse zunächst schwarz, dann rothbraun und nach einiger Zeit schön carmoisinroth. Ist diese Färbung eingetreten, so wird er mehrermale mit Wasser ausgesüßt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Der durch Sublimation dargestellte bildet eine dunkelcochenillerothe oder hellbraunrothe, strahlige, krystallinische Masse; der natürliche kommt in derben Stücken von fasriger Textur vor und liefert je nach dem Grade des Reibens ein scharlachrothes Pulver. Derselbe ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Weingeist, in verdünnten Säuren, Alkalien, und wirkt nach Orfila nicht giftig. Mehrere Metalle, als Eisen, Zinn entziehen bei einer höhern Temp. dem Zinnober den Schwefel.

Prüfung. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, muß er sich vollkommen verflüchtigen lassen; bleiben hier platt zu drückende Metallkügelchen zurück, so enthielt er Mennige; eine Verunreinigung, die besonders häufig in dem käuflichen präparirten Zinnober angetroffen wird. Diese Verunreinigung wird gleichfalls noch er-

kannt beim Übergießen mit Salpetersäure, wodurch er (von gebildetem Bleihyperoxyd) braun wird *).

Anwendung. Derselbe wird jetzt nur noch selten als Arzneimittel angewandt, mehr benutzt man ihn als Malerfarbe.

9) Silber (Argentum).

Chem. Zeichen Ag = 108,1.

Das schon seit den ältesten Zeiten bekannte Metall findet sich theils gediegen, theils verbunden mit andern Metallen als Quecksilber, Antimon und Gold, und in Verbindung mit Schwefel, Chlor u. s. w.

Gewinnung. Dasselbe wird im Großen 1) durch den Amalgamationsproceß gewonnen, wozu namentlich bleifreie Silbererze angewandt werden. Diese werden gepocht und mit Kochsalz geröstet, wodurch das Silber in Chlorsilber verwandelt wird. Die gerösteten Erze werden dann gemahlen, mit Wasser zu einem Teig angerührt und mit Quecksilber, Eisen in große Tonnen gebracht, die durch Wasser- oder Dampfkraft in steter Bewegung erhalten werden; dadurch entzieht das Eisen dem Chlorsilber das Chlor, bildet Chloreisen, während das Silber sich mit dem Quecksilber amalgamirt. Dieses Amalgam (Quecksilber und Silber) wird hierauf mittelst grober Leinwand von dem überschüssigen Quecksilber befreit und in eisernen Retorten der Destillation unterworfen, wobei das Silber zurückbleibt; 2) aus dem silberhaltigen Bleiglanze wird es gewonnen, indem die Erze gepocht, durch Schlämmen von der Gangart befreit, getrocknet, geröstet und mit Kohle geschmolzen werden. Hier gewinnt man ein silber-

*) Soll er zum innerlichen Gebrauch verwendet werden, so muß man ihn außerdem noch auf Arsenik dadurch prüfen, daß man 1 Th. des fraglichen Zinnober mit Ätzkalilauge digerirt, wodurch das Schwefelarsenik aufgelöst wird. Diese Flüssigkeit wird hierauf mit reiner Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction und dann mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt; entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so enthielt er Arsenik.

haltiges Blei, welches auf Treibherden unter Zutritt von hinreichender atmosph. Luft erhitzt wird; dadurch wird das Blei, sowie auch die übrigen fremden Metalle oxydirt (Silberglätte), während das Silber regulinisch zurückbleibt, welches von seinen letzten Antheilen Blei durch Feinbrennen gereinigt wird.

Soll es chemisch rein zum Behuf der Bereitung des Argent. nitr. fus. dargestellt werden, so löse man kupferhaltige Silbermünzen in einer etwas geräumigen Porcellanschale unter Erwärmen in mäfsig concentrirter Salpetersäure auf. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf kupferhaltiges Silber wird nicht allein das Silber, sondern auch das Kupfer oxydirt, welche sich dann mit der übrigen unzersetzt gebliebenen Salpetersäure verbinden und eine blaugefärbte Flüssigkeit von salpetersaurem Silber- und Kupferoxyd darstellen. Diese wird hierauf mit 2 Th. aq. dest. verdünnt und so lange mit einer Lösung von Kochsalz (NaCl) vermischt, als noch ein weißer Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Dieser Niederschlag wird von der Flüssigkeit, in welcher sich noch das Kupfer aufgelöst befindet, abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgesüßt, bis dasselbe durch einen Zusatz von Blutlaugensalz nicht mehr braunroth gefärbt wird. Hierauf wird das so gereinigte Chlorsilber mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert wird, angerührt und mit metallischem Zink oder Eisen in Berührung gebracht. Dadurch entzieht das Zink oder das Eisen dem Chlorsilber das Chlor, es bildet sich entweder lösliches Chlorzink oder Chloreisen, während das Silber regulinisch als ein schwach glänzendes, graues Pulver ausgeschieden wird, welches durch wiederholtes Aussüßen mit Wasser von dem adhären den Chlorzink oder Chloreisen befreit wird. Oder man bringt die kupferhaltige Silberlösung mit einem Stück metallischen Kupfer in Berührung; auch dadurch wird, indem durch das Kupfer dem salpetersauren Silberoxyde der Sauerstoff und die Salpetersäure entzogen wird, das Silber regulinisch gefällt, welches nach dem Aussüßen ebenfalls ein reines Silber darstellt.

Eigenschaften. Das Silber ist stark glänzend, weiß, krystallisirt in Octaedern und Würfeln, nach dem Golde ist es das geschmeidigste aller Metalle, 1 Gran läßt sich zu einem 400 Fufs langen Draht ausziehen, ebenso läßt es sich zu dem dünnsten Blättchen (Blattsilber) ausdehnen, nach den Daniell'schen Register-Pyrometer schmilzt es bei $+ 1061^{\circ}$, und ist demnach leichtflüssiger als Gold und Kupfer. Sein spec. Gew. beträgt 10,474 — 10,510.

Prüfung und Anwendung. Dasselbe ist als rein anzusehen, wenn seine Auflösung in Salpetersäure so lange mit einer Lösung von Kochsalz vermischt wird, als noch ein weißer Niederschlag beim Filtriren eine Flüssigkeit giebt, die durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird. — Früher wurde das Blattsilber zum Versilbern der Pillen angewandt. Mit Kupfer legirt wird es zu den verschiedensten Geräthschaften und Luxusartikeln verarbeitet. Der Silbergehalt dieser Legirung wird durch den Ausdruck löthig ausgedrückt. 16löthiges ist reines Silber, 12löthiges Silber dagegen enthält auf 12 Loth reines Silber 4 Loth Kupfer.

Das Silber wird nur unter Mitwirkung von Säuren, namentlich von der Salpeter- und Schwefelsäure oxydirt und aufgelöst, aus deren Lösungen die reinen Alkalien als Kali, Natron das Silberoxyd (AgO) fällen, welches nach dem Aussüßen und Trocknen ein dunkelbraunes, schweres Pulver darstellt. Außerdem giebt es noch ein Silberhyperoxyd.

Das erste Oxyd (Verbindung von gleichen M.G. Silber und Sauerstoff) bildet mit den Säuren die Silbersalze, welche zum Theil gelb, zum Theil farblos, theils in Wasser löslich, theils unlöslich sind und unangenehm metallisch schmecken. In ihren Lösungen erzeugen Kali und Natron einen braunen, Bromwasserstoffsäure und Salzsäure, sowie Brom- und Chloralkalimetalle weiße, käsige, am Licht schnell dunkelwerdende Niederschläge, deshalb sind die Silbersalze auch als die empfindlichsten Reagentien zur Auffindung der Salzsäure, sowie der löslichen Chlor-

metalle anzusehen. Schwefelwasserstoffwasser und lösliche Schwefelmetalle fällen das Silber schwarzbraun. Chromsaure Alkalien erzeugen purpurrothe, arsenigsaurer Alkalien gelbe, arseniksaure Alkalien braunrothe, die löslichen Jodmetalle gelbe, Blausäure und die löslichen Cyanmetalle weisse Niederschläge. Von dem Lichte, sowie auch von organischen Körpern, namentlich von der Ameisensäure unter Mitwirkung von Wärme, werden sie geschwärzt (reducirt), und werden ihre Lösungen mit Zink, Kupfer, Quecksilber (Dianenbaum) u. s. w. in Verbindung gebracht, so wird durch dieselben das Silber metallisch ausgeschieden. — Das einzige officinelle Präparat ist das

salpetersaure Silberoxyd (*Argentum nitricum*), welches aus gleichen M.G. Silberoxyd und Salpetersäure besteht, und im geschmolzenen Zustande *Argentum nitricum fusum* oder *Lapis infernalis* (Höllenstein) genannt wird. Dasselbe wird dargestellt, indem das reine Silber (S. 540) in Salpetersäure gelöst (die Erklärung s. S. 540) und die gesättigte Auflösung zur Krystallisation verdampft wird, woraus sich dann das salpetersaure Silberoxyd in geraden rhombischen, wasserhellen, 6seitigen Säulen ausscheidet, die noch 6 Proc. Wasser enthalten und von dem Lichte nur unter Mitwirkung organischer Substanzen geschwärzt (reducirt) werden. Dieses krystallisirte, reine, salpetersaure Silberoxyd wird in einem Porcellan- oder Silbertiegel so lange geschmolzen, bis es ruhig fließt und in schwach geölte Formen von Speckstein gegossen. Nach dem Erkalten werden die Formen geöffnet und das erhaltene *Argentum nitric. fus.* entweder in schwarzbelebten oder gelben Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Das geschmolzene *Arg. nit.* bildet nach dem Erkalten eine strahlige, krystallinische Masse, die besonders sehr schnell unter Mitwirkung von organischen Substanzen geschwärzt wird; aus diesem Grunde färbt es die Haut schwarz. Es ist in Wasser und Weingeist löslich, schmeckt widerlich metallisch und wirkt giftig. Die geeignetsten Gegenmittel sind Kochsalz und Eiweiß, da

ersteres das Silber in Chlorsilber verwandelt, letzteres dagegen mit dem Silberoxyd ein Albuminat bildet. Gegen Reagentien verhält es sich wie die Silbersalze (s. S. 541).

Prüfung. Das krystallisirte, sowie das geschmolzene $\text{AgO} + \text{NO}^5$ muß schön weiß, nicht feucht seyn, sich vollständig in Wasser lösen, und wenn die Lösung so lange mit Salzsäure vermischt wird, bis sich kein weißer Niederschlag von Chlorsilber bildet, so muß sich die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf einer Uhrschale, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen; bleibt hier ein salzartiger Rückstand, so kann er Salpeter enthalten. Entsteht ferner in dieser abfiltrirten Flüssigkeit durch Blutlaugensalz eine braunrothe Färbung oder ein Niederschlag, so enthielt er Kupfer.

Anwendung. Derselbe wird als Reagens zur Entdeckung freier Salzsäure, sowie löslicher Chlormetalle, zur Auffindung sowie auch zur quantitativen Bestimmung der wasserleeren Blausäure (408—409), zum Schwarzfärben der Haare, zum Zeichnen der Wäsche und in der Medicin innerlich und äußerlich angewandt.

10) Gold (Aurum [Sol, Sonne oder König der Metalle]).

Chemisches Zeichen Au = 198,9.

Das Gold ist ein sehr verbreitetes Metall, es findet sich gediegen in Verbindung mit Silber und andern Metallen. Das Gold wird wie das Silber (S. 539) durch Amalgamation mit Quecksilber und nachherige Destillation dargestellt. Von dem Silber wird es durch die Quart geschieden, indem man der Legirung von Gold und Silber noch so viel Silber zusetzt, daß es $\frac{3}{4}$ der ganzen Masse beträgt. Dieses silberhaltige Gold wird dann entweder mit Salpeter- oder mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt; in beiden Fällen wird das Silber oxydirt und aufgelöst, während das Gold rein metallisch zurückbleibt. Oder man behandelt das silberhaltige Gold mit Königswasser (Salz- und Salpetersäure); dadurch wird das Gold aufgelöst, das Silber dagegen bleibt als Chlorsilber zurück;

wird dann das Chlorsilber von der goldhaltigen Flüssigkeit abfiltrirt und mit Eisenvitriollösung vermischt, so wird das Gold metallisch gefällt, welches nach dem Aussüßen und Trocknen ein beinahe glanzloses, braunes, unter dem Polirstahle Metallglanz annehmendes Pulver darstellt.

Eigenschaften. Dasselbe besitzt einen starken Glanz, eine eigenthümliche gelbe Farbe, läßt sich zu den dünnsten Blättchen (*Aurum foliatum*) und feinsten Drähten ausziehen; 1 Gr. giebt einen 500 Fufs langen Draht, und ein Blatt von 56,75 Quadratzoll Oberfläche, ist krystallisirbar, schmilzt in der Weißglühhitze und besitzt ein spec. Gew. von 19,2.

Prüfung. Es muß sich in Königswasser vollkommen, ohne ein weißes Pulver (Chlorsilber) zu hinterlassen, auflösen lassen, und erscheint die mit Ätzammoniak vermischte und von dem entstandenen gelbbraunen Niederschlage (*Knallgold*) abfiltrirte Flüssigkeit blau, so enthielt es Kupfer.

Anwendung. Das Blattgold wurde früher zum Vergolden der Pillen angewandt, jetzt wird es häufig noch als Zierde dem Pulv. epileptic. Marchionis zugesetzt, und kann als Reagens zur Entdeckung des Quecksilbergases (vergl. S. 520) angewandt werden. Als Pulver wird es in der Medicin äußerlich und innerlich benutzt. Übrigens wird es zu Münzen und Luxusartikeln verwendet, und zu diesem Zwecke entweder mit Silber (weißse Karatirung) oder mit Kupfer (rothe Karatirung) legirt. Wird der Ausdruck karätig mit einer Zahl bezeichnet, so drückt dieselbe die Qualität des Goldes aus, z. B. 20karatiges Gold enthält auf 24 Karat (1 Karat enthält 12 Grän) 20 Karat Gold mit 4 Karat Silber oder Kupfer.

Unter den bisher betrachteten Metallen besitzt das Gold die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff, denn es verhält sich bei jeder Temp. gegen den Sauerstoff indifferent, selbst die Wasserstoffsäuren, sowie auch die Sauerstoffsäuren verhalten sich indifferent, und nur das Königswasser (Salpetersalzsäure) vermag das Gold zu lösen. Bis jetzt kennt man 2 Oxydationsstufen des Goldes, 1) das

Goldoxydul und 2) das Goldoxyd. Das einzige officinelle Präparat ist das

Goldchlorid,

saure salzsaure Gold (Aurum muriaticum), eine Verbindung von 1 M.G. Gold, 3 M.G. Chlor und 1 M.G. HCl ($\text{AuCl}^3 + \text{ClH}$). Dasselbe wird bereitet, indem man in einem Glaskölbchen 1 Th. feines Ducatengold mit 5 Th. Königswasser (3 Theile Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure) übergießt und die Mischung in einem Sandbade so lange erwärmt, bis alles Gold aufgelöst ist. Bei diesem Prozesse wird die Salpetersäure zersetzt, 1 M.G. Sauerstoff tritt an 1 M.G. Wasserstoff, bildet Wasser, wodurch das Chlor der Salzsäure frei wird, welches sich im Augenblicke seines Freiwerdens mit dem Gold zu Goldchlorid verbindet, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während gleichzeitig Stickoxydgas entweicht und das Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird; das flüssige, salzsaure Chlorgold wird dann von dem ausgeschiedenen Chlorsilber langsam abgegossen und bis beinahe zur Syrupsconsistenz verdampft, woraus sich das saure Goldchlorid in hellgelben, 4seitigen Säulen und abgestumpften Octaedern ausscheidet. Wendet man nach der Ph. Bor. zur Lösung 6 Th. Gold an, vermischt die Lösung mit 10 Th. gereinigtem Kochsalz und verdampft die Auflösung bis zur Trockne, so erhält man das Figuiersche Goldsalz (Natriumgoldchlorid, aurum muriaticum natronatum), welches als eine Verbindung von gleichen M.G. Goldchlorid, Chlornatrium und 8 M.G. aq. ($\text{AuCl}^3 + \text{NaCl} + 8 \text{ aq.}$) angesehen werden kann. Beide Präparate müssen in gut verschlossenen gelben Gläsern aufbewahrt werden.

Eigenschaften. Das saure Goldchlorid krystallisirt in der angegebenen Weise, ist leicht zerfließlich, in Wasser, Alkohol, Äther löslich und wirkt giftig. Es färbt die Haut dunkelbraun, wird von Oxal-, Gallus- und Ameisensäure (besonders in der Wärme sehr schnell), sowie fast von allen übrigen organischen Substanzen reducirt. Dasselbe bewirken schwefelige, salpetrige, phos-

phorige Säure und Phosphor. Zinnchlorür erzeugt in der Lösung einen purpurfarbenen Niederschlag (Cassius purpur), welcher in der Technik zum Färben des Glases (Rubinglas), sowie auch des Porcellans gebraucht wird. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt einen braunen (metallisches Gold) und Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag. Das bis zur Trockne verdampfte Natriumgoldchlorid erscheint als ein gelbes Pulver, wird die Flüssigkeit dagegen nur bis zum Krystallisationspunct verdampft, so erhält man es in langen, 4seitigen, orangegelben Prismen; es löst sich in Wasser und unterscheidet sich von dem Goldchlorid dadurch, daß es nicht zerfließt.

Prüfung. In der Lösung des officinellen Natriumgoldchlorids darf Blutlaugensalz weder einen braunrothen, noch einen blauen Niederschlag erzeugen, sonst würde es im ersten Fall Kupfer, im zweiten dagegen Eisen enthalten; und wird die Lösung mit acid. sulph. und einem Stück metallischen Kupfer erhitzt, so dürfen sich keine rothen Dämpfe zeigen, sonst enthielt es salpetersaure Salze beigemengt.

Anwendung. Das Goldchlorid wird äußerlich bei krebstartigen, syphilitischen, scrophulösen u. s. w. Geschwüren (Bulletin gén. de thérapie T. XII. p. 168), sowie als Reagens zur Entdeckung der Zinnoxidul- und Eisenoxydulsalze gebraucht. Das Goldchloridnatrium wird innerlich und äußerlich angewandt. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit sollten diese Präparate in ihrem reinen Zustande angewandt werden.

11) Platina.

Chem. Zeichen Pt = 98,6.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieses von den Spaniern in Amerika entdeckte Metall wurde früher für eine Art Silber gehalten, weshalb es auch den Namen Plata (Silber) enthielt, später wurde es mit dem Diminutivum Platina bezeichnet. Dasselbe kam 1741 durch den Engländer Wood nach Europa, wurde von Ulla beschrieben und 1754 von Scheffer und Lewis als ein

eigenthümliches Metall erkannt. Dasselbe kommt nur gediegen entweder in plattgedrückten oder in rundlichen Körnern vor, fast stets in Verbindung mit andern Metallen, als Rhodium, Iridium, Palladium und Osmium; häufig enthält es aufser diesen noch Gold, Eisen, Chromeisen, Titaneisen u. s. w., und findet sich am Ural und in Südamerika.

Darstellung. Rein wird es erhalten, wenn das in Körnern vorkommende Platina zunächst vom Golde und Eisen durch Digeriren mit verdünntem Königswasser befreit wird, die Flüssigkeit abgießt, das rückständige Metall mit Wasser aussüßt, in einem Kolben mit 5 Th. Königswasser übergießt und so lange in einem Sandbade erhitzt, bis das Platina aufgelöst ist, wobei das Osmium-Iridium und Iridium als ein schwarzes Pulver ungelöst zurückbleibt. Die braungelbe Auflösung wird hierauf abgegossen, mit Natron neutralisirt und mit Cyanquecksilber das Palladium gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salpetersäure schwach ansäuert und so lange mit einer Salmiaklösung vermischt, als noch ein gelber Niederschlag (Chlorplatinammonium, Platinsalmiak) entsteht. Dieser wird von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und geglüht. Das hierbei zurückbleibende graue, schwammige Pulver ist metallisches Platin, und wird in diesem Zustande Platinschwamm genannt. Derselbe kann nach Wollaston durch Anreiben mit Wasser, Pressen in einer Messingform, Trocknen, starkes, wiederholtes Glühen und vorsichtiges Hämmern in ein homogen schiedbares Metall verwandelt werden.

Eigenschaften. Das Platina besitzt einen starken Glanz, ist silberweiß, in das Stahlgraue übergehend, sehr geschmeidig und läßt sich zu dem feinsten Drahte ausziehen. Es ist nur in dem Knallgasgebläse, sowie im Kreise der galvanischen Säule schmelzbar, und sein spec. Gew. beträgt 21,5. Es verhält sich bei allen Temp. gegen den Sauerstoff, sowie gegen Salz- und Salpetersäure (jede Säure für sich angewandt) indifferent, und wird wie das Gold nur vom Königswasser aufgelöst, sowie auch von

dem Brom und Jod bei einer erhöhten Temp. angegriffen. Es bildet mit dem Sauerstoff ein Oxydul (PtO) und ein Oxyd (PtO^2).

Anwendung. Als Arzneimittel hat das Platin und seine anderweitigen Verbindungen noch keine Anwendung gefunden. Da es sich aber nicht leicht oxydirt, so dient es dem Chemiker zu allerlei Geräthschaften, Platinlöffeln, Tiegeln, Schalen u. s. w. Im feinertheilten Zustande besitzt es die höchst merkwürdige Eigenschaft, das Sauer- und Wasserstoffgas (vergl. S. 247—248) zu Wasser zu verdichten, wobei, wenn der Platinschwamm rein angewandt wird, das Gasgemisch entzündet wird *); wird er aber mit Thon vermischt, getrocknet und geglüht, so wird jenes Gasgemenge, ohne zu entflammen, zu Wasser verdichtet, und deshalb gebraucht man denselben zu den Döbereiner'schen Platinzündmaschinen, sowie auch als endiometrisches Mittel, um noch höchst geringe Mengen Wasser- und Sauerstoffgas in Gasgemengen nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen (vergl. S. 294).

Mit dem Chlor bildet das Platin ein dem Oxydul entsprechendes Chlorür und Chlorid.

Platinchlorid (PtCl^2).

Dasselbe wird rein erhalten, wenn Platinschwamm in Königswasser (die Bildung erfolgt ganz auf die bei dem Goldchlorid S. 545 erörterte Weise) aufgelöst und die Auflösung bis zur Trockne verdampft wird. Dasselbe stellt eine braune, in Wasser und Alkohol auflösliche Salzmasse dar. Wird das Platinchlorid bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt, so entweicht 1 Th. Chlor und man erhält eine olivengrüne Masse, das Platinchlorür **) (PtCl). Das Pla-

*) Die Zündkraft des Platinschwamms wird nach Böttger durch Ammoniakgas, und nach meiner Untersuchung durch Schwefelwasserstoffgas vernichtet, kann jedoch von Neuem durch Glühen wieder hervorgerufen werden.

**) Wird das Platinchlorür und Alkohol aufgelöst, und befeuchtet man mit dieser Lösung Glas oder Porcellan, trocknet und glüht diese Gegenstände mit Hilfe einer Weingeistlampe, so

tinchlorid zeigt eine ungemeine Verwandtschaft mit andern Chlormetallen, Doppelsalzen einzugehen, setzt man daher eine wässrige oder spirituöse Lösung des Platinchlorid's z. B. zu einer Lösung von Chlorkalium und Chlorammonium, so entstehen, indem sich das Platinchlorid mit dem Chlorammonium und Chlorkalium verbindet, gelbe Niederschläge, die folgenden Formeln entsprechen: $PtCl^2 + NH^+ + Cl$ (Chlorplatinammonium), $PtCl^2 + KCl$ (Chlorplatinalkalium), und deshalb gebraucht man dasselbe auch zur Entdeckung der Ammoniak- und Kalisalze (vergl. S.

entweicht das Chlor, das Platin bleibt metallisch zurück und bildet auf jenen einen schönen spiegelglänzenden Überzug. Löst man ferner das Platinchlorür in concentrirter Ätzkalilösung in der Wärme auf, und setzt, nachdem die Lösung vom Feuer entfernt wurde, dieser nach und nach Weingeist hinzu, so scheidet sich unter Entwicklung von Kohlensäuregas und einer ätherischen Flüssigkeit ein sammetschwarzes Pulver aus, welches Platinschwarz oder Platinmohr genannt wird und metallisches, feinertheiltes Platina ist, welches die höchst merkwürdige Eigenschaft besitzt, große Quantitäten Gasarten zu absorbiren und zu verdichten, daß nach Döbereiner mehrere Gasarten, wie z. B. Wasserstoff- und Sauerstoffgas, Kohlenoxyd- und Sauerstoffgas, Alkoholdampf und Sauerstoffgas sich fast momentan chemisch mit einander verbinden, wenn sie gleichzeitig mit dem Platinmohr in Verbindung kommen, wodurch er glühend wird, und besitzt ferner die Eigenschaft, den Alkoholdampf zu bestimmen, sich mit Sauerstoffgas zu verbinden und den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, und deshalb kann er auch zur Oxydation des Alkohols und Verwandlung desselben in Essigsäure angewandt werden. Nach Kuhlmann (Institut. No. 261.) wird unter Mitwirkung des Platinmohrs der Essigsäuredampf und das Wasserstoffgas in Essigäther verwandelt, und unter Mitwirkung von Platinschwamm verbrennt ein Gemenge von Ammoniak, Cyan und überhaupt jedes stickstoffhaltigen Gases mit atmosph. Luft zu Salpetersäure; Salpetersäure umgekehrt, wenn sie mit Wasserstoff gemengt wird, zu Ammoniak, oder bei Überschufs von Salpetersäure zu salpeters. Ammoniak. Es läßt sich erwarten, daß diese Erfahrungen zu andern nützlichen Entdeckungen noch führen werden. Über Platina vergl. Döbereiner neuste Entdeckungen, Jena 1823, sowie auch dessen Beiträge zur physikalischen Chemie IV. u. V. Th. Jena 1824—25.

424—425); gleichfalls kann es als Reagens auf Jodwasserstoffsäure und löslicher Jodmetalle als Jodkalium benutzt werden, da es selbst bei einer 14,000fachen Verdünnung noch eine dunkelrothe Färbung der fraglichen Flüssigkeiten bewirkt.

12) Antimon (Antimonium).

Chemisches Zeichen Sb = 61,62.

Synonyme. Stibium, Regulus Antimonii, Spießglanzmetall, Spießglanzkönig.

Geschichtliches und Vorkommen. Das schon den Völkern des Alterthums bekannte Metall wurde im 15. Jahrhundert zuerst von Basilius Valentinus aus dem Schwefelantimon geschieden. Derselbe findet sich seltner gediegen, meistens in Verbindung mit Schwefel als Schwefelantimon (Grauspiessglanzerz).

Gewinnung. Das käufliche Antimon wird stets aus seiner Verbindung mit Schwefel dargestellt; zu diesem Zwecke werden 100 Th. bleifreies Schwefelantimon mit 42 Th. Eisen, 10 Th. zerfallenem schwefelsaurem Natron (anstatt dessen kann auch eine gleiche Menge zerfallenes, kohlsaures Natron angewandt werden) und $2\frac{1}{2}$ Th. Kohle gepulvert, gut gemischt und so lange geglüht, bis die ganze Masse dünnflüssig erscheint, worauf sie in einem mit Kreide ausgestrichenen Gießspukel gegossen und das unten sich befindliche Metall von der Schlacke getrennt wird. Dieses Antimonmetall enthält aber stets außer Arsenik und andern Metallen vorzüglich Eisen, und wird deswegen auch Regulus antimonii martialis genannt. Bei diesem Proceß tritt das Eisen an den Schwefel des Schwefelantimons, und durch die Einwirkung der Kohle auf das schwefels. Natron entsteht Schwefelnatrium, welches sich mit dem Eisen zu einer leicht flüssigen Schlacke verbindet und oben auf dem Metall absetzt. Soll es rein zu pharmac. medic. Zwecken dargestellt werden, so wird nach Wöhler 1 Th. gepulvertes Antimon mit $1\frac{1}{4}$ Th. Salpeter und $\frac{1}{2}$ Th. kohlsaurem Natron vermischt, in einem glühenden Schmelztiegel löffelweise ein-

getragen und einige Zeit geglüht, wobei das Einfallen von Kohlenstückchen sorgfältig vermieden werden muß. Bei diesem Proceß wird das Antimon auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure oxydirt, es bildet sich antimonige Säure, Antimonsäure, welche mit dem Kali antimonigsaures und antimonsaures Kali bildet, und enthielt das Antimon auch Arsenik, so wird gleichzeitig auch arseniksaures gebildet. Wird die geglühte Masse nach dem Erkalten gepulvert und anhaltend mit neuen Antheilen Wasser gekocht, so wird das arseniksaure Kali aufgelöst, das antimonig- und antimonsaure Kali dagegen bleibt zurück, welche nach dem Trocknen mit Kohle oder schwarzem Flufs vermischet und geglüht werden, wodurch sowohl die antimonige als Antimonsäure zu Antimonmetall reducirt werden. Gleichfalls wird es nach meinen Versuchen (vergl. Erdm. J. f. pr. Chem. Jahrg. 1836.) rein und namentlich arsenikfrei und frei von andern Metallen erhalten, wenn 100 Th. gut ausgesüßtes Antimonchlorür-Antimonoxyd (Algarothpulver) mit 80 Th. kohlensaurem Natron und 20 Th. Kohle innigst vermischet und geglüht werden, wobei sich Chlornatrium und Antimonoxyd bildet, welches von der gleichzeitig vorhandenen Kohle zu Antimonmetall reducirt wird, welches sich regulinisch absetzt und dann von der oben aufsitzenden Schlacke zu trennen ist. War das Antimonchlorür-Antimonoxyd bleihaltig, so wird es vorher mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. acid. nitric. und 8 Th. aq. dest.) digerirt, ausgewaschen und wieder getrocknet, und dann auf die angegebene Weise behandelt.

Eigenschaften. Das reine, namentlich das eisenfreie Antimonmetall erscheint silberweiß, stark glänzend, besitzt ein strahlig kleinblättriges Gefüge, ist spröde, läßt sich leicht pulvern, ist leicht schmelzbar, an der Luft in der Weißglühhitze flüchtig und besitzt ein spec. Gew. von 6,7—6,8.

Prüfung. Die gefährlichste Verunreinigung, das Arsenik *), wird auf die einfachste Weise durch den dabei

*) Nach Liebig wird das käufliche, arsenikhaltige Antimon-

entstehenden knoblauchartigen Geruch erkannt, wenn ein kleiner Theil vorsichtig auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt wird. Auf Eisen, Kupfer und Blei wird es geprüft, daß ein Theil des fraglichen Antimonmetalls mit Salpetersäure in der Wärme behandelt wird, wodurch das Antimon oxydirt und in ein weißes in Wasser unlösliches Pulver (salpetersaures Antimonoxyd) verwandelt wird, während die fremden Metalle in der Flüssigkeit gelöst bleiben; erfolgt in einem Theile dieser Flüssigkeit durch Blutlaugensalz ein blauer Niederschlag, so enthielt es Eisen, entsteht aber ein brauner, so enthielt es Kupfer, und erfolgt in einem andern Theile der Flüssigkeit, welche vorher mit etwas aq. dest. verdünnt worden war, durch schwefelsaures Natron ein weißer Niederschlag, so enthielt es Blei.

Anwendung. Dasselbe wird zur Darstellung vieler officinellen Präparate gebraucht; früher verfertigte man daraus Becher (Breachbecher) *) und die immerwährenden Purgirpillen.

Bei gewöhnlicher Temp. in feuchter Luft wird es unscheinbar, angegriffen, und es bildet sich nach und nach ein schwarzgraues Pulver, welches als ein Gemenge von

metall arsenikfrei dargestellt, wenn 16 Th. käufliches Antimonmetall mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trockenem kohlens. Natron gemengt und 1 Stunde lang im Flusse erhalten wird. Nach dem Erkalten wird das Metall von der Schlacke getrennt, gröblich gepulvert und von Neuem mit $1\frac{1}{2}$ Th. trockenem, kohlens. Natron geschmolzen und endlich noch zum dritten Male auf dieselbe Weise behandelt. Auf diese Weise läßt sich ein absolut reines Antimon darstellen. Dieses Verfahren gründet sich auf das Verhalten des Schwefelarseniks zu den alkalischen Oxyden, mit welchen zusammengeschmolzen es sich in arsenigs. und arseniks. Natron und in Schwefelnatrium zerlegt, ferner auf das Verhalten des Schwefeleisens, Schwefelkupfers, mit dem Schwefelnatrium leicht flüssige Verbindungen zu erzeugen.

*) Man liefs nämlich Wein längere Zeit darin stehen, wodurch das Antimon oxydirt und theilweise aufgelöst wird und der Wein brechenerregende Eigenschaften erhält.

Antimonmetall und Antimonoxyd angesehen werden kann. Bis jetzt sind 3 Oxydationsstufen des Antimons bekannt: 1) das Oxyd, 2) die antimonige Säure und 3) die Antimonsäure.

Antimonoxyd (Stibium oxydatum album).

Dasselbe besteht aus 1 M.G. Antimon und $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff ($\text{SbO}^{1\frac{1}{2}} = \text{Sb}^2 \text{O}^3$), kommt in der Natur rein als Antimonblüthe vor, und in Verbindung mit 2 M.G. Schwefelpiefiglanz als Rothspießglanzerz. Das Antimonoxyd wird rein erhalten, entweder indem 4 Th. Algarothpulver (Antimonoxydchlorür) mit einer Lösung von 1 Th. kohlen-saurem Natron in 8—12 Th. aq. dest. in einer Porcellanschale einige Zeit digerirt werden, wodurch das Chlor des Chlorantimons an das Natrium tritt, Kochsalz bildet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während eine dem Chlorür entsprechende Menge Sauerstoff an das Antimon tritt und mit diesem Antimonoxyd bildet, welches durch Filtriren und wiederholtes Aussüßen mit aq. dest. von dem Kochsalz befreit wird; oder man übergießt in einem Kolben 2 Th. grüblich gepulvertes, reines Antimonmetall mit 4 Th. concentrirter Salpetersäure, die vorher mit 16 Th. aq. dest. verdünnt worden war, und erwärmt die Masse unter öfterm Umrühren mit einem Glasstabe so lange, bis Alles in eine weißse pulverige Masse (basisches salpetersaures Antimonoxyd) verwandelt ist, welches anfänglich mit kaltem, später mit heißem und zuletzt mit kohlen-saurem, natronhaltigem Wasser gelinde erhitzt wird, wodurch dem basisch salpetersauren Antimonoxyd die letzten Th. Salpetersäure entzogen werden, und endlich, um das salpetersaure Natron zu entfernen, muß es so lange mit Wasser ausgesüßt werden, bis sich ein kleiner Th. des Aussüßwassers auf einer Uhrschale, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen läßt*).

*) Wird das Schwefelantimon in einer unglasurten irdenen Schale so lange erhitzt (geröstet), bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt, so erhält man ein graulichweißes Pulver, die

Dieses getrocknete Pulver wird von den Herausgebern der Ph. Bor. *Stibium oxydatum griseum* (graues Spießglanzoxyd) genannt.

Eigenschaften. Das Antimonoxyd bildet ein geschmackloses, graulichweißes, beim Erhitzen gelbwerdendes Pulver, wirkt brechenenerregend, schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer grauweißen, strahlig krystallinischen, seidenglänzenden Masse; bei noch höherer Temperatur in verschlossenen Gefäßen ist es sublimirbar, an der Luft dagegen wird es höher oxydirt und in antimonige Säure verwandelt.

Prüfung. Es muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, sich vor dem Löthrohre auf der Kohle in der innern Flamme, ohne einen Knoblauchgeruch zu verbreiten, zu einem Metallkorn reduciren lassen, wobei sich nur ein rein weißer Beschlag auf der Kohle zeigen darf, übrigens muß es sich leicht in verdünnter Salzsäure lösen lassen.

Das Antimonoxyd ist amphoterer Natur, d. h. es ver-

Cinis antimonii (Spießglanzasche), *Calx antimonii*, welches als ein Gemenge von antimoniger Säure und Antimonoxyd angesehen werden kann; vermischt man dieses mit $\frac{1}{20}$ fein zerriebenem Schwefelantimon, schmilzt es und gießt die Masse auf ein kaltes Blech, so erhält man eine durchsichtige hyacinthrothe Masse, das *Spießglangzglas* (*Vitrum antimonii*), welches als eine Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon anzusehen ist und früher zur Bereitung des Brechweinsteins benutzt wurde. Werden endlich gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter innigst vermengt und löffelweise in einen glühenden Schmelztiegel getragen (verpufft), so erhält man die *Spießglangzleber* (*Hepar antimonii*), welche als ein Gemenge von schwelsaurem Kali, Antimonoxydkali, Antimonoxydschwefelantimon und schwefelantimonigsaurem Schwefelkalium anzusehen ist, welches bei wiederholtem Behandeln mit heißem Wasser und nach dem Trocknen ein braunes Pulver zurückläßt, welches früher *Crocus metallorum* (*Stibium oxydatum fuscum*) genannt wurde, und aus Schwefelantimon, Antimonoxyd und Antimonoxydkali besteht; beim Digeriren mit Weinsteinsäure wird das Antimonoxyd aufgelöst, und darauf gründete sich die frühere Anwendung des *Crocus metallorum* zur Bereitung des Brechweinsteins.

hält sich zu manchen Körpern wie z. B. gegen das Kali wie eine Säure, und gegen die Säuren wie eine Basis. Diese Antimonoxydsalze zeichnen sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus: sie werden wie die Wismuth-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze durch viel Wasser zum Theil in saure lösliche und basische unlösliche zersetzt, sind meistens farblos oder schwach gelblich gefärbt und wirken brechenenerregend. In ihren Lösungen erzeugen Schwefelwasserstoffgas einen orangegelben, in Schwefelwasserstoffammoniak mit gelber Farbe auflöselichen Niederschlag, Galläpfeltinktur erzeugt einen gelblichweißen in Weinsteinsäure völlig auflöselichen Niederschlag; Zink, Eisen und Kadmium fällen das Antimon metallisch. Das einzige officinelle Antimonoxydsalz ist der

Brechweinstein (Tartarus emeticus s. stibiatus),

ein Doppelsalz, bestehend aus gleichen M.G. weinsteinsaurem Kali, weinsteinsaurem Antimonoxyd und 2 M.G. Wasser. Dasselbe wird am Zweckmäsigsten nach *Duflors* durch zweitägiges Digeriren von $3\frac{1}{2}$ Th. Antimonoxyd und 4 Th. gepulvertem Weinstein mit der 4fachen Menge aq. dest. in einer Porcellanschale in märsiger Wärme und unter öfterm Umrühren, nachheriges Verdünnen mit so viel Wasser, daß letzteres das 15fache des Salzes betrage, Stehenlassen, Filtriren und Abdampfen bis zur Krystallisation dargestellt.

Eigenschaften. Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen (deren Kernform ein rhombisches Octaeder ist), die an warmer Luft zum Theil ihr Krystallwasser verlieren, wodurch sie mürbe werden und ein porcellanartiges Aussehen erhalten, ohne jedoch zu einem Pulver zu zerfallen. Bisweilen erscheint er von Eisenoxyd gelb gefärbt. Er löst sich in 2 Th. heißem und 15 Th. kaltem Wasser, die Lösung röthet Lakmuspapier, schmeckt schwach süßlich, hintennach ekelhaft metallisch. Mineralsäuren bewirken Niederschläge von basischen Antimonoxydsalzen; dasselbe bewirken gerbestoffhaltige Mittel, deswegen wurde auch von *Sauveter*

die China als Gegenmittel bei Brechweinsteinvergiftungen empfohlen, indefs soll nach Toulmouche (Gaz. méd. de Paris 1838. No. 19.) die China die brechenerregenden Eigenschaften des Tart. emet. nicht ganz aufheben; vollständiger soll dieses durch gallussaure, gerbestoffhaltige Vegetabilien geschehen, und daher würde dem Chinaabsude ein Infusum aquosum gallorum vorzuziehen seyn. Schwefelwasserstoffwasser, sowie die Schwefellebern zersetzen denselben unter Ausscheidung von Kermes mineralis.

Prüfung. Derselbe muß die angegebenen Eigenschaften besitzen und sich in der angegebenen Menge aq. auflösen lassen; bleibt hier ein unlöslicher Rückstand, so enthält er weinsteinsäuren Kalk; scheiden sich beim Vermischen der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser rothe Flocken aus, so enthält er freien Weinstein, erfolgt auf Zusatz in einem andern mit Essigsäure angesäuerten Th. der Lösung durch Blutlaugensalz ein blauer Niederschlag, so enthält er Eisen, und wird er mit etwas kohlen-saurem Natron vermischt, auf der Kohle vor dem Löthrohre in der innern Flamme erhitzt, so darf sich kein Knoblauchgeruch wahrnehmen lassen, sonst enthält er Arsenik *).

Anwendung. Der Brechweinstein wird nur als Medicament innerlich und äußerlich angewandt, wobei auf sein Verhalten gegen die oben genannten Körper Rücksicht genommen werden muß. Der Vinum stibiatum (aq. benedicta Rolandi, Vinum ant. Huxh.) ist eine Lösung von 24 Gran Brechweinstein in 12 \bar{z} Malaggawein. Die Autenrieth'sche Salbe enthält auf 4 Th. Axungia porc. 1 Th. Tart. emet.

*) Findet dieses statt, so wird er in 3 Th. kochendem Wasser aufgelöst und die Masse bis zum Erkalten gerührt; hierbei scheidet sich der Brechweinstein als ein krystallinisches Pulver aus, welches wiederholt mit kaltem aq. dest. ausgesüßt wird, während der Arsenikweinstein als löslicher Körper in der Mutterlange aufgelöst bleibt.

Antimonige Säure und Antimonsäure.

Synonyme. Antimonium diaphoreticum, Stibium oxydatum album (weißes Spießglanzoxyd).

Die antimonige Säure besteht aus 1 M.G. Antimon und 2 M.G. Sauerstoff (SbO^2), und bildet sich, entweder wenn das Antimonoxyd unter Zutritt der Luft erhitzt wird, oder durch Glühen der Antimonsäure. Im ersten Falle nimmt das Antimonoxyd ($\text{SbO}^{1\frac{1}{2}}$) noch $\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff auf, im letztern dagegen entweicht $\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff der Antimonsäure ($\text{SbO}^{2\frac{1}{2}}$), wodurch sie in antimonige Säure verwandelt wird. Sie erscheint als ein weißes, in Wasser unlösliches, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver.

Die Antimonsäure dagegen besteht aus 1 M.G. Antimon und $2\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff ($\text{SbO}^{2\frac{1}{2}} = \text{Sb}^2 \text{O}^5$), und entsteht entweder durch Zersetzen des Antimonsuperchlorids mittelst Wasser (hier entsteht Salzsäure und Antimonsäurehydrat, ein zartes, weißes, geschmackloses, etwas in Wasser lösliches, lakmusröthendes Pulver, welches früher unter dem Namen *Materia perlata* [Perlmaterie] oder *Bezoarticum minerale officinell* war), oder man erhält die Antimonsäure auch durch Erhitzen des salpetersauren Antimonoxyds, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen.

Die bereits betrachteten Säuren bilden gemeinschaftlich das *Antimonium diaphoreticum*, welches schon *Basilius Valentinus* kannte, und in der neueren Ph. Bor. unter dem Namen *Stibium oxydatum album* aufgenommen worden ist, die zur Bereitung folgendes Verfahren vorschreibt: 1 Th. gepulvertes käufliches Antimonmetall wird mit $2\frac{1}{4}$ Th. Nitr. dep. innigst vermengt, dieses nach und nach mit Vorsicht in einen glühenden Schmelztiegel getragen, und nach dem Eintragen noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang geglüht. Hierbei wird das Antimon auf Kosten der Salpetersäure oxydirt; es entsteht antimonige und Antimonsäure, welche sich mit dem Kali des zersetzten Salpeters verbinden. Diese Masse wird hierauf mit einem

blanken eisernen Löffel herausgenommen, noch heifs in aq. dest. gebracht und mit so viel Schwefelsäure vermischt, bis diese etwas vorherrscht; hierauf wird der sich auscheidende Körper von der überstehenden, salzigsäuerlichen Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben. Durch diese Behandlung der geglühten antimonigsauren und antimonsauren kalihaltigen Masse mit Wasser wird dieselbe in ein basisches lösliches und saures unlösliches Salz zerlegt; wird endlich hierzu noch Schwefelsäure gesetzt, so wird auch das basische aufgelöst und als saures Salz gefällt, und man erhält nach dem Aussüßen und Trocknen ein geruch- und geschmackloses, weisses, in Wasser unlösliches, in Weinstein und concentrirter Salzsäure auflösliches, weisses Pulver, welches nach Fr. Döbereiner's Untersuchung aus saurem antimonigsaurem und saurem antimonsaurem Kali besteht. Das ehemals unter dem Namen *Antimonium diaphoreticum non ablutum* als Medicament angewandte Präparat wurde durch Verpuffen eines innigen Gemenges von 5 Th. Salpeter, 2 Th. Schwefelantimon und $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen erhalten. Wird dieses noch heifs in destillirtes Wasser gebracht, wiederholt mit heissem Wasser ausgesüßt und getrocknet, so erhält man das *Antimonium diaphoreticum ablutum*. Durch Abdampfen des Aussüßwassers erhält man eine aus schwefel-, salpetrigneutralem, antimonig- und antimonsaurem Kali bestehende Salzmasse (*Nitrum antimoniatum*).

Prüfung. Das Stibium oxydatum album muß gut ausgesüßt seyn, mit kohlen-saurem Natron gemischt auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt keinen Arsenikgeruch verbreiten und sich in Essigsäure ohne Aufbrausen auflösen lassen; in dieser Lösung darf dann weder Oxalsäure einen weissen, noch Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag erzeugen.

Mit dem Chlor bildet das Antimon 3 den Oxyden entsprechende Chloride, von welchen nur die dem Oxyd

($\text{SbO}^{\frac{1}{2}} = \text{Sb}^2 \text{O}^3$) entsprechende Verbindung von 1 M.G. Antimon und $1\frac{1}{2}$ M.G. Chlor officinell ist.

Antimonchlorür.

Das von Basilius Valentinus entdeckte, und von J. Davy analysirte Spießglanzöl (*Oleum antimonii*), Spießglanzbutter (*Butyrum antimonii*) wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von 4 Th. Schwefelantimon und 10 Th. Quecksilberchlorid in einer Retorte mit breitem Hals versehen, an welche eine trockne Vorlage gefügt, der Destillation unterworfen wird. Bei diesem Prozesse tritt der Schwefel des Schwefelantimons an das Quecksilber, bildet mit diesem Schwefelquecksilber, welches bei einer höhern Temp. in Zinnober verwandelt wird (*Cinnabaris antimonii*), während das Antimon eine dem Schwefel proportionale Menge Chlor aufnimmt, welches dampfförmig übergeht und sich theils in dem Retortenhalse, theils in der Vorlage verdichtet, und eine butterartige (daher der Name *Butyrum antimonii*), krystallinische, sehr ätzende, beim Erwärmen ölähnliche Masse darstellt, die durch Anziehen von Wasser bald milchig, durch einen Zusatz von Salzsäure aber wieder hell und klar wird. In diesem Zustande wird jedoch das Antimonchlorür nicht angewandt, sondern vielmehr in seinem in concentrirter Salzsäure aufgelösten Zustande als *Liquor stibii muriatici*, welcher am Zweckmäsigsten nach Döbereiner durch Digeriren und Kochen von 1 Th. gepulvertem Schwefelantimon und 4 Th. concentrirter Salzsäure in einem geräumigen Ballon dargestellt wird. Das Kochen ist am Besten im Freien zu unternehmen, da hierbei gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas gebildet wird. Ist die Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{3}$ verdampft, so wird die gelbliche Flüssigkeit abgossen und in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt.

Prüfung. Nach der Ph. Bor. muß der *Liquor stib. muriat.* ein spec. Gew. von 1,345 bis 1,255 zeigen, auf Zusatz von Wasser einen reichlichen, weißen, krystal-

linischen Niederschlag geben *), und wird die von dem weissen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Ätzammoniak vermischt, so darf kein dunkelgrauer an der Luft braun werdender Niederschlag entstehen, sonst enthielt der Liquor Eisen.

Auch mit dem Schwefel geht das Antimon 3 den Oxyden entsprechende Verbindungen ein.

Schwefelspießglanz (Antimonium sulphuratum).

Die als Grauspießglanzerz im Mineralreiche vorkommende, sehr verbreitete, schon den Griechen bekannt gewesene Schwefelverbindung besteht aus 1 M.G. Antimon und $1\frac{1}{2}$ M.G. Schwefel = $SbS^{1\frac{1}{2}}$ = $Sb^2 S^3$, kommt im Handel unter den Namen Antimonium crudum, Stibium sulphuratum nigrum vor, und wird aus dem natürlich vorkommenden Schwefelantimon dem Grauspießglanzerze durch Ausschmelzen von seiner Gangart befreit. Dieses enthält jedoch außer Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei noch Schwefelarsenik, und kann deshalb zum medicinischen Gebrauch nicht angewandt, sondern muß aus seinen Bestandtheilen und zwar durch $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen eines innigen Gemenges von 10 Th. gereinigtem Schwefel und 26 Th. gereinigtem Antimonmetall dargestellt, und, um die Masse vor einer Oxydation zu schützen, muß dieselbe mit einer Lage Kochsalz bedeckt werden.

Eigenschaften. Das künstlich dargestellte ist undurchsichtig, spröde, metallglänzend, besitzt eine eisengraue Farbe, bildet eine strahlig krystallinische Masse; das natürliche kommt in geschobenen 4 und 6seitigen

*) Durch Vermischen des Liquor Stibii muriatici mit Wasser wird derselbe zersetzt, es bildet sich Wasser und Antimonoxyd, welches sich mit etwas Antimonchlorür verbindet und sich als ein weißes, krystallinisches Pulver abscheidet, welches nach dem Aussüßen mit aq. dest., Pressen und Trocknen das Algarothpulver, Mercurius vitæ darstellt, während in dem Absüßwasser übersaures Antimonchlorür aufgelöst bleibt. Dasselbe wird wie das Stib. oxyd. gris. zur Bereitung des Brechweinsteins angewandt, sowie auch zur Darstellung eines arsenikfreien Antimons benutzt (vergl. S. 351.).

Säulen oder Nadeln vor und liefert ein schwarzbraunes, das künstliche dagegen ein rothbraunes Pulver. Es besitzt ein spec. Gew. von 4,8, ist geschmacklos und in Wasser fast unlöslich, wird von Salzsäure in der Wärme unter Entwicklung von SH aufgelöst und wird es in seinem feinertheilten Zustande mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali behandelt, die heisse, gelbliche Flüssigkeit filtrirt und zum Erkalten hingestellt, so scheidet sich ein braunrothes Pulver aus, der

Mineralkermes (Kermes mineralis).

Sulphur stibiatum rubeum Ph. Bor., Pulvis Carthusianorum, welches Glauber 1658 zu bereiten lehrte.

Aus den Untersuchungen Liebig's und Brandes geht hervor, das der officinelle Mineralkermes der Pharmacopöen ein Schwefelantimon mit einem zwischen 26—28 % schwankenden Oxydgehalte und etwa 1—2 % Alkali sei, welches durch Auswaschen selbst nicht zu entfernen ist und es kann demnach von einem Verfahren, den officinellen Mineralkermes oxydfrei darzustellen, nicht mehr die Rede seyn. Kohl *), dem wir über die Bereitung des Kermes eine schätzenswerthe Abhandlung verdanken, empfiehlt, um einen möglichst reinen Kermes zu bereiten, folgendes Verfahren: man löse 167,5 Th. reinen Brechweinstein in seinem 60fachen Gew. aq., und leite in die filtrirte Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas, als dadurch noch eine Fällung hervorgebracht wird, erwärme darauf die Mischung, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist, bringe den erhaltenen Niederschlag auf das Filtrum und wasche denselben zu wiederholten Malen mit reinem aq. Das Gewicht des so erhaltenen Schwefelmetalls beträgt 72 Th. Durch gelindes Pressen zwischen Fließpapier entfernt man den größten Theil des aq. aus dem Niederschlage, und bringt ihn von dem Filtrum in eine Flasche, worin er mit 1920 Th. aq. durch starkes

*) Kohl, über die Darstellung des Kermes, s. Arch. d. Pharm. XVII. Bd. Heft 3, S. 257—282.

Schütteln möglichst fein zertheilt wird. Hierauf fügt man 75,5 Th. im 15fachen seines Gewichts aq. gelösten Tart. emet. und zuletzt eben soviel im 8fachen seines Gewichtes aq. gelösten, trocknen, kohlsauren Natrons unter Umschütteln hinzu, und läßt die Mischung unter öfterm Umschütteln 12 Stunden lang stehen. Nach dem Zusatze des kohlsauren Natron schwindet fast ohne Farbenveränderung das Voluminöse des Schwefelantimons sehr bald, und der Kermes scheidet sich von feinpulveriger Beschaffenheit am Boden ab, welcher so lange mit möglichst luftfreien kalten (abgekochtes erkaltetes aq.) ausgesüßt wird, bis sich einige Tropfen, ohne einen Fleck zu hinterlassen, verdampfen lassen.

Eigenschaften. Nach dem Trocknen erscheint dieser dargestellte Kermes in zusammengesinterten Stücken von dunkelbraunrother Farbe und muschlichem Bruch, die sich leicht zu einem zarten, lebhaft rothbräunlichen Pulver zerreiben lassen, ist geschmacklos, giebt unter der Loupe keine glänzenden, krystallinischen Theile zu erkennen, und auf Papier gerieben einen lebhaft rothbräunlichen Strich. Von Ätzkalilauge wird er unter Zurücklassung einer gelben Verbindung, von concentrirter Salzsäure in der Wärme ohne Trübung aufgelöst. Verdünnte Salzsäure entzieht demselben in der Kälte, und verdünnte Weinsteinsäure in der Hitze bedeutende Mengen von Oxyd und Spuren von Alkali.

Prüfung. Das schwarze Schwefelantimon muß gerieben ein rothes Pulver geben, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure sich vollständig auflösen lassen; scheidet sich beim Erkalten ein weißes Salz aus, so war das Schwefelantimon mit Bleiglanz vermischt. Auf Arsenik wird es wie das Antimonmetall (S. 552) geprüft, weshalb das Schwefelantimon zunächst vom Schwefel befreit werden muß. Der Kermes mineralis muß die oben angegebenen Eigenschaften besitzen. Auf einen Gehalt von Arsenik wird er wie das schwarze Schwefelantimon geprüft.

Anwendung. Das Stibium sulphuratum nigrum, so wie der Kermes werden innerlich angewandt, letzterer

wirkt jedoch energischer, wahrscheinlich wegen seiner feinen Zertheilung und seines Antimonoxydgehaltes.

Goldschwefel (Sulphur auratum antimonii).

Dieses schon im 15. Jahrhundert von **Basilius Valentinus** erwähnte Präparat, auch **Sulphur stibiatum aurantiacum** genannt, besteht aus 1 M.G. Antimon und $2\frac{1}{2}$ M.G. Schwefel = $SbS^{2\frac{1}{2}}$ = $Sb^2 S^5$. Dasselbe wird arsenikfrei aus dem **Schlippe'schen Goldschwefelsalz**, dem krystallisirten Schwefelantimon-Natrium, welches nach den neusten Untersuchungen von **Winckler** (vergl. dessen Jahrb. f. pr. Pharmacie, 1,153.) in 100 Th. aus 42,50 Goldschwefel, 23,87 Schwefelnatrium und 33,63 Krystallwasser besteht, dargestellt. Zu diesem Zweck wird in concentrirter Ätznatronlauge unter Erhitzen so lange fein pulverisirtes Schwefelantimon aufgelöst, bis die Lauge mit diesem vollkommen gesättigt ist; hierauf werden der Flüssigkeit auf 30 Th. gelöstes Schwefelantimon 16 Th. Schwefel zugefügt, noch heiß filtrirt und zum Erkalten hingestellt, woraus sich beim Erkalten das Schwefelantimon-Schwefelnatrium, namentlich wenn ein Überschuss von Schwefel vermieden wurde, in farblos durchsichtigen Tetraedern, zum Theil in schief auf einander gruppirten, rhomboidalen Tafeln ausscheidet. Wird die Mutterlauge durch Verdampfen concentrirt, so krystallisirt noch ein Theil heraus, die letzte Mutterlauge jedoch, welche das Schwefelarsenik aufgelöst enthält, muß als unbrauchbar weggegossen werden. Dasselbe Salz kann nach **Schlippe** auch auf trockenem Wege durch Glühen eines Gemenges von 8 Th. zerfallenem, schwefelsaurem Natron, 4 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Kohle in einem verschlossenen Tiegel, Auflösen in aq., Filtriren und Krystallisiren dargestellt werden. Bei dem ersten und zweiten Verfahren entsteht ein electropositives Schwefelmetall, das Schwefelnatrium, und ein electronegatives, das Drittehalb-Schwefelantimon, welches die Stelle einer Säure übernimmt, und in beiden Fällen entsteht ein Schwefelsalz, das Schwefelantimon-Schwefelnatrium, welches beim Erkalten der Flüssigkeit aus-

krystallisirt, während das Schwefelarsenik in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Wird nun 1 Th. dieses Salzes in 12 Th. aq. aufgelöst und zu der Lösung verdünnte Schwefelsäure (auf 1 Th. concentr. Schwefelsäure 8 Th. aq.) nach und nach unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe gesetzt, und zwar so lange, als noch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (das Gas gehört zu den nicht einathembaren, daher ist die Operation am Besten im Freien vorzunehmen) stattfindet, so wird das Schwefelsalz zersetzt, indem sich das Natrium des Schwefelnatrium auf Kosten des Wassers oxydirt; es entsteht Natriumoxyd (Natron), welches mit der Schwefelsäure schwefelsaures Natron bildet, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während der andere Bestandtheil des Schwefelnatriums, der Schwefel, an den Wasserstoff des aq. tritt und als Schwefelwasserstoffgas entweicht, wogegen sich das Drittehalb-Schwefelantimon ausscheidet, welches auf einem Seihetuche mit kaltem, abgekochtem Wasser so lange ausgesüßt werden muß, bis das Absüßwasser durch Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet, bis also alles gebildete schwefelsaure Natron entfernt ist. Der Niederschlag wird hierauf bei gelinder Wärme getrocknet, in einem Porcellanmörser zerrieben und in einem Glase aufbewahrt. Nur diese Methode liefert ein arsenikfreies und stets ein von gleicher Qualität beschaffenes Präparat.

Eigenschaften. Der Goldschwefel bildet ein pomeranzenfarbenes (sieht er heller aus, so ist dieß eine fehlerhafte Beschaffenheit, und in diesem Falle enthält er mehr Schwefel), geschmack- und geruchloses, in Wasser unlösliches, lockeres, leichtes Pulver, welches von den reinen Alkalien, als Ammoniak *), Kali, Natron, vollständig von Salzsäure mit Zurücklassung von Schwefel gelöst

*) Der Kermes dagegen wird nach Vogel und Geiger (Brandes Archiv 33, Bd. 2. H.) von dem Ätzammoniak nur sehr wenig aufgelöst. Auf dieses verschiedene Verhalten läßt sich daher auch ein chemisches Unterscheidungsmittel gründen, wodurch sich der Kermes mineralis von dem Sulph. aur. ant. unterscheiden läßt.

wird, und wird er in einem Glaskölbchen erhitzt, so verflüchtigt sich Schwefel, und der Rückstand erscheint schwarz von Anderthalb-Schwefelantimon.

Prüfung. Er muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen, mit Wasser digerirt beim Filtriren eine Flüssigkeit geben, die durch Chlorbaryum nicht getrübt werden darf; findet dieses statt, so war er nicht gehörig ausgesüßt worden. Ferner muß er sich in 50 Th. Ätzammoniak vollständig lösen lassen; bleibt hier ein gelblichweißes Pulver, so enthielt er zu viel Schwefel. Auf Arsenik wird er wie das schwarze Schwefelantimon und der Kermes geprüft. Enthält er Antimonoxyd, so erhält man bei dem Digeriren mit Weinsteinssäure eine Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelwasserstoffwasser ein braunrother Niederschlag von Kermes entsteht.

Anwendung. Wird wie der Kermes und der Stib. sulphurat. nigr. innerlich angewandt, wobei wie bei dem Kermes alle säurehaltigen Mittel sorgfältig vermieden werden müssen.

Werden nach Duflos 2 Th. Schwefelcalcium mit $\frac{1}{2}$ Th. Kermes in einem Porcellanmörser so lange gerieben, bis sich keine braunen Punkte mehr erkennen lassen, so erhält man ein weißgelbliches Pulver, die Calcaria sulphurata stibiata (kalkerdige Spießglanzleber), welche als eine chemische Verbindung von gleichen M.G. Schwefelcalcium und Drittehalb-Schwefelantimon angesehen werden kann.

Löst man ferner nach der Ph. Bor. 1 $\frac{3}{4}$ Sulph. aur. ant. in einer hinreichenden Menge Ätzkalilauge auf, verdünnt mit einer doppelten Menge aq. dest., setzt 6 $\frac{3}{4}$ geschabte Sap. medic. hinzu, verdampft bis zur Pillenconsistenz, und setzt, wenn die Masse noch roth erscheint, noch soviel ätzende Kalilauge hinzu, bis die Masse eine weißlich aschgraue Farbe annimmt, so erhält man die Sapo stibiatus (Spießglanzseife); die Auflösung der Sapo stibiatus in wäsrigem Weingeist bildet den Liquor sap. stib. s. Tinctura Antimonii Jacobi.

Beide Präparate müssen in gut verschlossenen Gläsern

aufbewahrt, und beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung von Goldschwefel zersetzt werden.

13) Arsenik (Arsenicum).

Chemisches Zeichen As = 37,67.

Das unter den Namen Giftmetall, Scherbenkobalt, Fliegengift, Cobaltum crystallisatum vorkommende Metall ist schon in den frühesten Zeiten bekannt gewesen. Von Aristoteles wird schon seine Verbindung unter dem Namen *σανδαράχη* (Sandarach) erwähnt, Dioscorides bediente sich schon des Namens *Ἀρσενικόν* und obwohl schon Albert von Bollstaedt die Reduction der arsenigen Säure ausgeführt zu haben scheint, so wurde das Arsenik doch erst rein im Jahre 1733 von Brandt dargestellt. Das Arsenik gehört ebenfalls zu den verbreitetsten Metallen. Es findet sich nicht allein rein, sondern häufig mit andern Metallen, mit Schwefel als Aurum pigmentum, Realgar, oxydirt als Arsenikblüthe u. s. w.

Gewinnung und Eigenschaften. Dasselbe wird meistens im Großen durch Sublimation aus dem Arsenikkies dargestellt, oder im Kleinen, indem man arsenige Säure mit Kohle innigst vermennt und das Gemenge in einer gläsernen Retorte so lange erhitzt, bis sich nichts mehr sublimirt. Durch die Kohle wird der arsenigen Säure der Sauerstoff entzogen, das Arsenik tritt dampfförmig auf, verdichtet sich an dem kältern Theil des Retortenhalses und bildet eine stahlgraue, krystallische Kruste von blättrigem Gefüge. In verschlossenen Gefäßen bei 180° erhitzt sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen, ist spröde, verbreitet bei dem Verflüchtigen einen eigenthümlichen Knoblauchgeruch, besitzt ein spec. Gew. von 5,959, ist Nichtleiter der Electricität und hat viele Eigenschaften mit dem Phosphor gemein.

An der Luft verliert das Arsenik nach und nach seinen Metallglanz, wird schwarz und zerfällt zu einem Pulver, welches mit destillirtem Wasser digerirt arsenige Säure auflöst und metallisches Arsenik zurückläßt; darauf grün-

det sich seine Anwendung als Fliegengift. Wird das Arsenik unter Zutritt der Luft erhitzt, so nimmt 1 M.G. Arsenik $1\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff auf und bildet die

arsenige Säure (Acidum arsenicosum),

Chemische Formel $\text{AsO}_2^{\frac{1}{2}}$ ($\text{As}^{\cdot} \text{O}^3$).

welche schon seit dem 11. Jahrhundert bekannt ist und im Handel unten den Namen Giftmehl, Hüttenrauch, weißer Arsenik (Arsenicum album) vorkommt. Dieselbe wird entweder im Großen durch Erhitzen des Arsenikkieses in eignen Öfen, die mit langen Rauchfängen (Giftfängen) versehen sind, oder als Nebenproduct in den Blaufarbenwerken beim Rösten kobalthaltiger Erze gewonnen. In beiden Fällen verflüchtigt sich das Arsenik, oxydirt sich auf Kosten des atmosph. Sauerstoffs, bildet arsenige Säure, welche sich in Form eines feinen, weißen Pulvers (Giftmehl) in den Giftfängen ansetzt.

Eigenschaften. Die arsenige Säure bildet im frisch geschmolzenen Zustande eine spröde, völlig durchsichtige, glasartige Masse von muscheligem Bruch, welche nach und nach undurchsichtig, porcellanartig wird, und wird sie der Sublimation unterworfen, oder läßt man eine concentrirte Lösung erkalten, so erhält man sie in Octaedern krystallisirt. Sie löst sich schwierig in Wasser, und zwar soll sich die porcellanartige Säure leichter, als die durchsichtige auflösen lassen; 1 Th. erfordert 66,6 Th. Wasser von 10° und $12\frac{3}{4}$ von 100° ; die Auflösung röthet Lakmuspapier schwach. Leichter erfolgt die Lösung auf Zusatz von Salzsäure oder einem Alkali. Sie schmeckt schwach süßlich, auf der Kohle vor dem Löthrohre wird sie rucucirt, das metallische Arsenik verflüchtigt sich, wird von Neuem zu $\text{AsO}_2^{\frac{1}{2}}$ oxydirt, wobei ein knoblauchsartiger Geruch verbreitet wird. Thierische Substanzen werden durch Arsenik nach und nach fest, lederartig und gleichsam in eine fettartige, wallrathähnliche Masse verwandelt, und so längere Zeit vor der Fäulniß geschützt. Sie gehört zu den fürchterlichsten Giften, und wirkt nicht sowohl auf das Leben der Men-

schen und Thiere, sondern auch auf das der Vegetabilien vernichtend (vergl. Jäger, Diss. de effectibus arsenici in varios organismos. Tubingiae 1808.); ferner gehört sie zu denjenigen Giften, welche am meisten zu verbrecherischen Absichten des Giftmordes angewandt werden, und es ist deshalb die Kenntniss derjenigen Mittel *),

*) Die arsenige Säure wird durch folgende Reagentien erkannt:

1) Schwefelwasserstoffwasser verursacht in den Lösungen eine gelbe Färbung, setzt man hierzu einige Tropfen Salzsäure, so erfolgt augenblicklich ein gelber Niederschlag von Schwefelarsenik, der in Ätznatrium aufgelöst wird, wodurch sich das Schwefelarsenik von dem Schwefelcadmium unterscheidet.

2) Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, sowie die löslichen Kupfersalze erzeugen gelbgrünliche, in freien Säuren und Alkalien lösliche Niederschläge (arsenigsäures Kupferoxyd).

3) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen flockigen gelblichweißen Niederschlag (arsenigsäures Silberoxyd), ist aber die Säure an ein Alkali, z. B. an Natron, Kali oder Ammoniak gebunden, dann erfolgt ein eigelber, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag, ein Verhalten, wodurch sich der Niederschlag von dem unterscheidet, der in den phosphorsauren Salzen durch salpeters. Silberoxyd entsteht, welcher in Essigsäure schwer löslich ist.

4) Kalkwasser erzeugt einen weißen (arsenigsaurer Kalk), in freien Säuren, Ätznatrium und Ammoniaksalzen löslichen Niederschlag.

5) Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt besonders in den Lösungen der arsenigsäuren Alkalien einen gelblichweißen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag, salpetersaures Quecksilberoxydul dagegen einen weißen, in Essigsäure, Salpetersäure, kohlens. Ammoniak und Salmiak löslichen Niederschlag.

6) Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in dem arsenigsäuren Ammoniak einen strohgelben, schwefelsaures Eisenoxydul einen orangefarbenen Niederschlag. Beide Niederschläge sind in Essigsäure unauflöslich.

7) Die blaue Jodstärke wird durch arsenige Säure, ebenso auch die violette Lösung des Chamaeleon minerale gelb gefärbt. Beide Reagentien sind indessen unsicher.

wodurch die arsenige Säure nachgewiesen werden kann, nicht sowohl für den pharmaceutischen Chemiker, son-

8) Wird arsenige Säure in Substanz zwischen 2 Kupferplatten erhitzt, so entsteht auf den erhitzten Stellen ein weißer Fleck (Arsenikkupfer). Dieses Verfahren eignet sich nur darn, wenn man mit bedeutenden Quantitäten Arsenik experimentirt.

9) Durch den Galvanismus. Dieser Zweck wird schon erreicht, wenn die Lösung der arsenigen Säure in eine Uhrschale gegossen, mit 1 Tropfen Salzsäure angesäuert und in die Flüssigkeit ein Streifen gewöhnliches Gold- und Silberpapier hineingebracht wird; in diesem Falle scheidet sich augenblicklich das Arsenik in schwarzgrauen Flocken metallisch ab, die auf der Kohle den eigenthümlichen Knoblauchgeruch verbreiten.

Um noch höchst geringe Mengen von Arsenik nachzuweisen, eignet sich besonders das Marsh'sche Verfahren; zu diesem Zweck wird die fragliche, auf Arsenik zu prüfende Substanz in ein kleines Digerirkölbchen gebracht, mit verdünnter, reiner Schwefel- oder Salzsäure übergossen, es werden reine arsenikfreie Zinkstücken hinzugesetzt, das Kölbchen wird mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen man ein 8 bis 10 Zoll lange, $\frac{1}{2}$ bis 1 Linien weite, am äußern Ende in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre bringt. Durch dieses Verfahren wird die arsenige Säure oder Arsensäure reducirt, sie geht dann mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung (Arsenikwasserstoffgas) ein, welches schon durch den eigenthümlichen Knoblauchgeruch erkannt werden kann. (Das Arsenikwasserstoffgas ist höchst giftig, schon einige Gasblasen können tödtlich wirken und es ist deshalb bei diesem Versuche, sowie überhaupt bei denjenigen Processen, wo Arsenikwasserstoffgas gebildet wird, wie namentlich bei der Behandlung der Arsenikmetalle mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, die größte Vorsicht nöthig.) Wird, nachdem die Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas begonnen hat, die fein ausgezogene Glasröhre an einer Stelle mit Hülfe der Löthrohrflamme (eine Weingeistflamme ist hierzu anzuwenden) erhitzt, so entsteht über dem erhitzten Theile ein Anflug von metallischem Arsenik, und wird das Wasserstoffgas angezündet, so wird die Gegenwart des Arsens erkannt 1) durch die blaue Färbung der Flamme, 2) durch den grauen metallischen Anflug von Arsenik, oder durch den weißen von arseniger Säure, wenn über die Flamme eine Glasplatte gehalten wird. Da jedoch das Antimonwasserstoffgas denselben grauen, metallischen Anflug er-

dern auch für den Arzt von größter Wichtigkeit. Die geeignetsten Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen sind nach

zeugt, so kann dieser auch für Arsenik gehalten werden. Um daher diesen möglichen Täuschungen zu begegnen, und namentlich bei gerichtlichen Untersuchungen nicht zu Fehlschlüssen geleitet zu werden, wird nach Marsh (Lond. and Edinb. phil. Mag. 1839.) eine ungefähr 5—6 Zoll lange Glasröhre von $\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser, innerhalb mit etwas aq. dest. befeuchtet und vertical über die Spitze des brennenden Gastromea gehalten, wodurch das Arsenikmetall zu arseniger Säure oxydirt wird, welche sich in dem Wasser auflöst; wird dann ein kleiner Tropfen salpetersaures Silberoxydammoniak innerhalb der Röhre in die Auflösung von arseniger Säure gebracht, so entsteht auf der Stelle ein Fleck von citrongelber Farbe, während das Antimon unter gleichen Bedingungen, als unlöslich, keine Veränderung hervorbringt.

Ist die arsenige Säure aber mit org. Substanzen vermischt, so wird das Verhalten der von 1—9 angezeigten Reagentien modificirt, und es ist daher, wenn z. B. das Arsenik in Speisensäften nachgewiesen werden soll, folgender Gang einzuschlagen: Man suche zunächst das Arsenik in Substanz aufzufinden, zeigen sich also weiße Körner, so werden einige auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt; war es Arsenik, so wird die Gegenwart durch den Knoblauchgeruch erkannt; läßt sich dagegen das Arsenik nicht in Substanz nachweisen, so werden die Eingeweide zerschnitten und mit verdünnter Salzsäure gekocht; dadurch wird die arsenige Säure aufgelöst und man erhält nach Wackenroder eine leicht kolirbare gefärbte Flüssigkeit, die durch Hineinleiten von Chlorgas entfärbt wird; hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt, erwärmt und Schwefelwasserstoffgas so lange hineingeleitet, bis die Flüssigkeit stark damit imprägnirt ist; dann wird das Glas bedeckt und 12—16 Stunden der Ruhe überlassen, woraus sich nun das Schwefelarsenik abscheidet. Oder die Eingeweide werden mit verdünnter Ätzkalilauge gekocht (dadurch wird die arsenige Säure aufgelöst), hierauf wird so viel Salpetersäure hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt, wodurch die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt wird, und nachdem die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen unterhalten wurde, wird dieselbe filtrirt, noch heiß mit kohlen-saurem Kali neutralisirt und mit einer hinreichenden Menge Kalkwasser vermischt, der entstandene weiße Niederschlag (arseniksaurer Kalk) abfiltrirt, aus-

Bunsen und Berthold frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (S. 478), und, wenn die Arsenikvergiftung mit einem arsenigsauren Salze stattfand, nach Duflos (S. 478) *Liquor ferri acetici*. Durch Behandlung der arsenigen Säure mit Königswasser nimmt die arsenige Säure noch 1 M.G. Sauerstoff auf, und man erhält beim Verdampfen und Glühen eine sehr ätzende, saure, weiße, durchsichtige, leicht zerfließliche und in Wasser lösliche Masse, die Arseniksäure, eine Verbindung von 1 M.G. Arsenik und $2\frac{1}{2}$ M.G. Sauerstoff = $\text{AsO}^2\frac{1}{2}$ = As^2O^5 , in deren Lösungen Schwefelwasserstoffwasser, besonders wenn sie schwach angesäuert sind, einen hellgelben, in Ätzammoniak löslichen, salpetersaures Silberoxyd einen braunen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen, Baryt-

gesüßt und getrocknet. Indefs bei einer geschehenen Arsenikvergiftung kann nur allein die Reductionsprobe entscheiden, zu welchem Zwecke der gelbe Niederschlag von Schwefelarsenik, und der weiße von arseniksaurem Kalk angewandt werden. Letzterer, der arseniksaure Kalk, wird mit Kohle vermischt, in eine dünne Glasröhre gegeben und, um die Feuchtigkeit zu vertreiben, zunächst gelinde erhitzt, dann wird die Glasröhre über der Weingeistflamme ausgezogen und die Masse geglüht. Auf diese Weise wird die Arseniksäure reducirt, das Arsenik verflüchtigt sich und setzt sich als Metallring an dem kältern Theile der Röhre ab. Der gelbe Niederschlag, das Schwefelarsenik, dagegen wird mit kohlensaurem Natron vermischt, in eine Glasröhre gegeben, welche mittelst eines durchbohrten Korkes mit einem Wasserstoffgasapparate in Verbindung gebracht wird, und dessen anderes Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist; wird der Inhalt der Röhre dann erhitzt, so tritt auch hier das Arsenik dampfförmig auf, verdichtet sich an dem kältern Theile der Röhre und bildet wie im ersten Falle einen Metallring. Über die gerichtlich-chemische Untersuchung, namentlich wenn das Gift schon absorbirt ist s. *Ann. d'hyg. publ.* 1839. Avr. p. 421—465, oder dessen Auszug im *ph. Centralbl.* Jahrg. 1839. S. 598—601, dessen Fortsetzung *ph. Centralbl.* Jahrg. 1839. S. 415—819. *Malle's, Methode*, kleine Mengen von Arsenik aufzufinden, *l'Experiance* 1839. No. 81, oder dessen Ausz. *ph. Centralbl.* Jahrg. 1839. S. 101. *Simons Verfahren*, das Arsenik aufzufinden. *Dessen und Sobernheim's Handb. der practischen Toxicologie.* Berlin 1838.

und Kalkwasser einen weissen und schwefelsaures Kupferoxyd einen blafsbläulichen Niederschlag erzeugen. Sie wirkt wegen ihrer leichtern Löslichkeit auch weit energischer und schneller.

Sowohl die arsenige, als auch die Arseniksäure bildet mit den Basen die arsenigsauren und arseniksauren Salze, die durch ihr Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd unterschieden werden können. In den Lösungen der arsenigsauren Salze entsteht durch salpetersaures Silberoxyd ein eigelber, in dem arseniksauren Salze dagegen ein braunrother Niederschlag.

Prüfung. Die im Handel als Pulver vorkommende arsenige Säure enthält nicht selten Schwerspath und Gyps beigemischt; in diesem Falle bleibt beim Erhitzen derselben ein nicht zu verflüchtigender Rückstand zurück.

Anwendung. Die arsenige Säure wird in der Medicin äusserlich gegen Krebs und innerlich (mit der grössten Vorsicht) in Verbindung mit Kali als *Solutio Fowleri* *), *Liquor antipyreticus* angewandt. Ausserdem wird sie als antiseptisches Mittel zum Erhalten ausgestopfter Thiere, zu Vertilgung des Ungeziefers, sowie auch in der Technik zur Darstellung von Farben und zur Glasbereitung benutzt.

Anmerkung. Gut ist es, um den öfters vorkommenden Verwechslungen und den dadurch entstehenden Vergiftungsfällen vorzubeugen, wenn in den Officinen die arsenige Säure, z. B. zur Vertilgung des Ungeziefers, bevor sie an das Publicum abgegeben wird, mit irgend einer stark riechenden und zugleich färbenden Substanz vermischt wird.

Mit dem Schwefel geht das Arsenik mehrere Schwefelungsstufen ein, von denen namentlich zwei unter den

*) Die *Solutio Fowleri* erhält man durch Auflösen von 64 Gran zerriebnem weissen Arsenik und gleichviel kohlen-saurem Kali in 8 $\frac{2}{3}$ aq. dest. bei mässiger Wärme. Der filtrirten und erkalteten Auflösung wird dann $\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$ Spirit. angelic. composit. und soviel aq. dest. hinzugesetzt, bis das Gesamtgewicht der ganzen Flüssigkeit 12 $\frac{2}{3}$ beträgt.

Namen des rothen Arseniks (Arsenikrubin, Sandarach, Rubinschwefel, Realgar) und des gelben Schwefelarseniks (Auripigmentum [Operment], Rauschgelb) bekannt sind und im Handel vorkommen. Beide kommen natürlich vor.

Der rothe Schwefelarsenik besteht aus gleichen M.G. Arsenikmetall und Schwefel = $\text{AsS} = (\text{As}^2 \text{S}^2)$, und wird künstlich entweder durch Destillation des Arsenikkieses mit Schwefelkies, oder durch Zusammenschmelzen des Schwefels mit einem Überschufs von arseniger Säure bereitet. Der künstlich dargestellte rothe Arsenik bildet eine gelbrothe, durchscheinende, glasige Masse (soll bisweilen im Handel dem Bernstein substituirt werden) von glänzendem, muscheligem Bruche; der natürlich vorkommende dagegen erscheint in gelbrothen, durchscheinenden Krystallen.

Das gelbe Schwefelarsenik besteht aus 1 M.G. Arsenikmetall und $1\frac{1}{2}$ M.G. Schwefel = $\text{AsS}^{1\frac{1}{2}} = (\text{As}^2 \text{S}^3)$. Derselbe wird ebenfalls künstlich bereitet, und zwar entweder durch Zusammenschmelzen des rohen Arseniks mit Schwefel, oder durch Fällen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoffgas. Im erstern Falle bildet er eine feste, citrongelbe bis orangegelbe Masse, im letztern dagegen erscheint er als ein feines citrongelbes Pulver. Der natürlich vorkommende dagegen erscheint in derben Massen, die sich in biegsame, schöne, gelbe, glänzende Blättchen zertheilen lassen.

Sowohl der rothe als gelbe Schwefelarsenik ist in reinen Alkalien, als Kali, Natron und Ammoniak löslich, leicht schmelzbar und flüchtig. Das künstlich dargestellte Schwefelarsenik ist auch in Wasser löslich, und seine Löslichkeit wird nach Decourdemanche noch mehr unterstützt, wenn die Flüssigkeiten zugleich organische Substanzen enthalten; sie wirken daher wie die arsenige und Arseniksäure giftig, und aus diesem Grunde können die Schwefellebern als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen nicht angewandt werden.

Anwendung. Als Heilmittel werden diese Verbindungen fast gar nicht mehr, sondern vielmehr nur noch zu technischen Zwecken, und zwar der rothe Arsenik zur Bereitung der indianischen Weisfeuermasse (S. 438), der gelbe dagegen als Malerfarbe, in der Färberei u. s. w. angewandt.

Dritter Abschnitt.

Organische Körper.

Die organischen Körper sind entweder saurer oder basischer Natur, oder es mangeln ihnen diese electrochemischen Eigenschaften; in diesem Falle werden sie indifferente Körper genannt. Unter diesen letzteren sind mehrere, wie z. B. der Zucker, die zusammengesetzten Ätherarten, mehre Pigmente (Farbstoffe) gewissermaßen als salzartige Verbindungen zu betrachten; da ihnen aber die electrochemischen Eigenschaften mangeln, wodurch sich die Säuren und Basen auszeichnen, so sollen jene unter den indifferenten Körpern abgehandelt werden. Demgemäß können die organischen Körper in Säuren, basische Körper (wohin namentlich die Alkaloide gehören) und in indifferente Körper eingetheilt werden.

I. Säuren.

Oxalsäure (Acidum oxalicum), \bar{O} .

Diese 1776 von Scheele entdeckte Säure findet sich im Mineralreich an Eisenoxyd gebunden (Humboldtit), im Thierreiche an Kalk gebunden in einigen Blasensteinen, im Pflanzenreiche und zwar frei in der Flüssigkeit, welche aus den Haaren der Kichererbsen ausschwitzt, an Kali gebunden, vorzüglich in den Rumex- und Oxalisarten; außerdem finden sie sich noch in mehrern Wurzeln, als in Rad. tormentill., Rhei, Saponariae, Bistortae, Gentianae etc. und in vielen Flechten. Sie kann nach Döbereiner als eine Verbindung von gleichen Vol. Co und CO^2 angesehen

werden; ihre chemische Formel ist $\equiv C^2 O^3$ im wasserleeren Zustande, die krystallirte enthält noch 3 At. Wasser; ihr Atomgewicht ist 54,289.

Bildung und Bereitung. Sie bildet sich bei der Behandlung vieler organischer Körper mit Salpetersäure oder Ätzkali. Man erhält sie entweder durch Auflösen des käuflichen oxalsauren Kali, Vermischen der Auflösung mit Bleiessig, und zwar muß von letzterm soviel hinzugesetzt werden, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Bei diesem Prozesse entsteht essigsäures Kali und ein weißer Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd, welcher ausgesüßt und noch feucht in verdünnte Schwefelsäure *) gebracht wird. Hier entsteht schwefelsaures Bleioxyd, die Oxalsäure wird frei und löst sich in Wasser. Diese Flüssigkeit wird hierauf von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt und zur Krystallisation befördert, oder sie wird künstlich durch Oxydation des Zuckers oder der Kartoffelstärke mittelst Salpetersäure dargestellt, weshalb sie auch Zuckersäure (*Acidum saccharicum*) genannt wird. Zu diesem Zwecke wird 1 Th. Zucker oder Stärke mit 6 Th. acid. nitric. von 1,120 spec. Gew. übergossen und im Kleinen in einer Retorte so lange erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr zeigen, worauf die Flüssigkeit zur Krystallisation befördert wird, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden muß.

Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, mit einer oder zwei Flächen zugeschärften Säulen, verliert in der Wärme 2 Atome Krystallwasser, löst sich in Wasser und Weingeist, schmeckt und reagirt sauer, ist geruchlos, zerstört das thierische Gewebe und wirkt daher giftig. Die geeignetsten Gegenmittel sind Magnesia alba und Kreide. Sie wird in der Wärme durch concentrirte Schwefelsäure in gleiche Raumtheile

*) Auf 7 Th. angewandtes saures oxalsaures Kali werden 5 Th. Schwefelsäurehydrat angewandt, die vorher mit 10 Th. aq. dest. verdünnt worden waren. Von dieser Mischung werden $\frac{1}{3}$ zur Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds angewandt.

Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas zersetzt. Wird eine Goldauflösung mit Oxalsäure vermischt und erwärmt, so wird das Gold unter Entwicklung von Kohlensäuregas reducirt, 76 corrigirte Cubikzoll Kohlensäuregas entsprechen ziemlich genau 66,30 Gewichtstheilen metall. Gold. Es läßt sich demnach dieses Verhalten anwenden, um das Gold auf pneumatischem Wege quantitativ zu bestimmen. Zu den Basen zeigt sie große Verwandtschaft und bildet mit denselben die oxalsauren Salze, welche wie die freie Oxalsäure in den Lösungen der meisten Metallsalze, sowie besonders in den Kalksalzen in Wasser unlösliche Niederschläge erzeugt.

Prüfung. Wird sie in einer weißen Glasröhre mit Hülfe einer Weingeistflamme und zuletzt mittelst der Löthrohrflamme erhitzt, so muß sie sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, und ohne die Entwicklung von rothen Dämpfen zu verursachen, verflüchtigen lassen. Zeigen sich rothe Dämpfe, so enthält sie Salpetersäure; in diesem Falle muß sie durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Ferner darf in der wässrigen Lösung SH keinen schwarzen Niederschlag bewirken, sonst enthält sie Blei.

Anwendung. Die Oxalsäure, sowie deren lösliche Salze werden als die empfindlichsten Reagentien zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Kalks und in der Technik als Beizmittel, sowie auch zur Erhöhung der Farbe aus dem Saflor benutzt.

Ameisensäure (Acidum formicarum) F.

Diese in dem Saft der Ameisen fertig gebildete Säure wurde früher für eine mit ätherischem Öle verunreinigte Essigsäure gehalten. Döbereiner war der erste, welchem diese organische Säure auf künstlich chemischem Wege nachzubilden gelang (vergl. dessen pneumatische Chemie, Heft 2, 3 u. 4.), und zwar bildet sie sich durch Behandlung der Weinsteinensäure, sowie vieler anderer org. Körper mit Braunstein und Schwefelsäure, ferner nach Löewig bei der Behandlung der Bernsteinensäure mit Chlor,

bei der Zersetzung des Chlorals, wenn mit dem Kohlenoxyde im Augenblicke seines Freiwerdens Wasser in Berührung kommt; ferner durch Desoxydation, wenn Weinsteinsäure mit Kalium oder feinzertheiltem, metallischem Eisen erhitzt wird (vergl. meine Abhandl. in Erdm. Journ. f. pract. Chem. XII. S. 252.). Sie kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Wasser angesehen werden; ihre chemische Formel ist daher $C^2 H^2 O^3$ und ihr Atomengewicht = 37,289.

Bereitung. Aus den Ameisen wird sie erhalten, indem dieselben zerquetscht, mit Wasser übergossen werden und die Masse der Destillation unterworfen wird. (Wird statt Wasser Weingeist angewandt, so erhält man den offic. Spir. formicar., welcher demnächst als eine Lösung von Ameisensäure nebst ätherischem Ameisenöl mit Weingeist anzusehen ist.) Dadurch erhält man ein ameisensäurehaltiges, wäsriges Destillat, worin sich auch etwas ätherisches Ameisenöl befindet, welches von dem Destillate abgenommen wird. Diese Flüssigkeit wird dann mit kohlen-saurem Kali gesättigt, das ameisensaure Kali zur Trockne verdampft, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure vermischt, die vorher mit $\frac{1}{3}$ aq. verdünnt wurde, und das Ganze der Destillation unterworfen. Durch die Schwefelsäure wird das ameisensaure Kali zersetzt, es bildet sich schwefel-saures Kali, die Ameisensäure dagegen wird frei und geht mit etwas Wasser über. Künstlich nach Döbereiner (s. dessen Handb. d. pharm. Chem.) wird sie dargestellt, wenn man 2 Th. gepulv. Weinsteinsäure mit 5 Th. gepulv. Braunstein in einer geräumigen Retorte mit 5 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die mit ihrer 2—3fachen Gewichtsmenge aq. zuvor verdünnt wurde, übergossen wird, so lange gelinde erwärmt, bis die Entwicklung des Kohlensäuregases aufgehört hat, und dann die Mischung der Destillation unterwirft.

Eigenschaften. Dieselbe ist eine farblose, sauer schmeckende und stechend sauer riechende Flüssigkeit, besitzt nach Gehlen in ihrem concentrirten Zustande ein spec. Gew. von 1,116, ist flüchtig, läßt sich, ohne zer-

setzt zu werden, überdestilliren. Wird sie mit den Salzen edler Metalle, als Silber- und Quecksilbersalzen, erwärmt, so werden jene Salze reducirt, wobei die Ameisensäure unter Entwicklung von Kohlensäure in Wasser zerfällt. Durch acid. sulph. conc. wird sie in Kohlenoxydgas und Wasser und unter gleicher Bedingung werden auch die Salze derselben zersetzt. — Die Ameisensäure bildet mit den Basen salzigbitterschmeckende Salze.

Prüfung und Anwendung. Die Lösung des salpetersauren Silberoxyds muß von der Ameisensäure in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt werden. Die Ameisensäure wird in ihrem in Weingeist aufgelösten Zustande, verbunden mit dem ätherischen Ameisenöl, äußerlich als Spir. formicar. angewandt, und von den ameisen-sauren Salzen verdient besonders das ameisen-saure Natron beachtet zu werden, da es, wie Göbel gezeigt hat, sich vorzüglich als Reductionsmittel bei Arsenkniederschlägen eignet.

Essigsäure (Acidum aceticum) \bar{A} .

Diese schon in den frühesten Zeiten bekannte Säure findet sich in dem Pflanzenreiche theils frei, theils an Kali gebunden, und bildet sich 1) bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper (Holzessig s. S. 386), 2) unter Mitwirkung von Wärme, wenn wenig gegohrne Flüssigkeiten mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung kommen, und zwar sehr schnell, wenn jene Flüssigkeiten mit solchen Körpern *) in Verbindung ge-

*) Zu diesen Körpern gehört, wie Döbereiner gezeigt hat, 1) das feinertheilte Platina (Platinmohr, s. d. Note S. 549), 2) solche organische Körper, welche vegetabilisches Eiweiß oder Kleber enthalten (Essigmutter oder essigsäures Ferment). Der Platinmohr verwandelt den Alkohol besonders sehr schnell in Essigsäure, wenn jener dampfförmig mit atmosph. Luft vermischt ist, das essigsäure Ferment dagegen wirkt langsamer, und nur dann, wenn der Alkohol mehr verdünnt ist und die in Essig zu verwandelnde Masse fortan einer Temperatur von 20 bis 36° C. ausgesetzt ist.

bracht werden, die sie durch bloßen Contact bestimmen, Sauerstoffgas aufzunehmen, sich mit jenen zu durchdringen und die weinartigen Flüssigkeiten in Essigsäure zu verwandeln. Der Proceß der Essigbildung ist daher als ein Oxydationsproceß zu betrachten, bedingt durch die Reaction des Sauerstoffs auf den Alkohol. Ihre Formel ist $C^4H^6O^3$; in ihrem concentrirtesten Zustande enthält sie aber noch 3 Atome Wasser.

Der gewöhnliche im Handel vorkommende rohe Essig (*Acetum crudum*) enthält außer Essigsäure und Wasser noch viele andere Bestandtheile, und muß daher zum pharmaceutischen Gebrauch mit einem Zusatz von Kohle durch eine nochmalige Destillation gereinigt werden, wozu in der Regel kupferne Blasen mit zinnerm Helm (besser Porcellanhelm) und gläsernem Kühlrohr angewandt werden (Retorten und Vorlagen von Glas sind stets zu diesem Zwecke vorzuziehen). Die Destillation des Essigs wird so lange geleitet, bis das Destillat brenzlich zu werden beginnt, alsdann wird die Destillation unterbrochen und das erhaltene Destillat unter dem Namen *Acetum destillatum* aufbewahrt. Derselbe stellt eine schwach sauer schmeckende und riechende, farblose Flüssigkeit dar.

Wird dagegen ein essigsaures Salz, als essigsaures Natron, essigs. Kali oder essigs. Bleioxyd mit Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Natron oder Kali in der Wärme behandelt, so werden jene zersetzt, die Schwefelsäure verbindet sich als mächtigere Säure mit den Basen, und zwar in diesen Fällen mit dem Kali, Natron oder Bleioxyd, bildet schwefelsaure Salze, welche in den Destillirgefäßen zurückbleiben, während die Essigsäure frei wird mit dem gleichzeitig vorhandenen Wasser übergeht, und man erhält, je nachdem man die Schwefelsäure mit mehr oder weniger Wasser verdünnt hatte, entweder *Acetum concentratum* oder *Acidum aceticum*.

Der *Acetum concentratum* wird nach der Ph. Bor. bereitet, indem 16 Th. gereinigte Potasche in einer geräumigen Abdampfschale so lange mit destillirtem Essig

gesättigt werden, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral erscheint. Diese essigsäure, kalihaltige Flüssigkeit wird bis auf 36 Th. abgedampft, in eine tubulirte Retorte gegeben, an welche eine geräumige Vorlage angekittet wurde, und dann setzt man 2 Th. gepulverten Braunstein, 12 Th. concentrirte Schwefelsäure, die zuvor mit 8 Th. aq. verdünnt wurde, hinzu, legt die Retorte in ein Sandbad und erhitzt den Inhalt so lange, bis er trocken erscheint. Die so übergegangene Säure besitzt ein spec. Gew. von 1,035—1,045 und enthält dann in 100 Th. 20—25 Proc. reine Essigsäure und 75—80 Proc. Wasser. Das Destillat beträgt nahe gegen 36 Theile, und zeigt es noch einen schwefeligen Geruch, so muß es wiederholt über etwas Braunstein rectificirt werden *). Der nach dieser Weise dargestellte Acet. concentr. enthält in der Regel noch Spuren von Salzsäure, da die gereinigte Potasche stets etwas Chlorkalium enthält. Diese Verunreinigung wird umgangen, wenn der Acet. concentr. nach Buchholz dargestellt wird.

Das Acidum aceticum (Alkohol aceti, acidum aceticum concentratissimum), Radical- oder Eisessig (acetum glaciale) wird bereitet, indem man 8,6 Th. wasserleeren Bleizucker mit 3 Th. wasserleerem schwefelsaurem Natron vermischt (um dem Bleizucker mehr Berührungspuncte mit der Säure zu geben), diese Mischung in eine tubulirte Retorte trägt, mit einer erkalteten Mischung von 2½ Th. concentrirter Schwefelsäure und eben soviel Wasser übergießt und der Destillation unterwirft, oder nach Lo-

*) Nach Buchholz kann der Acet. concentrat. auch aus dem essigsäuren Bleioxyd (Bleizucker) dargestellt werden. Demnächst werden 90 ̄ Bleizucker, 3 ̄ gepulv. Braunstein und 12 ̄ Glaubersalz mit einander vermischt, in eine Tubuliretorte gegeben und mit 28 ̄ Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die zuvor mit 34 ̄ aq. verdünnt worden war, übergossen. Der Retortenhals wird mit 4 ̄ aq. nachgespült, mit einer Vorlage verbunden, in ein Sandbad gebracht und so lange erhitzt, bis der Inhalt der Retorte trocken erscheint. Wird die Destillation vorsichtig geleitet, so erhält man ein blei- und schwefeligsäurefreies Destillat, welches an Gewicht 90 ̄ beträgt.

witz, dafs man 3 Th. völlig getrocknetes, essigsaures Natron mit 8 bis 9 Th. ebenfalls getrocknetem, saurem schwefelsaurem Kali vermischt und das Salzgemenge der Destillation unterwirft. In beiden Fällen erhält man eine Säure, die noch 14 Proc. Wasser enthält. Werden essigsaure Salze, wie z. B. das krystallisirte, essigsaure Kupferoxyd der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man Brenzessiggeist, ein kupferhaltiges Destillat, den Grünspanspiritus (Spiritus Aeruginis). Das Acidum aceticum nach der Ph. Bor. dargestellt enthält 62 Proc. Wasser. Zeigt die auf die eine oder andere Weise dargestellte Essigsäure einen Geruch nach schwefeliger Säure, so mufs sie nochmals über feingepulvertem Braunstein rectificirt werden.

Eigenschaften. In ihrem concentrirtesten Zustande bildet die Essigsäure eine farblose Flüssigkeit von stechendem, saurem, aber nicht unangenehmem Geruch, scharfsaurem Geschmack, die bei $+4$ bis 5° C. zu einer aus breiten Blättern bestehenden krystallinischen Masse erstarrt (die nach der Ph. Bor. dargestellte Säure ist nicht krystallisirbar), läfst sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, löst mehrere org. Körper, als ätherische Öle, Kamphor u. s. w. und besitzt ein spec. Gew. von 1,063. — Mit den Basen bildet sie meistens in Wasser, zum Theil auch im Weingeist lösliche Salze, welche die Eisenoxydsalze blutroth färben und von den Mineralsäuren, sowie von den sauren Salzen, z. B. von saurem schwefelsaurem Kali unter Entwicklung von Essigsäure zersetzt werden.

Prüfung. Der rohe Essig darf beim Reiben zwischen den Händen keinen fremdartigen Geruch nach Branntwein, Bier u. dgl. zeigen, er mufs die gehörige Stärke besitzen, K^{ij} müssen K^{ij} kohlenensaures Kali sättigen: Nicht selten setzt man, um dem Essig eine gröfsere Schärfe zu ertheilen. Salz- oder Schwefelsäure hinzu, dann entsteht im ersten Falle auf Zusatz von Arg. nitr. ein weifser, käseartiger, und im letzteren auf Zusatz von Baryt. mur. ein weifser Niederschlag. Beide Niederschläge sind in Salpetersäure unlöslich. Enthält er Salpetersäure, so erhält

man bei dem Neutralisiren mit Kali und Abdampfen eine Salzmasse, die auf glühenden Kohlen verpufft. Die org. Stoffe dagegen, als Rad. pyethri, Cort. Mezerei, Capsicum annuum, die dem rohen Essig zugesetzt werden, um ihm einen brennenden Geschmack zu ertheilen, sind schwieriger zu erkennen. Das gewöhnliche Verfahren, dieselben annäherungsweise zu bestimmen, besteht darin, daß man den fraglichen Essig bis zur Syrupsconsistenz verdampft und etwas auf die Lippe bringt; verursacht er in diesem Falle ein Brennen, so läßt sich annehmen, daß er jene genannten org. Körper beigemischt enthält. Der acet. destillat., sowie acet. concentr. und acid. acetic. müssen vollkommen farblos seyn und dürfen auf Zusatz von salpeters. Siberaoxyd und Chlorbaryum nicht getrübt werden; ferner darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser weder in diesem noch in dem acet. crudum eine Trübung entstehen, sonst enthielt er entweder Kupfer, Blei oder Zinn; entsteht dadurch in dem acet. concentr., sowie in der acid. acetic. eine milchige Trübung, so enthielten sie schwefelige Säure.

Anwendung. In ihrem concentrirtesten Zustande wird die Essigsäure entweder in ihrem reinen oder mit ätherischen Ölen verbundenen Zustande als Riechmittel angewendet.

Weinsteinsäure [Weinsäure] (Acidum tartaricum) T.

Diese noch unter dem Namen Sal essentielle tartari (wesentliches Weinstein Salz) von Scheele 1770 dargestellte Säure findet sich lediglich in dem Pflanzenreiche und zwar frei in den Tamarinden, an Kali gebunden in dem Saft der Maulbeeren, der Weintrauben und in vielen andern Früchten. Die krystallisirte Säure entspricht dieser Formel: $C^4 H^4 O^6 + aq.$; ihr Atomgewicht ist daher ≈ 75.565 .

Bereitung. Sie wird in Fabriken aus dem sauren weinsteinsäuren Kali bereitet. Zu diesem Zwecke wird dasselbe mit Wasser gemengt, bis zum Kochen erhitzt und so lange Kreide hinzugesetzt, als noch ein Aufbrau-

sen von Kohlensäuregas statt findet. Bei diesem Prozesse verbindet sich das 2te M.G. Weinsteinssäure mit dem Kalk, bildet weinsteinsäuren Kalk, welcher sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, während neutrales weinsteinsaures Kali in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und als solches benutzt oder mit Chlorkalium zersetzt wird, wodurch sich ebenfalls noch weinsteinsaurer Kalk bildet, während in der Flüssigkeit Chlorkalium aufgelöst bleibt. Die erhaltenen Niederschläge von weinsteinsäurem Kalk werden mit Wasser ausgesüßt und mit verdünnter Schwefelsäure (auf 2,6 Th. getr. weinsteins. Kalk ist 1 Th. Schwefelsäurehydrat erforderlich, welches zuvor mit 6—8 Th. aq. verdünnt wurde) einige Minuten lang gekocht. Dadurch wird der weinsteinsäure Kalk zersetzt; es bildet sich schwefelsaurer Kalk, die Weinsteinssäure, die vorher an den Kalk gebunden war, wird frei und löst sich in dem Wasser auf; hierauf wird die in der Flüssigkeit aufgelöste Weinsteinssäure von dem Gyps abfiltrirt und, um die noch adhärende Weinsteinssäure zu gewinnen, mit Wasser ausgesüßt; sämtliche Flüssigkeiten werden bis zur Syrupsconsistenz verdampft und an einem warmen Ort zum Krystallisiren hingestellt, woraus nach und nach die Weinsteinssäure herauskrystallisirt. Diese Krystalle werden dann mit kaltem Wasser abgespült und getrocknet, sie sehen aber in der Regel noch braun gefärbt aus und müssen deshalb durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen gereinigt werden *).

Eigenschaften. Sie krystallisirt in farblos durchsichtigen, schiefen, rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, besitzt einen stark sauern, aber angenehmen Geschmack, ein spec. Gew. von 1,75, ist geruchlos, verändert sich nicht an der Luft, ist im Alkohol und Wasser leicht löslich, die wäsrigen Lösungen werden aber sehr bald unter Säurebildung zersetzt. Beim Schmelzen ver-

*) Chemisch rein, also frei von Gyps und anderweitigen Verunreinigungen, erhält man die Säure, wenn die braungefärbten Krystalle in Alkohol gelöst werden, die Lösung filtrirt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige Säure in Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation befördert wird.

liert sie unter Aufblähen 9 Proc. Wasser, wobei die Weinsteinsäure eine merkwürdige Veränderung erleidet; man erhält nämlich eine deliquescirende Säure, welche mit den Basen keine krystallisirbaren Salze liefert und namentlich mit der Bittererde eine im Wasser lösliche Verbindung eingeht. Diese modificirte Säure wird von Fremy Tartrelsäure genannt; wird diese noch weiter erhitzt, so erhält man die Tartrelsäure, eine nicht krystallisirbare, weniger zerfließliche Säure, welche mit den Kalk- und Barytsalzen syrupsartige Niederschläge giebt. Erhitzt man ferner die Tartrelsäure noch weiter, jedoch nicht über 180°, so bläht sie sich auf, wird unschmelzbar, löst sich nicht mehr in Wasser, sondern bildet vielmehr mit diesem eine Gallerte, welche mit vielem aq. ausgewaschen, geprefst und im Vacuum getrocknet die wasserfreie Weinsteinsäure darstellt (Fremy, Ann. de Ch. et de Ph. 1838. p. 353—357, oder dessen Ausz. ph. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 5—9.). Wird endlich die Weinsteinsäure, oder das saure weinsteinsäure Kali der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man eine Flüssigkeit, die aus Wasser, Essigsäure und brenzlichem Öl besteht und früher unter dem Namen Spiritus tartari oder Liquor pyro-tartaricus als Arzneimittel angewandt wurde. Als Rückstand in der Retorte erhält man ein kohlehaltiges, kohlenaures Kali, woraus das Kalicarbonicum durch Wasser gewonnen werden kann. In den Lösungen der Kalisalze bewirkt die Weinsteinsäure saure, in Wasser schwerlösliche, krystallinische Niederschläge (Cremor tartari); gleichfalls erzeugt sie in den Blei-, Baryt-, Strontian- und Kalksalzen weisse, in einem Überschuss der Säure auflösliche Niederschläge, und mit den Basen bildet sie theils in Wasser unlösliche, theils schwere, theils leicht lösliche Salze; letztere werden durch freie Säure unter Abscheidung schwerlöslicher Salze zersetzt.

Prüfung. Die Weinsteinsäure ist dann als rein zu betrachten, wenn die Krystalle vollkommen farblos sind, sich sowohl in Alkohol als auch in Wasser, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auflösen lassen, und die

wässrige Lösung weder durch Chlorbaryum noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erleidet. Erscheint sie feucht, so kann sie Äpfelsäure enthalten; in diesem Falle muß sie nochmals umkrystallisirt werden.

Anwendung. Dieselbe wird innerlich als Medicament, sowie als Reagens zur Entdeckung der Kalisalze, zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure angewandt. Auch kann sie anstatt der Citronensäure zur Bereitung eines schäumenden Limonadenpulvers benutzt werden, welches nach Döbereiner aus 75 Gran Weinsteinensäure, 42 Gran neutralem, kohlenurem Natron und $1\frac{1}{2}$ Loth Zucker besteht *).

Citronensäure (Acidum citricum) \bar{C} .

Diese ebenfalls von Scheele entdeckte Säure findet sich nur in dem Pflanzenreiche in vielen Pflanzensäften, als in den Citronen, Preiselbeeren, Moosbeeren, Ahlkirschen u. s. w. Ihre Zusammensetzung im wasserleeren Zustande entspricht dieser Formel: $\equiv C^3 H^4 O^7$, ihr Atomengewicht beträgt daher 58.552.

Bereitung. Sie wird dargestellt durch Klären des Citronensaftes mit Eiweiß, Erhitzen des geklärten Saftes, Sättigen mit Kreide, Aussüßen des gebildeten citronensauren Kalks und Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Hier bildet sich auf eine ähnliche Weise, wie bei der Zersetzung des weinsteinsauren Kalks erwähnt wurde, schwefelsaurer Kalk, die Citronensäure wird frei, löst sich in Wasser, aus welchem beim Verdampfen bis zur Syrupconsistenz die Citronensäure herauskrystallisirt, wel-

*) Eine in vieler Hinsicht mit der Weinsteinensäure übereinstimmende Säure ist die Voghesensäure, Traubensäure, die von Berzelius *acidum paratartaricum* genannt wird. Sie hat mit der Weinsteinensäure gleiche Zusammensetzung, krystallisirt in rhombischen Säulen und unterscheidet sich von der Weinsteinensäure, dafs sie mit dem Kali ein schwerlöslicheres Salz bildet und aus einer Gypslösung den Kalk fällt, wogegen sich eine Lösung von Weinsteinensäure indifferent verhält.

che durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren gereinigt wird.

Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt in weissen, durchsichtigen, graden, rhombischen Säulen. Sie ist geruchlos, luftbeständig, schmeckt stark sauer, röthet Lakmuspapier, löst sich in $\frac{3}{4}$ Th. kaltem und in $\frac{1}{2}$ Th. kochendem aq., sowie auch in Alkohol, verliert beim Erwärmen gegen 9 Proc. aq., wird bei der Behandlung mit Salpetersäure in Essig- und Kleesäure verwandelt und bildet mit den Basen theils basische, theils neutrale, theils saure Salze, welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind. Gegen die Reagentien verhält sie sich wie die Weinsteinsäure; sie unterscheidet sich von ihr nur durch ihr Verhalten gegen eine Lösung von Chlorkalium, in welcher sie keinen krystallischen Niederschlag bewirkt.

Prüfung. Sie muß farblos seyn und sich in Wasser und Weingeist lösen lassen. In der Lösung darf weder durch Chlorbaryum, noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erfolgen; ebenso darf Chlorkalium keinen krystallinischen Niederschlag bewirken, sonst enthält sie Weinsteinsäure.

Anwendung. In ihrem reinen Zustande wird sie als Medicament jetzt nur wenig benutzt, häufiger vielmehr als Citronensaft zu Saturationen und namentlich zur Bereitung der *Potio Riveri*, zu welchem Zwecke dieselbe mit Kali carbonicum gegeben wird. *).

*) Eine ebenfalls im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders in den Äpfeln und in Vogelbeeren (v. *Sorbus aucuparia*) u. a. Pflanzentheilen vorkommende, und mit der Weinsteinsäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung übereinstimmende Säure ist die Äpfelsäure (*acidum malicum* s. *Sorbicum*). Dieselbe wird erhalten, indem der geklärte Saft der Äpfel oder der Berberisbeeren mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, der Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und mit 12 Th. kochendem aq. behandelt wird; die noch heisse Auflösung wird filtrirt und zum Erkalten hingestellt, woraus das äpfelsaure Bleioxyd herauskrystallisirt. Dasselbe wird nach dem Trocknen zerrieben, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; hier bildet sich Wasser,

Benzoessäure (*Acidum benzoicum*, Flores Benzoës).

Diese im Jahre 1671 von Blaise de Vigenère zuerst beschriebene Säure findet sich in dem Benzoecharze, in dem peruvianischen Balsam, in der Vanille, in den Toncobohnen, in dem Storax u. s. w., und entsteht durch Oxydation des Kirschchlorbeeröls, Zimmetöls, Bittermandelöls u. s. w., sowie auch bei der Einwirkung des Chlors und bei der Behandlung des Bittermandelöls mit wässrigen Alkalien in der Wärme. Ferner findet sie sich in dem Harn der kräuterfressenden Thiere; Liebig fand jedoch, daß diese als eine eigenthümliche Säure zu betrachten sei, und gab ihr wegen ihres Vorkommens den Namen Hippurssäure; wird jedoch diese Säure $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit acid. nitr. von 1,42 spec. Gew. gekocht und mit Wasser vermischt, so scheidet sich die Benzoessäure in Krystallen aus. Ihre chemische Constitution im krystallisirten Zustande entspricht dieser Formel: $C^{14} H^{10} O^3 + aq.$

Bereitung. Es läßt sich wohl annehmen, daß die empyreumatisch ölhaltige Benzoessäure wirksamer ist, als die ölfreie, und deshalb ist es rätlicher, dieselbe auf pyrochemischem Wege, d. h. durch Sublimation darzustellen, wobei das von Mohr (Ann. d. Ph. XXIX. S. 188—192.) empfohlene, sehr zweckmäßige Verfahren befolgt

Schwefelblei, die Äpfelsäure wird frei und löst sich in dem Wasser auf, welche von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und bis zur Syrupconsistenz verdampft wird, aus welcher nach und nach die Äpfelsäure, jedoch sehr schwierig, in farblosen, kugelförmig zusammengehäuften Säulchen herauskrystallisirt. In ihrem reinen Zustande ist sie nicht officinell, sie macht aber einen Bestandtheil des Extr. ferri pomati aus, welches als eine chemische Verbindung von äpfelsaurem Eisenoxydul-Oxyd, mit einem Gehalt von extractiven, schleimigen Bestandtheilen anzusehen ist, sowie auch der Tinctura ferri pomati, welche eine Lösung desselben in 12 Th. weinigem Zimmetwasser ist. Von den bisher betrachteten krystallisirbaren Säuren unterscheidet sich die Äpfelsäure durch ihr Verhalten gegen Kalk, mit welchem sie ein im aq. leicht lösliches, von Alkohol gefällt werdendes Salz bildet.

werden kann. Zu diesem Zwecke wird das gröblich gepulverte Benzoecharz in einem eisernen flachen Topf (derselbe kann auch von Eisenblech angefertigt werden) gebracht, dessen Wände nicht höher als 2 Zoll seyn dürfen. Über die Öffnung des Topfes wird ein Blatt lockeres Fließpapier gebracht und an den Rändern des Topfes festgeklebt. Über dieses Fließpapier wird dann in Form eines Mannshutes Packpapier gezogen und an den Rändern des Topfes mit Bindfaden so befestigt, daß es fest anschließt; hierauf wird auf einen Dreifuß eine Metallplatte gebracht, etwas Sand darauf geschüttet, der Sublimirtopf darauf gestellt und mit gelindem Kohlenfeuer 3—4 Stunden lang erhitzt. Bei dem Erhitzen des Benzoecharzes verflüchtigt sich die Benzoesäure, geht durch das feine Gewebe des Fließpapiers hindurch, das gleichzeitig mit aufsteigende stinkende, färbende Öl bleibt in dem Fließpapier zurück und man erhält auf diese Weise sogleich eine blendend-weiße, stark nach Benzoe riechende Benzoesäure. Der rückständige Harzkuchen in dem Topfe kann noch zu Räucherpulver, Räucherkerzen u. s. w. verwendet werden. Minder vortheilhaft erhält man sie auf nassem Wege, indem man das gepulverte Benzoecharz entweder mit Kalk oder kohlensaurem Natron und Wasser in der Wärme behandelt; dadurch werden benzoesaure, in Wasser lösliche Salze gebildet; werden dann die Flüssigkeiten filtrirt, so bleibt das Harz zurück, und vermischt man die Flüssigkeiten, in welchen sich entweder das benzoesaure Natron oder der Kalk befindet, mit Salzsäure, so werden sie zersetzt, es entstehen lösliche Chlormetalle, während sich die Benzoesäure ausscheidet, welche durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird.

Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt in langsamen, weißen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden Blättchen oder 6seitigen Nadeln, löst sich in Alkohol, Äther, in 25 Th. kochendem und 200 Th. kaltem aq., riecht nach Benzoecharz, schmilzt in der Wärme; wird sie noch stärker erhitzt, so verflüchtigt sie sich in scharfen, stechenden Dämpfen. Sie röthet Lakmuspapier, schmeckt

schwach stechend süßlich, verursacht im Schlunde ein Brennen und Kratzen, ist leicht entzündlich und brennt mit rufsender Flamme. — Mit den Basen bildet die Benzoesäure leicht lösliche Salze, welche in den Lösungen der Eisenoxydsalze fleischfarbene Niederschläge erzeugen *).

Prüfung und Anwendung. Die Benzoesäure ist als rein zu betrachten, wenn sie schön weiß ist und sich beim Erhitzen, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen und ohne dabei einen Blausäuregeruch zu verbreiten, vollständig verflüchtigen läßt. — Sie wird innerlich als Medicament, sowie auch ihre Verbindung mit Natron oder Ammoniak als Reagens zur Fällung des Eisenoxyds benutzt.

Bernsteinsäure (Acidum succinicum) \bar{S} .

Diese auch unter dem Namen Sal succini im Handel vorkommende Säure wurde zuerst 1546 von Agricola angeführt und von Boyle als ein Körper von saurer Natur erkannt. Sie findet sich in dem Bernsteine **), einem fossilen Harze, welches von Göppert (Pogg. Ann. XXXVIII. S. 624.) für ein verändertes Harz aus den verschiedenen Bäumen der Familie der Coniferen gehalten wird, und in der That läßt sich diese Ansicht sehr glücklich durchführen, da Lecanu und Serbat die Bern-

*) Wird Benzoesäure mit einem Überschufs von Kalk der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt die Benzoesäure in Kohlensäure, welche mit dem Kalk verbunden zurückbleibt und in eine ölige Flüssigkeit, das Benzin (Benzol), welches als das Radical (Grundlage) der Benzoesäure anzusehen ist.

**) Am Unterharze fand ich einzelne Lager in Braunkohlen eines hellbraunen Gemenges von sehr leichter Masse, welches so mit Bernstein durchdrungen war, daß es mir gelang, aus $\frac{1}{2}$ Pfund 14,8 Gran reine Bernsteinsäure darzustellen; auch waren die darunter und die darüber liegenden Schichten von Braunkohlen so mit reinem Bernstein durchdrungen, daß ich daraus eine nicht unbedeutliche Quantität reiner Säure darstellen konnte. Über das Vorkommen der Bernsteinsäure in den Braunkohlen vergl. Rabenhorst (Berl. Jahrb. XXXVIII. S. 397—401).

steinsäure in dem Terpenthin gefunden haben, und es wird vielleicht nicht mehr fern seyn, diese Säure auf künstlich chemischem Wege aus dem in der Familie der Coniferen vorkommenden Harze zu bilden. Ihre Zusammensetzung entspricht folgender Formel: $C^4 H^4 O^3 + aq.$

Darstellung. Man gewinnt die Bernsteinsäure durch trockne Destillation, indem ungefähr 6—8 Pfund in eine Retorte von Glas gegeben werden, an welche man eine unlutirte Vorlage anlegt. Hierauf wird der Inhalt der Retorte so lange in einem Sandbade erhitzt, bis der Rückstand nicht mehr schäumt, sondern vielmehr ruhig fließt. Bei dem Erhitzen oder vielmehr Schmelzen verflüchtigt sich die Bernsteinsäure und setzt sich theils an dem Retortenhals ab, theils geht sie in Verbindung mit etwas Wasser, Essigsäure und einem gelben, sehr stinkenden Öle (*Ol succini*, welches durch eine nochmalige Destillation farblos wird [*Ol succini album*]) in die Vorlage über. Das erhaltene wässrige Destillat wird hierauf von dem Öl durch ein genäßtes Filter befreit, die Bernsteinsäure aus dem Retortenhals mit der wässrigen Flüssigkeit vermischt, und, um die letzten in der Vorlage befindlichen Antheile von Bernsteinsäure zu gewinnen, wird sie mit heißem Wasser nachgespült. Auf das Filter wird ebenfalls heißes Wasser gegossen. Sämmtliche erhaltenen, wässrigen, bernsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten werden in eine Abdampfschale gegeben, mit gröblich gepulverter, frischgeglühter Holzkohle vermischt und bis zum Kochen erhitzt, hierauf filtrirt, das Filter nochmals mit Wasser ausgespült und bis zum Krystallisiren verdampft, woraus dann beim Erkalten die Säure herauskrystallisirt. Auf diese Weise erhält man aus 1 Pfund Bernstein 1 Loth, höchstens 3v Bernsteinsäure, und als Rückstand in der Retorte *Colophonium succini*, welches zur Bereitung des Bernsteinfirnißs angewandt wird. Wird jedoch der Bernstein in seinem gröblich zertheilten Zustande vor dem Schmelzen, und zwar 16 3 mit 3vj Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure verdünnt wurde, einige Zeit geröstet, so erhält man aus 1 Pfund Bernstein

1 \bar{z} , bisweilen auch 5jx Säure, und der Rückstand kann ebenfalls noch wie ersterer zur Bereitung des Bernsteinfirnis benutzt werden.

Eigenschaften. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Säure besitzt nur noch den Geruch nach Bernsteinöl und sieht wegen dieses Bernsteinölgehaltes noch gelb gefärbt, und es ist auch nicht räthlich, die Bernsteinsäure gänzlich von ihrem Öle zu befreien, da sich wohl annehmen läßt, daß dieser Ölgehalt ihre medicinische Wirksamkeit vermehrt. Sie krystallisirt in luftbeständigen, prismatischen, tafelförmigen Krystallen, oder auch in 3seitigen Säulen, schmeckt und reagirt schwach sauer, röthet Lakmuspapier und schmilzt in der Wärme; wird sie noch stärker erhitzt, so verflüchtigt sie sich in stark zum Husten reizenden Dämpfen, löst sich in 2 Th. Alkohol, 3 Th. warmem und 25 Th. kaltem aq., und bildet mit den Basen theils in Wasser lösliche, theils schwer, theils unlösliche Salze. Die löslichen Salze erzeugen in den Eisenoxydsalzen braunrothe Niederschläge.

Prüfung. Sie muß sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen und sich in Wasser und Weingeist auflösen lassen; enthält sie schwefelsaure Magnesia oder saures schwefelsaures Kali, so bleiben diese als unlöslich zurück. Beim Zusammenreiben mit Ätzkali darf sie keinen Ammoniakgeruch entwickeln, und wird die wäßrige Lösung mit so viel Kalilösung vermischt, daß die Säure noch stark vorwaltet, so darf sich nach einiger Zeit kein krystallinischer Niederschlag von Cremor tartari bilden, sonst enthielt sie Weinsteinsäure.

Anwendung. Sie wird sowohl rein, in Verbindung mit Ammoniak als Liq. c. c. succ. als Arzneimittel, als auch bei der Analyse eisenhaltiger Erze zur Trennung des Eisens von dem Mangan angewandt.

Gerbsäure (Acidum tannicum) $\bar{Q}t$.

Der zusammenziehende (adstringirende) Geschmack vieler Pflanzentheile ist bedingt durch eine in denselben vorkommende, eigenthümliche Säure, welche die Eigen-

schaft besitzt, die thierischen Häute (Gallerte) nach und nach in eine zähe Masse (Leder) zu verwandeln und dadurch dieselbe vor der Fäulnifs zu schützen, deshalb wird sie Gerbstoff, Gerbsäure (*Acidum quercitanicum*), Tannin genannt. Die Säure findet sich vorzüglich in den perennirenden Pflanzen, sowie auch in einjährigen und zwar sehr reichlich nebst etwas Gallussäure in den Galläpfeln*). Sie entspricht folgender Formel: $C^{18} H^{18} O^{12}$.

Bereitung. Dieselbe wird nach Berzelius dargestellt, indem man ein kaltes, wässriges Galläpfelinfusum mit Ätzammoniak sättigt und so lange mit einer Chlorbaryumlösung vermischt, als noch ein Niederschlag von gerbstoffsäurem Baryt entsteht. Diese Flüssigkeit wird dann in eine Flasche gegeben, verstopft und einige Zeit stehen gelassen, von dem Niederschlage abgegossen, mehreremale mit ausgekochtem Wasser ausgesüßt, in Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von essigsäurem Bleioxyd so lange vermischt, als noch ein Niederschlag von gerbsäurem Bleioxyd entsteht; dieser wird ausgesüßt, getrocknet, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; hier bildet sich Schwefelblei, die Gerbsäure dagegen bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Flüssigkeit wird dann von dem Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume über kohlen-säurem Kali verdunstet.

Eigenschaften. Die Gerbsäure bildet eine schwachgelbliche, nicht krystallinische, spröde, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Masse, schmeckt zusammenziehend, röthet

*) Dieselben sind als Producte einer Aferorganisation anzusehen, welche durch den Stich eines Insects (*Cynips Quercus folii*) auf den Blättern aller Eichenarten entstehen. Das Weibchen dieses Insects durchbohrt mit dem Legestachel die Rinde des Blattstiels und legt seine Eier hinein, welche bei der allmäligen Entwicklung irritirend auf das Blatt wirken; es entsteht ein größerer Zufluß von Saft, der Theil schwillt zu einem Höcker und bildet den Gallapfel. Die besten sind die von Mosul am Tiger, 12 Tagereisen von Aleppo, die gemeinsten dagegen sind die, welche von der Levante, namentlich von Smyrna und Aleppo, kommen.

Lakmuspapier, fällt die Leimauflösung (Gallerte), Eiweiß, Kleber und Stärke aus ihren Lösungen, und erzeugt in den Lösungen des Morphin, Chinin, Strychnin, Cinchonin weiß, in Wasser schwere, in Essigsäure aber leicht lösliche Niederschläge. In den Lösungen der Eisenoxydsalze verursacht sie einen schwarzblauen Niederschlag; gleichgefärbte Niederschläge entstehen jedoch nicht durch alle gerbestoffhaltigen Pflanzen, sondern die wässrigen Auszüge verursachen in den Lösungen entweder einen violett-schwarzen, grünen oder grauen Niederschlag, und demnach unterscheidet man einen eisen-violettschwarz, grün oder grau fallenden Gerbestoff. Der erste ist namentlich in den Traubenkörnern, Rhusarten, in Polygonum, Bistorta, Arbutus uva ursi, Punica granatum, Geum und Fragariaarten u. s. w., der zweite in der Veronica, Salvia, Kino, ächten Chinarinde, Ulmus, Rhabarber u. s. w. und der letzte in der Ratanhia, Artemisia, Calendula, Absinthium u. s. w. enthalten. Wird sie bei 210 — 215° erhitzt, so wird sie in Melangallussäure, Pyrogallussäure, Wasser und Kohlensäuregas zersetzt.

Läßt man einen wässrigen Auszug von Galläpfeln, welcher nur sehr wenig Gallussäure, aber viele Gerbesäure enthält, längere Zeit der Luft ausgesetzt stehen, so verliert die Flüssigkeit mit der Zeit die Eigenschaft, die wässrige Tischlerleimlösung zu fällen, und es bildet sich die

Gallussäure (Acidum gallicum),

eine Säure, die also als ein Zersetzungsproduct der Gerbesäure angesehen werden kann, und zwar scheint 1 At. Gerbesäure mit 8 At. Sauerstoff, 4 At. Kohlensäure, 2 At. Gallussäure und 2 At. aq. zu bilden. Sie kommt in den Mongokörnern fertig gebildet vor und entspricht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung folgender Formel: $C^7 H^6 O^5$.

Bereitung. Sie wird dargestellt, indem ein concentrirtes wässriges Galläpfelinfusum einige Monate in einer flachen Porcellanschale der Luft ausgesetzt wird, die Flüssigkeit schimmelt alsdann und es scheiden sich nach und

nach braun gefärbte Krystalle von Gallussäure aus, die durch Auflösen in Alkohol oder Wasser mit einem Zusatz von gereinigter thierischer Kohle entfärbt werden.

Eigenschaften. Die Gallussäure erscheint entweder in weissen oder schwachgelblichen, seidenglänzenden, geruchlosen, schwach säuerlich zusammenziehenden Nadeln, röthet Lakmuspapier, ist in 3 Th. kochendem, 24 Th. kaltem aq. und in 4 Th. kaltem und gleichen Th. kochendem Alkohol löslich, wird durch Schwefelsäure in Essigsäure, durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, reducirt namentlich sehr schnell in der Wärme die Salze edler Metalle, als Silber, Quecksilber u. s. w., erzeugt in den Lösungen der Eisenoxydsalze dunkelblaue, in freien Säuren lösliche, in den Lösungen der Blei- und Zinnoxysalze weisse, in den Wismuthsalzen gelbe Niederschläge, durch die Wärme wird sie in Kohlensäure, Pyrogallussäure und in Melangallussäure zersetzt, und mit den Alkalien bildet sie bei völligem Abschlufs der Luft farblose, durch den Zutritt des atmosph. Sauerstoffs braun werdende Salze, und es kann deshalb dieses Verhalten als Reagens zur Auffindung von Alkalien angewandt werden; enthalten aber die fraglichen Flüssigkeiten zugleich auch Kalk oder Bittererde, so werden die Flüssigkeiten getrübt und es entstehen schwarzgeärbte Niederschläge. Von der Gerbesäure unterscheidet sich die Gallussäure, dafs sie die Leimlösung nicht fällt.

Anwendung. Die reine Gallussäure wird weniger, sondern vielmehr die wäfsrige oder geistige Galläpfelinctur, welche also aufser Gallussäure noch Gerbesäure enthält, angewandt, und zwar als Reagens zur Fällung organischer Basen (Alkaloide) und zur Entdeckung der Metallsalze.

Gallertsäure (Acidum pecticum).

Diese im Pflanzenreiche und besonders in den saftigen Wurzeln, als weissen Rüben, Möhren, sowie auch in vielen Früchten vorkommende, von Braconnot entdeckte Säure hat seinen Namen von dem griechischen $\pi\eta\gamma\omega$

erhalten, bildet sich bei der Behandlung des Pectins *) mit Kali und Natron und wird am Leichtesten nach Berzelius (S. dessen Lehrb. d. Chemie) auf folgende Weise dargestellt: Man zerreibt weiße Rüben oder gelbe Möhren zu einem Brei, presst und wäscht den Rückstand wiederholt mit Regenwasser, rührt 50 Th. der ausgepressten Masse mit 300 Th. Regenwasser und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Th. gelöstes Ätzkali hinzu, kocht $\frac{1}{4}$ Stunde lang, seiht noch heiß durch, vermischt die Flüssigkeit mit Chlorkaliumlösung, wäscht den erhaltenen Niederschlag aus; kocht die erhaltene pectinsaure Kalkerde mit Wasser und fügt Salzsäure hinzu und wäscht den erhaltenen gallertartigen Niederschlag von Pectinsäure mit Wasser aus. Bei diesem beschriebenen Verfahren wird durch die Behandlung des gepressten Rückstandes der weißen Rüben mit Ätzkali das in den Rüben befindliche Pectin in Pectinsäure verwandelt, welche mit dem Kali pectinsaures Kali bildet, und durch den Zusatz von Chlorkalium wird in Wasser unlösliche pectinsaure Kalkerde gebildet; wird diese mit Salzsäure behandelt, so wird ihr die Kalkerde entzogen und die Pectinsäure bleibt zurück.

Eigenschaften. Die getrocknete Säure bildet eine farblose, durchsichtige, gesprungene Masse, wird von der Salpetersäure in Oxal- und Schleimsäure verwandelt, bildet mit den Alkalien pectinsaure Salze, die durch Zucker, Alkohol geleeartig gefällt werden, sowie in den Lösungen der Metallsalze voluminöse Niederschläge erzeugen, weshalb sie auch von Braconnot als Gegenmittel namentlich bei Blei- und Kupfervergiftungen vorgeschlagen wurden. Außerdem benutzt man besonders das pectinsaure Kali zur Bereitung der Gelees.

*) Das Pectin wird erhalten, wenn der ausgepresste Saft weißer Rüben mit Alkohol vermischt, und der Niederschlag auf dem Filter wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgesüßt und getrocknet wird.

II. Alkaloide,

Chinin und Cinchonin.

Beide von Dunkan, Pelletier und Caventou entdeckte Chinabasen sind als die wirksamen Bestandtheile der Chinarinden anzusehen, und zwar präexistirt das China mehr in der Königschina, während das Cinchonin mehr in der braunen Chinarinde vorherrscht.

Darstellung. Zur Darstellung derselben werden die Chinarinden in ihrem gröblich gepulverten Zustande (auch die Rückstände von den Chinadecocten können hierzu noch mit angewandt werden) mit ihrem 8fachen Gewichte Wasser gekocht, welchem man 5 Proc. Schwefelsäure zugemischt hatte und dieses Kochen wird noch 1 oder 2 Mal wiederholt, so daß also die Chinarinde vollständig erschöpft werde. Hierauf wird die Flüssigkeit mit $\frac{1}{4}$ des Gewichts der angewandten Chinarinde ungelöschtem Kalk vermischt, und sobald die Flüssigkeit alkalisch zu reagieren beginnt, wird die rückständige Kalkmasse mit etwas Wasser ausgesüßt, ausgepreßt und dreimal mit Alkohol von 0,836 gekocht; der Alkohol wird dann abfiltrirt, mit etwas Wasser vermischt und abdestillirt; als Rückstand erhält man nun das Chinin und Cinchonin als eine bräunliche, zähe Masse. Nach Stoltze soll die gröblich gepulverte Chinarinde mit 6fachem Gew. Kalkwasser gekocht werden, bis Alles einen Brei bildet, welcher nach dem Erkalten ausgepreßt wird. Diese Operation kann noch 1 oder 2 Mal wiederholt werden. Hierauf wird die ausgekochte Chinarinde mit so viel Wasser, dem man $\frac{1}{10}$ Salzsäure von 1,175 zusetzt, angerührt, daß das Ganze einen Brei bildet, welchen man bei einer Temp. von 50° 24 Stunden digerirt. Die Flüssigkeit, welche die Chinabasen enthält, wird abfiltrirt, die rückständige Masse wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, durch Abdampfen concentrirt und durch Ätzkali werden die Chinabasen gefällt.

Um die beiden Chinabasen von einander zu trennen, werden sie in so viel verdünnter Schwefelsäure aufgelöst,

dafs letztere etwas vorwaltet; hierauf wird die Lösung zur Krystallisation verdampft, woraus dann beim Erkalten das schwerer lösliche Chininsalz als ein saures schwefelsaures Salz fast vollständig herauskrystallisirt. In der Mutterlauge dagegen bleibt das Cinchonin aufgelöst, aus welcher das Cinchonin durch eine Lösung von Ätzkali gefällt wird. Auf gleiche Weise wird auch, wenn das schwefelsaure Chinin in Wasser gelöst wird, durch Ätzkali das Chinin gefällt, welches sich in weissen käseähnlichen Flocken ausscheidet und mit aq. mehrere Male ausgesüßt werden muß. Das ausgeschiedene und mit Wasser ausgesüßte Cinchonin dagegen wird in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus dann beim Erkalten das Cinchonin herauskrystallisirt. Wird die Mutterlauge nochmals verdampft, so krystallisirt noch etwas Cinchonin heraus, das Chinin aber, was dem Cinchonin noch adhärte, bleibt in der Mutterlauge zurück. Nach Michaelis erhält man aus Hj Cortex chinae regius 286 Gran reines Chinin, und aus Hj China fusca hualmies 60 Gran Cinchonin und 34 Gran Chinin.

Eigenschaften. Das Chinin (Q^{\dagger}) krystallisirt aus seiner Lösung im wasserfreien Alkohol in seidenglänzenden, geruchlosen Nadeln und entspricht folgender Formel: $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$ (Liebig); es schmeckt sehr bitter, ist leicht schmelzbar, zum Theil flüchtig, in Wasser wenig löslich, 90 Proc. Alkohol lösen in der Siedhitze beinahe $\frac{1}{2}$ Chinin auf, reagirt alkalisch, Jodtinctur färbt es braun, Chlorgas färbt in aq. suspendirtes Chinin roth und bewirkt seine Auflösung, die auf Zusatz von Ammoniak grün, auf Zusatz von Säuren aber wieder verschwindet und je nach der Menge entweder blau oder roth wird (André, Ann. de Ch. et de Phys. 1839. Juin. p. 195 — 201). Das Cinchonin (C^{\dagger}) krystallisirt in farb- und geruchlosen, durchsichtigen, geschobenen, 4seitigen Säulen oder Nadeln, und entspricht folgender chem. Formel: $\text{C}^{20} \text{H}^{22} \text{N}^2 \text{O}$. Es bricht das Licht, in kaltem aq. ist es nicht löslich, aber in 2500 Th. kochendem aq., leichter aber in heissem und absolutem Alkohol, schmeckt bitter und reagirt wie das

Chinin alkalisch. — Sowohl das Chinin als auch Cinchonin bildet mit den Säuren theils basische, theils neutrale und saure, in Alkohol und Wasser mehr oder weniger lösliche Salze. In ihren Lösungen erzeugt Galläpfelinctur in Wasser unlösliche, voluminöse, weiße, käseartige Niederschläge*) (Bitannate), noch $\frac{1}{2000}$ Chinin und Cinchonin wird nach Henry durch Gerbsäure angezeigt, und es läßt sich demnach dieses Verhalten anwenden, um den Chinin- und Cinchoningehalt der Chinarinden zu bestimmen. Ferner erzeugen in den Lösungen derselben reine und kohlenraure Alkalien weiße, Quecksilberchlorid einen schleimigen, phosphorsaures Natron, weinsteinsaures Kali, sowie auch salpetersaures Silberoxyd weiße, Platinlösung gelbe, krystallinische Niederschläge. Das officinelle basisch schwefelsaure Cinchonin wird bereitet, indem man sehr verdünnte Schwefelsäure mit einem Überschufs von Cinchonin in der Wärme behandelt und die Lösung noch heiß filtrirt, woraus dann beim Erkalten das Salz in durchsichtigen, farblosen, 4seitigen Säulen herauskrystallisirt. Die Darstellung des schwefelsauren Chinins s. S. 597. Dasselbe krystallisirt in biegsamen, zarten, sammetartig glänzenden Nadeln oder Blättchen.

Prüfung und Anwendung. Sowohl das Chinin als das Cinchonin müssen die oben angegebenen Eigenschaften zeigen, und wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt werden, dürfen sie keinen Rückstand hinterlassen, im entgegengesetzten Falle sie sonst entweder Amylon, Asbest oder Kalk enthalten würden. — Sie werden entweder in ihrem reinen oder in ihrem mit Säuren verbundenen Zustande als Salze innerlich angewandt, wobei auf das angegebene Verhalten Rücksicht genommen werden muß.

Morphin (Morphium).

Das von Sertürner 1816 als ein Alkaloid beschrie-

*) Dieselbe Zersetzung oder vielmehr Fällung des Chinins und Cinchonins findet beim Erkalten der Chinadecocte durch das Chinaroth (Gerbstoff) statt, was aber durch einen Zusatz verdünnter Säuren verhindert wird.

bene Morpium (von *μορφειν* benannt) findet sich in dem Saft des Opiums, sowie auch in dem mehrerer einheimischen Opiumarten, nebst Narcotin, Codein, Thebain und einigen andern nicht basischen Stoffen gebunden an Meconsäure, und entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung folgender chemischen Formel: $C^{34} H^{56} N^2 O^6$.

Bereitung. Nach Duflos Erfahrung wird durch doppelt-kohlensaures Kali aus einer Opiumlösung nur das Narcotin gefällt, das Morpium dagegen bleibt in der Flüssigkeit gelöst; er gründete deshalb auf dieses Verhalten ein Verfahren, das Morpium zu bereiten. Demgemäß wird 1 Theil Opium in Stücke zerschnitten, wiederholt mit der dreifachen Gewichtsmenge aq. ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt und mit einer kalt bereiteten Lösung von 2 $\frac{3}{4}$ doppelt-kohlensaurem Kali unter beständigem Umrühren vermischt, die Flüssigkeit zum Klären einige Zeit der Ruhe überlassen, hierauf filtrirt, bis zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit 2 Tage lang der Ruhe überlassen. Das ausgeschiedene Morphin wird gesammelt, in 16—20 Unzen Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt wurde, aufgelöst, mit Weingeist vermischt, mit Thierkohle gereinigt, filtrirt, mit Ätzammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction vermischt und 48 Stunden lang der Ruhe überlassen. Das auskrystallisirte Morphin wird dann auf einem Filter gesammelt, und wenn es noch nicht rein genug ist, wird es mit siedendem Alkohol behandelt, aus welchem nun das Morpium rein herauskrystallisirt. Einige andere empfehlungswerthe Methoden von Preufs s. Ann. d. Pharm. Bd. 26, ferner Geiseler, über die Prüfung des Opiums auf seinen Morphingehalt, Arch. d. Pharm. XX. S. 218—220, über denselben Gegenstand Ollivier, Labarraque und Gaultier de Claubry, Ann. d'Hyg. 1839. Oct. p. 374—393, dessen Auszug im ph. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 822. Theer, über Darstellung d. Morphins Buchn. R. XVIII. S. 166.

Eigenschaften. Dasselbe stellt kleine, durchsichtige, glänzende Krystalle dar; wird es erhitzt, so schmilzt es, wird es an der Luft noch stärker erhitzt, so brennt

es mit heller Flamme, löst sich in 1000 Th. kaltem (enthält das aq. zugleich Alkalien gelöst, so wird es, sowie auch in Kalkwasser in beträchtlicher Menge gelöst, von concentrirter Salpetersäure wird es mit hyacinthrother Farbe aufgelöst) und 405 Th. kochendem aq., in Äther ist es unlöslich und in Alkohol schwerlöslich. Seine Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter. Wird es mit Amylonkleister und einem Tropfen Jodsäure vermischt, so entsteht eine braue Färbung, durch Eisenchlorid wird es vorübergehend dunkelblau gefärbt. Frisch bereitete Galläpfeltinctur erzeugt einen weißen Niederschlag. Wird es nach Masson mit Chlorwasser und Ammoniak vermischt, so entsteht eine dunkelbraune, durch Zusatz von mehr Chlor wieder verschwindende Färbung (es könnte deshalb als Reagens angewandt werden), die violette Lösung des mangansauren Kali wird schön grün gefärbt. Mit den Basen bildet es krystallisirbare, neutrale, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze, in deren Lösung Jodtinctur einen schwerlöslichen chocoladenbraunen Niederschlag erzeugt; Goldchlorid bewirkt Anfangs eine vorübergehende, graue Färbung, dann scheidet sich metallisches Gold ab. Das gebräuchlichste und wegen seiner leichten Löslichkeit wohl anwendbarste Morphinsalz ist das essigsäure Morphin, *Morphium aceticum*, welches durch Auflösen des *Morphiums* in verdünnter Essigsäure und Verdampfen bis zur Krystallisation dargestellt wird. Es stellt weiße, in Wasser und Weingeist (in Äther unlöslich) leicht lösliche, perlmutterglänzende Nadeln dar und wirkt, wie das *Morphium*, giftig, indess wegen seiner leichten Löslichkeit energischer. Gegen Reagentien verhält es sich wie das reine *Morphium*.

Prüfung. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel muß es vollständig verbrennen, und wird eine Lösung mit doppeltkohlensaurem Natron vermischt, so darf kein Niederschlag entstehen, sonst enthält es Narcotin.

Anwendung. Das *Morphin*, sowie seine Salze werden äußerlich und innerlich angewandt; wegen seiner Schwerlöslichkeit sollte stets das essigsäure *Morphium* an-

gewandt werden, wobei das oben angegebene Verhalten berücksichtigt werden muß.

Strychnin (Strychninum) [†]St.

Dieses Alkaloid wurde von Pelletier und Caventou 1818 entdeckt und kommt gleichzeitig noch mit einem andern Alkaloide, dem Brucin, an Igasursäure gebunden in den Ignatiusbohnen, den Krähenaugen u. s. w., sowie auch in dem Upas oder Woorara, womit die Eingebornen von Borneo ihre Pfeile zu vergiften pflegen, vor. Es entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung folgender chemischen Formel: $C^{30} H^{32} N^2 O^3$.

Bereitung. Dasselbe wird am Zweckmäßigsten nach dem von Duflos angegebenen Verfahren folgenderweise bereitet: Eine beliebige Menge geraspelter Krähenaugen werden zu wiederholten Malen mit der 4—5fachen Menge rectificirten Weingeistes ausgezogen, die vermischten Auszüge mit etwas Salzsäure angesäuert, der Weingeist abdestillirt, der wäßrige Rückstand von den abgelagerten, harzigen Theilen abgegossen, dann bis zur schwachen alkalischen Reaction mit einer wäßrigen Lösung von doppeltkohlensaurem Kali vermischt, abfiltrirt, und nun wird so viel Ätzzammoniakflüssigkeit hinzugesetzt, als man doppeltkohlensaure Natronlösung angewandt hat. Man läßt das Ganze 48 Stunden und darüber bei Seite stehen, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, trocknet ihn bei gelinder Wärme, zerreibt ihn zu einem feinen Pulver, übergießt letzteres in einem verschließbaren Glase mit der 4fachen Menge wasserfreien Weingeistes und läßt das Ganze unter häufigem Schütteln einige Stunden hindurch in Berührung. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem unaufgelösten Producte getrennt und die Operation von Neuem wiederholt. Der Rückstand wird endlich auf einem Filter gesammelt, getrocknet und so lange zu wiederholten Malen mit aq. ausgekocht, bis das erkaltete Filtrat beim Zusatz einiger Tropfen acid. nitr. conc. nicht mehr bräunlichroth gefärbt wird. Das unaufgelöste Strychnin wird gesammelt und getrocknet. Sollte dasselbe noch

nicht ganz frei von allen fremdartigen Substanzen seyn, so wird es von Neuem in gewässertem Weingeist gelöst, filtrirt, woraus sich dann beim freiwilligen Verdampfen das Strychnin in Krystallen ausscheidet. Die geistigen und wässrigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlages können auf Brucin benutzt werden. 1 Pfund Brechnüsse liefern nach D u f l o s 35 — 40 Gran Strychnin und 15 — 20 Gran Brucin.

Eigenschaften. Ist das Strychnin rein, so erscheint es in geruchlosen, luftbeständigen, weißen, 4seitigen Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, schmeckt sehr bitter, tödtet sehr rasch, auf welchem Applicationsweg es auch in den Organismus gelangen möge, und es ist deshalb bei der Bereitung, Aufbewahrung und der Anwendung die größtmögliche Vorsicht nöthig. Da das Strychnin meinen Untersuchungen zufolge *) selbst aus den verdünntesten Lösungen durch Barytwasser in einen unlöslichen Zustand versetzt wird, so gründete sich darauf ein chemisches Gegenmittel, und in der That bewährte sich dieß, wie ich mich durch mehrfach an Kaninchen, Hunden und Katzen angestellte Untersuchungen überzeugte, vollkommen. Es reagirt alkalisch und wird bei + 312 und 315° zerstört. Von Salpetersäure wird es mit gelblich grüner Farbe aufgelöst. Es ist in Wasser schwerlöslich und bedarf nämlich zur Lösung 6667 Th. kaltes und 2500 Th. kochendes Wasser; von 24 Th. freiem Alkohol und Äther wird es nicht aufgelöst, nach D u f l o s löst es Alkohol von 0,889 5 Proc. auf, wird, wie die übrigen Alkaloide, durch Chlor, Brom und Jod zersetzt und in der Lösung entsteht durch Galläpfelinctur ein weißer, durch Silbersolution ein bräunlich rother, durch Goldlösung ein bläulicher Niederschlag. Mit den Säuren bildet es in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Salze, von denen sich besonders das essigsäure Strychnin auszeichnet. In den Lösungen dieser Salze entstehen durch Jodkalium und Chlorsäure weißer, in Gold- und Platinlösungen gelber,

*) Erdm. Journ. f. pr. Chem. III. B. 317 — 321.

Alkalien und Galläpfelinctur ebenfalls reichliche weiße Niederschläge, und wird, wie ich gezeigt habe *), eine essigsäure Strychninlösung mit einer wässrigen Lösung von Schwefelcyankalium vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit, und bei der leisesten Berührung fällt daraus ein in feinen, weißen Sternchen krystallisirtes, unlösliches Salz (schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin) nieder. Wird die Flüssigkeit bis zu 70° erhitzt, so löst sich dieser wieder auf, scheidet sich aber bei + 17,5° in seidenglänzenden Nadeln wieder ab; diese Reaction tritt noch ein, wenn eine Flüssigkeit noch $\frac{1}{375}$ Strychnin gelöst enthält **). Vergleichungsweise mit andern Alkaloiden als Codein, Brucin, Narcotin, Veratrin, Chinin und Cinchonin angestellte Untersuchungen überzeugten mich, daß dieses Verhalten des Schwefelcyankaliums zu dem Strychnin so charakteristisch ist, daß ich dasselbe unbedingt für das beste Reagens zur Entdeckung des Strychnins in medico-legalen Fällen empfehlen kann. Sublimatlösung ist zwar ebenfalls sehr empfindlich, indess in den Lösungen anderer Alkaloide entstehen gleiche Niederschläge.

Die gebräuchlichsten Salze des Strychnins sind das salpetersäure und das essigsäure Strychnin. Ersteres wird erhalten durch Sättigen stark verdünnter Salpetersäure mit Strychnin und Verdunsten bis zur Krystallisation, woraus es dann in farblosen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Letztes, das essigsäure Strychnin, wird durch Auflösen des Strychnins in concentrirtem Essig und Verdunsten erhalten, woraus es aber sehr schwierig in seidenartig glänzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist, wie schon oben erwähnt, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, und würde sich sonach am Vorzüglichsten zum medicinischen Gebrauch eignen.

*) Erdm. Journ. f. pr. Ch. Bd. 8. S. 352 u. meine Diss. inauguralis toxicologico-chemica de strychnino p. 24—26.

**) Simon und Sobernheim haben dieses Verhalten (s. deren Lehrbuch der practischen Toxicologie S. 561—662.) geprüft und nicht nur bestätigt gefunden, sondern sogar gezeigt, daß diese Reaction noch bei einer 2000fachen Verdünnung statt findet.

Prüfung. Dasselbe ist dann als rein zu betrachten, wenn es die oben erwähnten Eigenschaften zeigt, und wenn, indem $\frac{1}{30}$ Gran in höchst verdünnter Essigsäure aufgelöst und mit Schwefelcyankalium vermischt wird, der oben beschriebene krystallinische Niederschlag erfolgt.

Anwendung. Das Strychnin, sowie seine Verbindung mit Säuren werden als Medicamente angewendet, erfordern aber wegen ihrer intensiven Wirkung die größte Vorsicht.

III. Indifferente Körper.

Z u c k e r.

Derselbe ist als ein Product des Vegetationsprocesses anzusehen und zeichnet sich besonders durch seinen angenehmen, süßen Geschmack aus. Man unterscheidet

1) einen der geistigen Gährung fähigen Zucker; dahin gehört a) der Rohrzucker; derselbe findet sich besonders in dem Zuckerrohre (*Saccharum officinarum*), in dem Ahorn (*Acer saccharinum*) und wohl noch in einigen andern Ahornarten, sowie auch in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*); b) der Krümelzucker; derselbe findet sich in den Weintrauben, in dem Honig in Verbindung mit Schleimzucker, in dem Harn, sowie auch nach Müller und Bouchardat in dem Blute Harnruhrkranker, und wird künstlich erzeugt durch Behandlung des Milchzuckers, der Stärke, der Holzfasern, wie z. B. der Sägespäne, des Strohs, der Lumpen oder Leinwand mit Schwefelsäure, ferner durch die Einwirkung der Diastase*), eines Körpers, welcher beim Keimen der Getreidearten entsteht und die merkwürdige Eigenschaft besitzt, bei einer Temp. von 64 — 70° die Stärke in Zucker zu verwandeln; er ist namentlich als derjenige Körper

*) Ein stickstoffhaltiger Körper von Payen entdeckt, hat seinen Namen von dem griechischen *diastasis* wohl deswegen erhalten, weil er gewissermaßen das Vermögen besitzt, die unlösliche Stärkehülle zu durchsprengen und die darin befindliche Flüssigkeit ausfließen zu lassen.

anzusehen, welcher im Maischprocesse thätig ist und so das Amylon in Zucker verwandelt. Noch ehe die Zuckerbildung eintritt, sowohl durch die Einwirkung der Schwefelsäure, als auch der Diastase auf das Amylon, bildet sich namentlich bei dem Einmaischen des Malzschrotes bei einer Temp. von 25—30° das Dextrin*). Auch der Rohrzucker in seinem gelösten Zustande wird bei einer hohen Temp., sowie auch beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt. c) der Schwammzucker, welchen Wiggers durch Extraction des Mutterkorns mit Alkohol erhielt.

Der an Bleioxyd gebundene Rohrzucker entspricht nach Berzelius folgender Formel: $C^{12} H^{20} O^{10}$, der krystallisirte dagegen $= C^{12} H^{22} O^{11} = 12 C + 11 H^2 O$ und nach Döbereiner $12 C + 12 HO = C^{12} H^{24} O^{12}$; der Traubenzucker stimmt nach Bruners Analyse mit der des Rohrzuckers nach Döbereiner überein. Der Zucker kann als eine salzartige Verbindung von Alkohol und Kohlensäure angesehen werden, da er im Processe der Gährung durch die Einwirkung des Ferment's in gleiche Raumtheile Alkoholgas (d. h. der erzeugte Alkohol im gasförmigen Zustande) und Kohlensäuregas zerfällt. Sowohl der Rohrzucker, als auch der Traubenzucker löst sich in Wasser und Weingeist (der Traubenzucker schwieriger), verbindet sich mit den Salzbasen, wirkt reducierend auf viele Metallsalze und wird durch Salpetersäure in Oxal- und Äpfelsäure verwandelt. Er verhindert die Fäulnis, deshalb bedient man sich des Zuckers zum Einmachen und zur Aufbewahrung von Früchten, sowie zur Bereitung der Syrupe, Pasten, Ölzucker u. s. w. d) der Milchzucker, ein Bestandtheil der Milch der Säugethiere, welcher durch Abdampfen der Molken bis zur Honigdicke erhalten wird, woraus dann beim Erkalten der Milchzucker in weissen, geruchlosen, harten, vierseitigen mit 4 Flächen zugespitzten Säulen herauskrystallisirt. Er ist der

*) Den Namen hat es erhalten, weil dieser Körper die Polarisationsebene nach rechts dreht.

härteste aller Zuckerarten, besitzt einen schwach süßen Geschmack und entspricht folgender chemischen Formel: $C^{24} H^{48} O^{24}$; er wird wie der Rohr- und Traubenzucker durch Salpetersäure in Schleim- und Oxalsäure verwandelt und geht in Verbindung mit Ferment in die geistige Gährung über. Derselbe wird in der Medicin in Mixturen und in Pulverform angewandt und macht den Hauptbestandtheil der Molken aus.

2) Nicht der geistigen Gährung fähiger Zucker; dahin gehört a) Glycion oder Glycyrrhizin, das süße Princip der Süßholzwurzel, b) das Glycerin, Ölsüßs, ein Körper, welcher sich bei der Einwirkung der Fette und fetten Öle mit ätzenden Alkalien oder mit Bleioxyd bildet, und demnach als ein Product des Saponificationsprocesses und der Bleipflasterbildung anzusehen ist. c) Der Mannazucker (Mannit), der Hauptbestandtheil der Manna *).

Wird eine Zuckerlösung mit Ferment **) (Hefe) bei einer mäßigen Temp., z. B. von 15—20° in Berührung gebracht, so tritt sehr bald eine Bewegung der Flüssigkeit ein, das Ferment steigt und fällt, es zeigen sich an dem Ferment eine zahllose Menge von Gasblasen, die durch ihr Entweichen an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Zischen und Brausen verursachen, so dafs, wenn

*) Mit dem Namen Manna werden zuckerartige, an der Luft eingetrocknete Pflanzensäfte bezeichnet, die schon in den frühesten Zeiten theils zur Nahrung, theils als Heilmittel angewandt wurden. Sie entstehen auf verschiedene Weise: 1) durch freiwilliges Ausschwitzen aus den Bäumen, 2) durch Insectenstiche oder 3) wenn verschiedene Insectengattungen die Manna excerniren. Die bei uns gebräuchliche Manna wird durch freiwilliges Ausschwitzen oder durch künstlich gemachte Einschnitte aus mehreren Eichenarten, z. B. *Fraxinus ornus*, *excelsior* und *rotundifolia* gewonnen.

**) Das Ferment entsteht aus dem Pflanzenleim und Pflanzeneiweiß unter Zutritt der Luft; was es aber eigentlich sei, ob es mit Lebenskraft begabte organische Körper oder ob es leblose Körper sind, läßt sich bis jetzt noch nicht mit Gewißheit entscheiden.

große Massen der Gährung unterworfen werden, gewissermaßen die Flüssigkeiten zu sieden scheinen. Nach und nach verschwinden diese Erscheinungen, das Ferment scheidet sich aus, die Flüssigkeit wird hell, schmeckt nicht mehr süß, sondern weinartig und wirkt berauschend. Leitet man das entweichende Gas in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure unter Aufbrausen wieder verschwindet; der gasförmige Körper ist demnächst Kohlensäuregas, und unterwirft man die gegohrne rückständige Flüssigkeit der Destillation, so erhält man eine spirituöse Flüssigkeit (Weingeist). Die Producte dieses Processes, die durch die Einwirkung des Ferments auf eine Zuckerlösung entstehen, sind daher Alkohol und Kohlensäuregas, und zwar liefern nach Döbereiner 100 Th. Zucker 51,2 Proc. Alkohol und 48,8 Proc. Kohlensäuregas.

Sollen aber andere Körper, wie Amylon oder die Pflanzenfaser u. s. w. der geistigen Gährung unterworfen werden, so muß man sie zunächst in Zucker verwandeln; dies geschieht entweder durch den natürlichen (das Malzen) oder durch einen künstlichen Process (durch die Einwirkung der Schwefelsäure, s. S. 604).

Wird nun irgend eine wenige, gegohrne Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so gehen die weinigen Theile in Verbindung mit etwas Wasser über, die wäßrigen, minder flüchtigen dagegen bleiben zurück und das übergegangene Destillat wird

A l k o h o l *)

genannt. Der erste, welcher die Bereitung des Brannt-

*) Das erste Destillat, welches in der Regel nur 20 bis 30 Proc. (d. h. 100 Maafs enthalten 20 — 30 Maafs wasserleeren Alkohol und 70 — 80 Maafs Wasser) Alkohol enthält, wird *Lauter* oder *Lutter* genannt; wird dieses einer nochmaligen Destillation unterworfen, so wird das Destillat *Spiritus vini* genannt und enthält in der Regel 35—45 Proc. Alkohol; es liefert bei wiederholter Destillation den *Spiritus rectificatus*, welcher noch gegen 55 — 60 Proc. Weingeist enthält, und wird

weins oder vielmehr die Abscheidung desselben aus den gegohrnen Flüssigkeiten lehrte, war *Albucasis* im 12. Jahrhundert. Der Alkohol entspricht folgender chemischen Formel: $C^4 H^{12} O^2$, oder $= C^4 H^8 + 2 H^2 O$.

Der im Handel vorkommende Alkohol ist jedoch selten rein, sondern besitzt immer noch einen eigenthümlichen Geruch von Fuselöl und enthält etwas Essigsäure. Von diesem muß er zu pharmaceutisch-medicinischen Zwecken durch eine nochmalige Rectification über gut ausgeglühter Holzkohle und etwas Asche befreit werden. Soll er aber entwässert werden, so gelingt dieses nur, indem man ihn mehrere Male über Substanzen rectificirt, die eine große Neigung haben, sich mit dem Wasser zu verbinden (hygroscopische Substanzen) und dieses gelingt, wenn man den Alkohol über geschmolzenem Chlorcalcium (dazu kann der Rückstand benutzt werden, der bei der Bereitung des *Liq. ammonii caustici* gewonnen wird) oder geglühter Potasche rectificirt oder man entwässert ihn nach dem *Sömeringschen* Verfahren. Zu diesem Zweck wählt man eine Rinds- oder Schweinsblase und befestigt in dieselbe den Hals von irgend einer abgesprengten großmündigen Flasche. In diesen Hals steckt man mittelst eines durchbohrten Korkes einen kleinen metallenen, oder auch in dessen Ermangelung einen hölzernen mit Ölfirniss getränk-Span. Die so vorgerichtete Blase wird nun aufgeblasen, getrocknet, mehrere Male mit Hausenblasenlösung überzogen und wieder getrocknet; man füllt diese Blasen dann mit Spiritus und hängt sie wohlverstopft an einer warmen Stelle auf. Auf diese Weise erhielt *Redtel* (*Vogét's* Notiz. Jahrg. 1839) Alkohol von 96° , *Geiger* sogar von 98° , doch weiter scheint es auf diese Art nicht möglich zu seyn **).

endlich dieser einer nochmaligen Rectification unterworfen, so erhält man den höchst rectificirten Weingeist (*Spiritus vini rectificatissimus*), welcher einem Alkoholgehalt von 80—85 Proc. entspricht.

**) Dieses Verfahren, den Weingeist zu entwässern, gründet sich auf das Anziehen des Wassers der Blase und Verdunsten desselben, während der Alkohol wasserfrei zurückbleibt.

entwässerter Alkohol nochmals über eine geringe Menge geschmolzenes Chlorcalcium überdestillirt, so erhält man ihn wasserfrei, und dann wird er in gut verschlossenen Gläsern mit der Aufschrift Alkohol absolutus aufbewahrt. (Über die Rectification des Alkohols vergl. Soubeiran Journ. de Pharmac. 1839. Janu. p. 1—9, oder dessen Auszug, pharmaceutisches Centralbl. Jahrg. 1839. S. 292—295.)

Eigenschaften. Der völlig entwässerte (absolute) Alkohol zeigt bei $+15^{\circ}$ ein spec. Gew. von 0,7947, siedet bei $+78^{\circ}$ C., ist völlig farblos, schmeckt brennend, riecht durchdringend und angenehm geistig; wirkt berauschend und verhält sich auf die Reactionspapiere völlig indifferent. Er läßt sich in allen Verhältnissen mit dem Wasser mischen, ist sehr entzündlich, verbrennt auf Kosten des atmosph. Sauerstoffs und bildet Kohlensäure und Wasser, und zwar bedarf 1 Vol. Alkoholgas 3 Vol. Sauerstoffgas und liefert 2 Vol. Kohlensäuregas und 3 Vol. Wassergas. Bei den größten Kältegraden kann er nicht zum Erstarren gebracht werden (Hutton, Schweigger's Journ. Bd. 19. S. 301, will denselben bei einer Kälte von -79° C. zum Erstarren gebracht haben), weshalb man ihn auch zum Füllen der Thermometer, zum Messen großer Kältegrade benutzen kann. Wird der Alkohol durch glühende Röhren geleitet, so wird er zersetzt, und befeuchtet man ein Docht, um welches ein feiner Platindraht gewunden wurde, mit Alkohol, zündet denselben an und verlischt die Flamme, so bleibt der Platindraht so lange im Glühen, als noch Alkohol vorhanden ist. Bei dieser unvollkommenen Verbrennung bildet sich Wasser, Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure und außerdem zeigt sich noch ein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch (Lampensäure). Nach Graham bildet der absolute Alkohol mit den leicht löslichen Salzen krystallisirbare Verbindungen (Alkoholate). Er löst viele Körper, die in Wasser unlöslich sind, dahin gehören alle ätherischen Öle, Harze u. s. w., und absorbirt Gasarten.

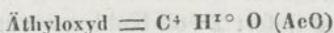
Prüfung. Der Alkohol muß das angezeigte spec.

Gew. besitzen, darf nach Voget beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd und dem Sonnenlichte ausgesetzt nicht roth gefärbt werden, sonst enthält er Fuselöl. Übrigens darf er keinen Nebengeschmack besitzen und durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleiden.

Anwendung. Der wässrige, sowie der wasserfreie Alkohol wird zu den mannichfaltigsten Zwecken als Auflösungsmittel, zur Bereitung der Tincturen, Ätherarten u. s. w. verwendet.

Wird Alkohol mit Schwefelsäure (oder absoluter Alkohol mit Fluorbor) in der Wärme behandelt, so wird der Alkohol, welcher als eine Verbindung von Äthyloxydhydrat angesehen werden kann, durch die katalytische Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt und es entsteht zunächst

Ä t h e r



Schwefeläther, Vitriolnaphtha (Aether sulphuricus, Naphtha Vitrioli), ein Körper, der schon im 13. und 15. Jahrhundert bekannt gewesen ist, von Frobenius aber 1730 wieder beschrieben und in das Leben gerufen wurde. Bei erhöhter Temperatur des Gemisches entläßt die gleichzeitig entstandene Weinschwefelsäure den Äther, welcher durch die katalytische Kraft der Schwefelsäure theilweise in Weinöl und Wasser zerlegt wird, die nebst dem Äther übergehen; gleichzeitig verliert ein Theil des Weinöls seinen Wasserstoff, der sich mit einem Theile Sauerstoff der Schwefelsäure verbindet, während die schwefelige Säure gasförmig entweicht.

Zur Darstellung giebt Liebig folgende Vorschrift: 5 Th. Weingeist von 90 Proc. werden mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat in einem in kaltem aq. stehenden Kupfer- oder Eisengefäß vermischt, diese Mischung in einen Destillirapparat gebracht und durch starkes Feuer in fortwährendem Kochen erhalten, wo Ätherdämpfe gleichzeitig mit Wasser und Weingeistdämpfen übergehen. Indem man diese Producte durch einen guten Kühlapparat leitet,

werden sie verdichtet. Zu der siedenden Mischung in dem Destillirapparat läßt man dem Volumen nach so viel Weingeist von derselben Stärke nachfließen, als an Producten übergegangen ist. Dem erhaltenen Destillat setzt man eine Auflösung von Kalihydrat in Weingeist hinzu, bis deutliche alkalische Reaction bemerkbar ist, und rectificirt im Wasserbade so lange den übergehenden Äther, bis es noch ein spec. Gew. von 0,720—0,725 bei 26° C. zeigt. Man kann es auch vor der Rectification mit Kalkmilch und seinem gleichen Volumen Wasser mischen. Völlig rein erhält man ihn durch mehrtägiges Stehenlassen über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk, und eine neue Rectification über die nämlichen Materien.

Eigenschaften. Der Äther ist wasserhell, sehr dünnflüssig, beweglich, riecht durchdringend, aber angenehm, schmeckt durchdringend kühlend, siedet bei 35,6° C., erstarrt bei — 31 bis — 44° C. und erzeugt beim Verdunsten einen großen Grad von Kälte, ist höchst verbrennlich, und wird ein Gemenge von Ätherdampf mit atmosph. Luft durch den electr. Funken entzündet, so erfolgt eine heftige Explosion. Der officinelle muß nach der Ph. Bor. ein spec. Gew. von 0,730 — 0,740 besitzen. Er löst sich in 10 Th. Wasser und läßt sich mit dem Weingeist in allen Verhältnissen mischen. Vermischt man 1 Th. Äther mit 3 Th. Weingeist, so erhält man die Hoffmann'schen schmerzstillenden Tropfen (Liquor anodynus mineralis Hoffmanni), Schwefelätherweingeist (Spiritus sulphurico-aethereus). Der Äther löst viele Körper, als ätherische Öle, Harze, Balsame, Fette, Pflanzenalkaloide, mehrere Farbstoffe, Chlormetalle und in geringer Menge auch den Phosphor. Wird der Äther in seinem dampfförmigen Zustand durch eine mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre geleitet, so wird der Äther in Aldehyd *) (eine farblose

*) Bildet sich auch bei der Einwirkung des Platinmohrs auf dampfförmigen Alkohol, sowie auch bei der Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure, Alkohol und Manganhyperoxyd.

ätherartig riechende Flüssigkeit) und in ein leicht entzündliches Gasgemenge von Grubengas und ölbildenden Gas zersetzt. Durch Salpetersäure wird der Äther beim Erwärmen in Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure verwandelt.

Prüfung. Der Äther muß das angezeigte spec. Gew. besitzen, nicht sauer reagiren, beim Schütteln mit seinem gleichen Vol. aq. darf sich das Vol. des Äthers nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ vermindern, übrigens darf das Wasser nicht milchig werden, und auf einer Uhrschaale muß er sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen; bleibt hier eine ölige Flüssigkeit zurück, so enthielt er Weinöl.

Anwendung. Der Äther wird innerlich als belebendes Mittel angewandt, äußerlich zum Einreiben als Erkältungsmittel, sowie auch in der analytischen Chemie als Auflösungsmittel.

Gegen gewisse Säuren verhält sich der Äther als eine Base und bildet mit demselben im Entwicklungsmomente die zusammengesetzten Ätherarten, die gewöhnlich mit dem Namen Naphthen bezeichnet werden. Dahin gehören folgende officinelle:

Salpeternaphtha (Aether nitricus, Naphtha nitrica).

Die Salpeternaphtha ist anzusehen als eine Verbindung von gleichen At. Äthyloxyd und salpetriger Säure. Derselbe wird nach Liebig (Annal. d. Pharmac. XXX. S. 142—144.) auf folgende Weise bereitet: „Man bringt in eine geräumige Retorte 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., den Retortenhals verbindet man mittelst einer weiten, rechtwinkelig gebogenen Glasröhre mit einer zweihalsigen Flasche in der Art, daß das eine Ende der Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht. In diese Flasche gießt man eine Mischung von 2 Th. Weingeist von 85 Proc. und 1 Th. aq. und umgiebt sie mit kaltem aq. Die zweite Öffnung der Flasche steht mittelst einer langen weiten Glasröhre mit einem guten Kühlapparate

in Verbindung. Das Erhitzen der Stärke mit Salpetersäure geschieht im Wasserbade; es entwickelt sich reine salpetrige Säure, welche, durch den Weingeist geleitet, sich augenblicklich mit dem Äther desselben verbindet und salpetrigsaures Äthyloxyd bildet, welches in einem continuirlichen Strahle überdestillirt. Durch Zusatz von Wasser wird der Äther vom beigemischten Alkohol und durch Stehenlassen über Chlorcalcium von aq. befreit. Es ist nöthig, der Verbindungsröhre der Retorte mit der zweihalsigen Flasche eine Länge von 2 bis 3 Fufs zu geben und sie während der Entwicklung der salpetrigen Säure mit nassem Papier zu umgeben. Wenn die Erhitzung des Weingeistes nicht sorgfältig vermieden wird, so kommt derselbe bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure von selbst in das heftigste Sieden; von diesem Zeitpunkte an erhält man keinen reinen Salpeteräther mehr.“ Liebig erklärt die Bildung des Salpeteräthers folgenderweise: „Die Salpetersäure zerlegt sich mit 1 At. Alkohol, indem sie an 4 At. aq. des letzteren 2 At. Sauerstoff abgibt, wodurch 2 At. aq., 1 At. Aldehyd und 1 At. salpetrige Säure gebildet werden, welche letztere einen andern At. Alkohol zerlegt in Äther, der sich damit verbindet und in Wasser, welches sich abscheidet.“

Eigenschaften. Dieser so bereitete Äther ist blafs-gelb, von höchst angenehmem Geruch nach Äpfeln und Ungarwein, siedet bei 16,4° C., sein spec. Gew. ist bei 15° C. = 0,947 und mischt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali ohne Bräunung unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und Alkohol. Wird 1 Theil des beschriebenen Salpeteräthers mit 8 Th. fuselfreiem Alkohol vermischt, so erhält man den officinellen Salpeterätherweingeist (versüßter Salpetergeist, Spiritus nitri dulcis, Spiritus nitrico-aethereus). Derselbe ist schwach gelblich gefärbt, nicht so flüchtig, besitzt ein spec. Gew. von 0,840 bis 0,850, läßt sich in jedem Verhältnisse mit dem aq. mischen, schmeckt und riecht minder stark als Äther, und muß, da er an der Luft

sich schnell säuert, in kleinen wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Prüfung. Er muß die angeführten Eigenschaften besitzen, darf Lakmuspapier nicht röthen, und wird er mit Wasser vermischt und angezündet, so darf in der rückständigen Flüssigkeit weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Chlorbaryum eine Trübung erfolgen.

Essigäther, Essignaphtha (Aether aceticus, Naphtha aceti).

Derselbe ist als eine Verbindung von gleichen At. Äthyloxyd und Essigsäure anzusehen, und entspricht demnachst dieser Formel: $C^4 H^{10} O + \bar{A}$. Er wurde im Jahre 1789 vom Grafen Lauragais entdeckt, und wird nach Liebig (Annalen d. Pharmacie XXX. S. 142—144.) durch Destillation eines Gemenges von 10 Th. krystallisirtem, essigsaurem Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist *) von 80—85 Proc. dargestellt. Das Destillat wird in einer tubulirten Retorte so lange mit Kalkhydrat versetzt, als noch eine saure Reaction bemerkbar ist, sodann ein gleiches Vol. Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Auf diese Weise erhält man ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäthers. Die letzten Antheile eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Digestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweiten Male. Bei diesem beschriebenen Verfahren wird durch den Contact der Schwefelsäure. Äther (Äthyloxyd) gebildet, gleichzeitig aber auch wird durch die Schwefelsäure das essigsaure Natron zersetzt, die Essigsäure wird frei, und verbindet sich im Augenblicke ihres Freiwerdens mit dem Äthyloxyd und geht als Essigäther über.

*) Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das feingepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer, wobei für eine gute Abkühlung des übergehenden Destillats stets gesorgt werden muß.

Eigenschaften. Der Essigäther ist eine völlig neutrale, farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende und schmeckende Flüssigkeit, besitzt ein spec. Gew. von 0,882, siedet bei $74-75^{\circ}$ C., läßt sich leicht entzünden und erfordert zur Auflösung bei 18° C. $7\frac{1}{2}$ Th. aq. Mit dem Weingeist läßt er sich in allen Verhältnissen mischen; vermischt man 3 Th. fuselfreien Alkohol mit 1 Th. Essigäther, so erhält man den versüßten Essiggeist (Spiritus aceti dulcis s. Liquor anodinus vegetabilis).

Prüfung. Der Essigäther muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, darf Lakmuspapier nicht röthen, wird derselbe mit Wasser geschüttelt, so darf weder essigsaurer Baryt, noch essigsames Silberoxyd eine Trübung erzeugen, beim Vermischen mit gleichen Th. aq. darf nicht mehr als der 7. bis 8. Th. verschwinden, sonst enthält er Alkohol beigemischt, auch darf er durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleiden, sonst enthält er Blei oder anderweitige metallische Beimischungen.

Chloräther.

Man unterscheidet einen schweren und leichten. Ersterer entspricht dieser Formel: $C^4 H^8 Cl^2$, letzterer dagegen dieser: $C^4 H^{10} Cl^2 = C^4 H^8 H^2 Cl$ und entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Salzsäure und Äther, oder bei der Destillation von Alkohol, Kochsalz und Schwefelsäure. Derselbe stellt eine wasserklare Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch dar, schmeckt süßlich, hinten nach frisch kühlend und besitzt ein spec. Gew. von 0,805—0,845. Der schwere Chloräther dagegen wird gebildet, wenn eine Mischung von Alkohol, Kochsalz, Braustein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird; er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von brennend durchdringendem, kampferartigem Geschmack und besitzt ein spec. Gew. von 1,227.

Weder der leichte noch der schwere Salzäther sind officinell, sondern vielmehr die Auflösung desselben in Alkohol unter dem Namen Spiritus muriatico-aethereus, oder versüßter Salzgeist (Spiritus salis dulcis), zu

dessen Bereitung die Ph. Bor. folgendes Verfahren vorschreibt: Man vermengt 16 z trocknes Kochsalz mit 8 bis 12 z pulverisirtem Braunstein, bringt dasselbe in eine Retorte und übergießt es mit einer erkalteten Mischung von 12 z acid. sulph. conc. und 48 z Alkohol, legt die Retorte in ein Sandbad, fügt an den Hals derselben eine Vorlage, an welcher vorher der Raum bestimmt wird, welchen 30 z Alkohol bei der geneigten Lage einnehmen, welche die Vorlage hat; nachdem man die Fugen gut verkitet hat, wird der Inhalt der Retorte mit gelindem Kohlenfeuer so lange erwärmt, bis 30 z Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird hierauf abgenommen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Reagirt es sauer, so muß es nochmal über gebrannte Magnesia rectificirt werden.

Eigenschaften. Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, die wie der Chloräther schmeckt und riecht, besitzt ein spec. Gew. von 0,835—845 und enthält stets etwas Sauerstoffäther (Aldehyd) beigemischt.

Prüfung. Derselbe muß sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen, darf nicht sauer reagiren, und weder durch salpetersaures Silberoxyd, noch durch Schwefelwasserstoffammoniak eine Trübung erleiden. Findet dieses statt, so enthält er im ersten Falle Salzsäure, im zweiten Mangan, und dann muß er nochmals über gebrannte Magnesia rectificirt werden.

Stärkemehl, Stärke (Amylon *), Amidon).

Dasselbe findet sich vorzüglich in den Saamen vieler Pflanzen, sowohl in den Cotyledonen als im Albumen derselben, in sehr vielen Wurzeln, namentlich in den Wurzelknollen, wie in den Kartoffeln, Convolvulus batutus und edulis, Helianthus tuberosus, Jatropha Manihot u. a., ferner im Stamme mehrer Monocotyledonen, namentlich der Palmen, wie Sagus Rumphii, Cycas revoluta, circinalis u. a., seltner dagegen findet es sich in dem Stamme und

*) Dieser Körper wurde deshalb von Dioscorides *ἀμυλον* genannt, weil es ein Mehl ist, ohne gemahlen zu seyn.

den Ästen zweierzblättriger Pflanzen, endlich findet sich dasselbe noch in mehreren Flechtenarten. Man unterscheidet 3 Arten: 1) die gemeine, gewöhnliche Stärke, 2) das Inulin und 3) die Moosstärke.

a) Die gewöhnliche Stärke wird aus den Saamen der Getreidearten, namentlich des Roggen, Waizen und den Kartoffeln gewonnen; sie entspricht dieser Formel: $C^{10} H^{20} O^{10}$ und zeichnet sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus. Die im Handel vorkommende bildet entweder weisse, zwischen den Fingern leicht zerreibliche Massen, oder ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von 1,53 spec. Gew., ist im kalten aq., sowie auch im Alkohol unlöslich, löslich aber in kochendem Wasser und bildet mit diesem Kleister, welcher größtentheils aus Amidin besteht, wird von den ätzenden Alkalien gelöst, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird, von freiem Jod wird es blau, von Brom orange gefärbt, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme wird sie in Krümelzucker, durch concentrirte Schwefelsäure in Gummi, beim Erhitzen mit Kalihydrat in Oxalsäure verwandelt, und durch Behandlung mit Salpetersäure wird die Stärke eine kleisterartige Masse, die beim Erhitzen zunächst in Gummi, dann in Oxalsäure verwandelt wird.

Anmerkung. Die namentlich als Stärkungsmittel unter dem Namen Arrowroot, aus den Wurzelknollen von *Marantha arundinacia* bereitete, vorkommende Stärke scheint sich der Kartoffelstärke mehr zu nähern und wird sehr häufig dem Arrowroot substituiert *); die im Handel unter dem Namen Sago vorkommende Stärke wird aus dem

*) Nach Gouibourt (Berz. Lehrb. d. Ch. 6. Bd. 3. Anfl.) erkennt man es unter dem Microscope, unter welchem die Arrowrootkörner durchsichtig erscheinen und kleiner sind, als die der Stärke von Kartoffeln, obgleich ihre Form und ihr Volumen auch veränderlich ist. Nach Pfaff geben 10 Gr. gewöhnliche Stärke mit \mathfrak{z} j aq. gekocht eine gallertartige Masse, während dieselbe Menge Arrowroot nur eine schleimige Flüssigkeit liefert.

Marke der *Cycas circinnalis* und *revoluta*, *Sagus Rumphii* u. s. w. gewonnen. Man unterscheidet gewöhnlich 3 Sorten, den weissen, braunen und rothen.

b) Das Inulin hat seinen Namen von *Inula Helenium* (Alantwurzel) erhalten, weil es von Valentin Rose in derselben zuerst aufgefunden wurde; es findet sich ausserdem noch in den Wurzeln von *Angelica Archangelica*, von *Anthemis Pyrethrum*, *Colchicum autumnale*, *Georginia* (*Dahlia*) *purpuria*, in den Erdäpfeln (*Helianthus tuberosus*) u. s. w. und unterscheidet sich von dem Amylon, das es vom Jod gelb gefärbt wird und mit kochendem Wasser keinen Kleister liefert.

c) Die Moosstärke findet sich in mehreren Flechten, vorzüglich in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica* Ach.), löst sich im kochenden Wasser, gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte und wird von dem Jod grün gefärbt.

G u m m i.

Das Gummi kommt ausschliesslich nur in dem Pflanzenreiche vor, entspricht folgender Formel: $C^{12} H^{22} O^{11}$ und wird künstlich erzeugt durch Rösten der Stärke, durch die Einwirkung der Diastase auf die Stärke bei einer Temp. von $65-75^{\circ}$, oder bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke in der Siedhitze und zeichnet sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus. Es bildet eine durchsichtige, meistens farblose, sowohl im kalten, als im heissen Wasser lösliche, im Alkohol, Äther, in ätherischen und fetten Ölen unauflösliche Masse; seine Lösung in Wasser ist klar, aber klebrig, es coagulirt durch Boraxlösung und wird durch Bleisalze, schwefelsaures Eisenoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Kieselfeuchtigkeit gefällt und von der Salpetersäure in Hydrooxalsäure verwandelt. Es werden 2 Arten unterschieden, 1) in kaltem aq. lösliches Gummi, dahin gehört das Arabin, der wesentliche Bestandtheil des arabischen oder Senegalgummi, der Pflanzenschleim, welcher in vielen Pflanzentheilen vorkommt, als in den Flohsaa-

men (*Plantago psyllium*), den Leinsaamen (*Linum usitatissimum*), den Quittenkörnern (*Pyrus Cydonia*) u. s. w.; 2) in kaltem Wasser nur aufschwellendes Gummi, dahin gehört das Bassorin, welches die Hauptbestandtheile des Tragantgummi (*Astragalus creticus*), Salep (*Orchis morio*, *militaris*, *mascula*) und anderer Orchideen, und das Cerasin (*Prunin*), welches den wesentlichen Bestandtheil des Kirsch-, Pflaumen- und Mandelgummi's ausmacht.

H a r z e (Resinae).

Die Harze können theils als salzartige Verbindungen, theils aber auch als Körper von electro-negativer (saurer) Natur angesehen werden, da mehrere mit den Salzbasen Verbindungen eingehen, die sich den Salzen nähern. Sie kommen vorzüglich im Pflanzenreiche, seltner im Thier- und Mineralreiche vor, werden entweder durch Ausziehen der Pflanzentheile mit Alkohol, oder durch Ausfließen (durch gemachte Einschnitte) gewonnen und zeichnen sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind entweder flüssig (Balsame) oder fest, sind meist durchsichtig oder undurchsichtig, unkrystallisirbar, von Farbe weiß, gelblich bis dunkelbraun, in kaltem oder warmem Alkohol mehr oder weniger löslich. Von Äther und ätherischen Ölen werden sie vollständig aufgenommen, lassen sich mit fetten Ölen zusammenschmelzen, vereinigen sich nach U n v e r d o r b e n mit den Salzbasen. Viele enthalten zwei verschiedene Harze. Von den sämmtlichen officinellen Harzen wird in den Officinen nur das

Jalappenharz (Resina jalappae).

bereitet. Zu diesem Zwecke wird zunächst die Jalappenwurzel einige Tage in Wasser geweicht, in Stücken zerschnitten, und so lange zu wiederholten Malen mit neuen Antheilen von Wasser digerirt, bis es ganz farblos abläuft, dann werden sie geprefst und mit Alkohol behandelt, wodurch das Harz aufgelöst wird. Um den Alkohol wieder zu gewinnen und zu neuen Extractionen zu benutzen, wer-

den die alkoholigen Auszüge abdestillirt, das zurückbleibende Harz wird mit Wasser ausgewaschen und im Wasser oder Sandbade so weit abgedampft, bis es sich zwischen den Fingern zu Pulver zerdrücken läßt, worauf es in Stengeln ausgerollt wird.

Eigenschaften. Es enthält 2 verschiedene Harze, ein Weichharz und ein Hartharz, Äther löst 0,3 Weichharz und Terpentinöl 0,7 Hartharz; es ist sowohl in Alkohol, als auch in Essigsäure, sowie auch in Essignaphtha auflöslich, unlöslich dagegen in fetten und flüchtigen Ölen.

Prüfung. Es muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen, auf glühende Kohlen geworfen darf es keinen Geruch nach Terpentin oder Pech verbreiten, und beim Schütteln mit Schwefeläther darf nichts aufgelöst werden, sonst enthält es entweder Guajac oder Lerchenschwammharz beigemengt.

W a c h s (Cera).

Mit dem Namen Wachs bezeichnet man einen aus Cerin und Myricin bestehenden Körper, der als ein Product des Thierreichs anzusehen ist und von eigenthümlichen Organen der Bienen gebildet und ausgeschieden wird. Dasselbe findet sich aber auch schon sehr reichlich gebildet im Pflanzenreich; so bildet derselbe in Verbindung mit etwas Harz den Überzug des Mohnes, des Salates, des Kohles, der Pflaumen, der Weintrauben, der Früchte der Myricaarten, des Croton sebiferum, Tomen semifera, Rhus succedaneum u. s. w. Die gebräuchlichsten Wachsarten sind das Bienenwachs, das Myrthenwachs (aus den Früchten der Myricaarten), das brasilianische Wachs, das Palmwachs (aus der Rinde von Ceroxylon Andicola), das japanische Wachs *) aus den Früchten von Rhus succedanea.

F e t t e.

Die flüssigen Fette werden mit dem Namen Öle (Olea) bezeichnet, die festen dagegen heißen Adeps, Sebum.

*) Über Cera japonica (Japanwachs) von C. A. Bartels vergl. ph. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 61–62.

Sie kommen im Pflanzenreiche und namentlich in den Saamen (in den Saamenlappen) vor, fehlen dagegen in der Substanz der Plumula und Radicula. In den Oliven ist das Öl in dem den Kern umgebenden Fleisch enthalten. Die öereichhaltigsten Saamen gehören den Familien der Cruciferen, der Drupaceen, Amentaceen und Solaneen an. Die Saamen der Hülsenfrüchte und Gräser enthalten dagegen nur Spuren von Öl, und unter den Wurzeln finden wir nur eine einzige, die von *Cyperus esculentus*, welche fettes Öl enthält. Im Thierreiche füllen sie vorzüglich das Zellgewebe aus; sie finden sich aber auch in eigenen Höhlen und Behältern der Organismen.

Die Pflanzenfette werden in der Regel durch Auspressen erhalten (vergl. S. 61—62), die thierischen Fette dagegen werden ausgelassen, d. h. man kocht die in kleine Würfel zerschnittene häutige, feste Substanz in einem guten blanken Kessel mit wenig aq. unter fleißigem Umrühren so lange, bis das ausgeschiedene Fett wasserhell ist, worauf es noch heiß entweder durch grobe Leinwand oder Hanf kolirt wird. Der Rückstand wird wiederholt mit etwas Wasser in der Wärme behandelt, und so lange, als noch etwas Fett sich ausscheidet; das auf diese Weise gewonnene Fett wird gut verwahrt und in kühlen Räumen aufbewahrt.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temp. sind sie entweder fest oder flüssig; die flüssigen im reinen Zustande sind meistens farblos oder nur schwach gelblich oder braun gefärbt und durchsichtig; die festen dagegen erscheinen meistens weiß, oder von beigemischten fremdartigen Stoffen gelb, braun oder grünlich gefärbt. Sie besitzen ein spec. Gew. von 0,918—0,956, sind fast alle geruch- und geschmacklos, fühlen sich fettig an, verursachen auf Papier durchsichtige Flecken (Öl- oder Fettflecken).

Sämmtliche Fette bestehen nach Chevreul aus einem schwer schmelzbaren Fett, dem Stearin (von *στεαρ*, Talg), und aus einem leicht schmelzbaren, dem Elain (von *ελαιον*, Öl), auch Olein genannt. Werden sie bis

300° erhitzt, so werden dieselben unter Entwicklung von brennbaren Gasarten zersetzt, und bei der trocknen Destillation mit Sand oder Ziegelmehl vermengt, erhält man ein Destillat von Ölsäure, Margarinsäure, flüchtige Fettsäure und Brandöl, welches ehemals in den Officinen unter dem Namen Ziegelöl (*Oleum laterum philosophorum*) officinell war. Werden sie erhitzt, so brennen sie mehr oder minder hell mit rufsender Flamme. Sind sie längere Zeit dem atmosph. Sauerstoff ausgesetzt, so wird Essig- und Fettsäure gebildet; sie werden dadurch ranzig und an Geruch und Geschmack verändert. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen lösen sie sich in abweichenden Verhältnissen auf.

Behandelt man die Fette und fetten Öle mit den reinen Alkalien, als Kali und Natron, oder mit Metalloxyden, wie z. B. mit Bleioxyd, so wird Margarinsäure, Elainsäure und Stearinsäure gebildet, die mit den angewandten Salzbasen Verbindungen eingehen und das bilden, was wir Seife (*Sapo*) nennen; zugleich entsteht ein Körper, den ich bereits schon S. 606 mit dem Namen Glycerin, Ölsüß erwähnt habe; der Proceß selbst wird Verseifungsproceß (*Saponificatio*) genannt, und die entstandenen Producte sind als salzartige Verbindungen anzusehen.

Medicinische Seife (*Sapo medicatus*).

Darstellung. Dieselbe wird erhalten, wenn 5 Th. feines Olivenöl mit einer Lösung von 1 Th. *Natr. caustic.* in 3 Th. *aq.* vermischt und unter öfterm Umrühren 36 — 48 Stunden lang bei mäßiger Wärme digerirt wird; nachdem sich das Öl mit dem Natron vereinigt hat wird die Masse bei gelinder Wärme im Wasserbade zum Schmelzen gebracht, dann mit einer heißen Lösung von $\frac{1}{2}$ Th. Kochsalz in 3 Th. *aq.* vermischt und umgerührt, das Ganze wird der Ruhe überlassen, die Mutterlauge abgegossen, die ausgeschiedene Seife dagegen mehrere Male mit *aq. dest.* abgewaschen, in einem durchlöcherten Kasten in

Leinwand gebracht, zerschnitten und an einem luftigen Orte getrocknet.

Eigenschaften. In ihrem reinen Zustande ist sie trocken, weiß, geruchlos, löst sich ohne Rückstand in aq. und Weingeist. Enthält aber das Wasser Erd- oder Metallsalze gelöst, so bilden sich durch gegenseitige Wahlverwandtschaft in aq. unlösliche Seifen; daher trübt sich eine Seifenlösung mit hartem kalkhaltigem Brunnenwasser.

Wird 1 Th. spanische Seife mit 6 Th. Rosenwasser und 1 Th. rectificirtem Weingeist übergossen, bei gelinder Wärme unter öfterm Umschütteln digerirt, die Flüssigkeit filtrirt, so erhält man den Spirit. saponis *), und werden nach der Ph. Bor. 3 $\frac{3}{4}$ trockne, weiße Hausseife und eben soviel spanische Seife, 3vj Kampfer mit $\frac{3}{4}$ xl rectificirtem Weingeist übergossen, bei gelinder Wärme digerirt, nach erfolgter Lösung der Flüssigkeit 3j Ol. thymi, 3jj Ol. Roris marini und 3vj Liq. ammoii caustici zugesetzt und noch heiß in ganze oder halbe Unzengläser filtrirt und zum Erkalten hingestellt, so gerinnt die Lösung und man erhält eine durchsichtige, gallertartige Masse, den Opodoldoc, und werden nach der Ph. Bor. gleiche Theile Jalappenharz und medic. Seife in rectificirtem Weingeist aufgelöst, die Lösungen in einem Sandbade bis zur Pillenconsistenz verdampft, so erhält man die Jalappen-seife (Sapo jalappinus).

Ätherische Öle (Olea aetherea)

Sind, wie schon S. 104—108 gesagt wurde, als die aromatischen und flüchtigen Bestandtheile der Pflanzen anzusehen, denen sie hauptsächlich ihren Geruch verdanken. Sie besitzen alle einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch, scharfen, reizenden Geschmack, sind flüchtig, entweder gelb, grün (von Chlorophyll), blau, röthlich u. s. w. gefärbt, ihr spec. Gew. bei $+12^{\circ}$ R. beträgt zwischen 0,847—1,096, erscheinen bei gewöhnlicher

*) Die durchsichtige (Transparentseife) Seife wird erhalten, wenn man reine Talgseife (Hausseife) in der kleinsten Menge in Weingeist löst, noch heiß filtrirt und in Formen erkalten läßt.

Temp. entweder tropfbarflüssig oder fest krystallinisch, lösen sich in Weingeist, in aq. dagegen sind sie unlöslich. Vom Chlor werden sie in künstlichen Camphor verwandelt, und sind sie längere Zeit dem atmosph. Sauerstoff ausgesetzt, so werden sie dunkler, dickflüssig, und man bemerkt nach eiuiger Zeit in demselben Krystalle von Benzoesäure. Ihre Bereitung und Prüfung s. S. 104—108.

An die ätherischen Öle reiht sich der Camphor, das reinste vorkommende Stearopten, welcher durch Sublimation der zerkleinerten Wurzeln, Stämme, Äste und Blätter von *Persea Camfora* Spreng. (*Laurus Camphora* Linn.) und *Dryabalonops Camphora* Colebr. gewonnen wird.

Farbstoffe (Pigmenta).

Das Colorit der Pflanzen und Thiere ist bedingt durch eigenthümliche Körper (Pigmente), welche bald als Säuren, bald als Basen auftreten; sie verdanken ihre Intensität dem Einfluß des Lichtes, d. h. je mehr die einzelnen Theile dem Lichte ausgesetzt sind, mit desto schönerer Pracht treten die Farben hervor, was uns die Organismen der Tropenländer hinlänglich beweisen. Hinsichtlich ihrer chemischen Constitution schliessen sich einige den Harzen, andere den Extractivstoffen und ihren Absätzen an. Viele Pigmente treffen wir in den lebenden Organismen von minderer Coloritsintensität an, viele erlangen erst ihre Farbenpracht durch den atmosph. Sauerstoff, und in dieser Beziehung nähern sich manche Pigmente den Oxyden, die ebenfalls ihre Färbung den relativen Sauerstoffgehalt verdanken. Das passendste und natürlichste Eintheilungsprincip derselben ist nach ihrer verschiedenen Färbung, und demgemäfs werden sie eingetheilt:

1) in rothe Farben, dahin gehört die des Krapps von *Rubia tinctorum*, die des Fernambuks und Brasilienholzes von *Caesalpinia echinata* und Sapan, die des Campechenholzes (Blauholz) von *Haematoxylon campechianum*, das Erythrin von *Lichen Roccella*, *Parellus tartareus* *) u. s. w., das Coccusroth oder Carminum in den verschiedenen Coccusarten, das

Pseudoalkanin aus der Wurzel von *Anchusa tinctoria* u. s. w.

2) in gelbe Farben, dahin gehört das Wau-
gelb von *Reseda luteola*, das Gelbholzgelb von *Morus tinctoria*, das Gummigelb von *Garcinea Cambogia*,
das Curcumagelb von *Curcuma longa* u. s. w.;

3) in blaue Farben, dahin gehört das Blau der
Veilchen, der Iris, der Malven u. s. w.;

4) in grüne Farben, dahin gehört die grünfär-
bende Blatts substanz (*Chlorophyll*) u. s. w.;

5) in braune Farben, dahin gehört die der brau-
nen Blüten des schwarzen Schotenklee's u. s. w.;

6) in schwarze Farben, dahin gehört das Pig-
ment der Blütenblätter der *Vicia Faba* u. s. w.

Sämmtliche Farbstoffe zeichnen sich durch folgende
allgemeine Eigenschaften aus: sie sind zum Theil in aq.,
größtentheils aber in Weingeist löslich, werden durch's
Licht, sowie durch Chlor und schwefelige Säure gebleicht,
sind geruchlos, zum Theil krystallinisch, besitzen meistens
einen eigenthümlichen herben Geschmack, verbinden sich
mit den Metalloxyden und Erden und bilden die so genann-
ten Farbenlacke.

Anmerkung. Da ich hier nur das Wichtigste aus
der organischen Chemie hervorheben konnte, so empfehle
ich denjenigen, die sich eine kurze und gedrängte Über-
sicht über sämmtliche organische Stoffe zu verschaffen
wünschen, Franz Döbereiner's tabellarische Darstel-
lung der organischen Stoffe. Stuttgart 1837.

*) Wird namentlich die *Lecanora tartarea* (Ach.) zerquetscht, mit
Asche vermischt und mit faulendem Urin in Gährung gesetzt,
bis die Breimasse blau wird, diese dann mit Kalk und Pot-
asche vermischt, die Masse getrocknet, gemahlen und noch
feucht in viereckige Stückchen zerschnitten, so erhält man
das im Handel vorkommende *Lakmus* (*Lacca musica*).