

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:

$\alpha$ ) 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;

$\beta$ ) 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;

$\gamma$ ) 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:

$\alpha$ ) 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;

$\beta$ ) 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 Reduktion 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  $40^{\circ}$  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 ermittelt wurde; je mehr man nun von diesen Säuren zur Sättigung bedarf, desto reiner ist es, d. h. desto mehr kohlen-saures 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, ferner muß 1 Gran 7,5 Gran Weinstein-säure sättigen, wobei gegen 8 Cubikzoll Kohlensäuregas entwickelt werden müssen.

**Anwendung.** Das einfache, sowie auch das doppeltkohlen-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  $\text{CO}^2$  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 weinsteinsäure 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 weinsteinsäure 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.

#### Weinsteinsäures 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 weinsteinsäures Kali (zu 6 Th. krystallisirtem, kohlensaurem Natron sind ziemlich genau 8 Th. saures weinsteinsäures 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 weinsteinsäure 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 Kohlen-säuregas zersetzt, während das Ammoniak mit dem 2. M.G. Weinsäure 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, ge- prüft werden.

Werden endlich 3 Th. gereinigter Weinstein und 1 Th. boraxsaures Natron (Borax) in der 10fachen Ge- wichtsmenge kochenden Wassers aufgelöst, die Flüssig- keit einige Zeit stehen gelassen, von dem noch ausgeschie- denen 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 ge- trocknet werden, so erhält man den Boraxweinstein (Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubi- lis), welcher in 100 Theilen aus 21,184 Kali, 4,679 Na- tron, 10,437 Boraxsäure, 59,661 Weinsteinsäure und 4,039 Wasser besteht, leicht zerreiblich ist, an der Luft zer- fließt und deshalb in hermetisch verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß. Wegen seiner leichten Zerfließ- barkeit 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 wei- ses Pulver dar, ist sehr leicht in Wasser löslich, röthet Lakmuspapier und besitzt einen salzigen, sauren Ge- schmack.

**Prüfung.** In Wasser muß es, ohne Rückstand zu hinterlassen, sich vollkommen auflösen lassen, von Schwe- felwasserstoffammoniak, Goldauflösung und Blutlaugen- salz 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 trockenem 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 verwe-sende 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.

### Essigsäures 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 abgegossen, 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 essigsäures Kali verwandelt.

Eigenschaften. Das nach der oben dargestellten Weise erhaltene essigsäure 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  
lassen 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. hydrojodincum).

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 ( $\text{KS}^3$ ) 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 schwefeligsaureres 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 kohlsaurem 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 *νίτρον* (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).

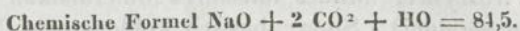
Chemische Formel  $\text{NaO} + \text{CO}^2 + 10 \text{HO} = 143,4$ .

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 aufer 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 Salzirinden, 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 geglühte 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. kohlensaures Natron und kohlensaures 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 kohlen-saures 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 (BaO<sup>2</sup>), 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 weisse 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 kohlensauren Magnesia, sowie auch den Unterschied desselben vom Kalk lehrte. Dieselbe kommt nie rein vor, sondern stets in Verbindung mit Säuren, und zwar 1) mit Kohlensäure als Magnesit und in Verbindung mit kohlensauren 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 einem 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, weisses, 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 Seidschützense, 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 kohlensaurer 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 Großen 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 weissen, farblos durchsichtigen, spiefsigen Krystallen und enthält etwas Chlormagnesium. Löst man dieses aber von Neuem in Wasser, und läßt die Flüssigkeit langsam erkalten, so erhält man es in rhombischen Säulen, während das Chlormagnesium als leichter lösliche Substanz in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, und gießt man die Flüssigkeit von den zuerst entstandenen Krystallen ab, und läßt 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 muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, mit einfach kohlsaurem 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, daß es leicht feucht wird. Enthält es Kalk, so entsteht durch oxalsaures Kali augenblicklich ein weißer 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  $\frac{2}{3}$  kohlsaurem 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 Lapidés cancrorum (Krebssteine), Conchae preparatae (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. Dieselbe 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 Aus-süßen 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. =  $\text{HgCl}$  zu  $\text{zxxvj aq. Calc.}$ , augenblicklich ein rother Niederschlag von Quecksilberoxyd =  $\text{HgO}$ .

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 ( $\text{CaO}^2$ ), 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  $\text{CaCl}$  (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  $\text{CaCl}$  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  $\text{CaCl}$  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 schwefel-saures Gas allmählig zerstörten Lava, wo er durch Auflösen und Krystallisirenlassen gewonnen wird. Man bereitet den Alaun im Grofsen aus den sogenannten Alaun-erzen, 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  $12,5^0$  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 (Homburg'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 bekannten 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



(beschießt) 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 *Roh-eisen* 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 Ätzzammoniak 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 ʒ ʒ Eisendraht, ʒj Zimmtcassia mit 2 ℥ Rheinwein mehrere Tage unter öfterm Umschütteln digerirt, so erhält man den offic. *Vinum*

\*) Chemisch rein und im höchst feinzerteilten 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. martiatium, 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 ( $\text{FeO}$ ), 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 weis 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, dafs das Eisenoxyd das metallische Eisen auf nassem Wege unter Wasserstoffgasentwicklung oxydire, 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, Ätzzammoniak 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 Ätzzammoniak 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 Bestuscheffii*, 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 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 weiße 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 heiße 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 Weinstein 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  $\frac{1}{30000}$  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, Aussüfsen des erhaltenen Niederschlags (kohlen saures Manganoxydul), 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 Flufs 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 Überschuss 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 kohlen-säuren 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 Kupferwismuth erz, mit Schwefelblei als Nadel erz, 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 äußersten 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  $\text{SnS}^2$ ), 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 ( $\text{ZnO}$ ), 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 Wahlverwandtschaft ein weißer Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd und essigsäurem 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  $38^{\circ}$  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 SO<sup>3</sup> des CuO + SO<sup>3</sup> zu FeO + SO<sup>3</sup> 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 Weißglühhitze.

**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  $\text{Cu}^2\text{O}$ . 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 Oxytel 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, daß 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 daß 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  $-32^{\circ}$  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 mehrern 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 ( $\text{HgO}$ ), 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  $\text{NaCl}$  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 ( $\text{HgCl}$ ) 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  $20^{\circ}$  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 ( $\text{HgCl}$ ).

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  $2\frac{1}{3}$  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 doppeltkohlensäuren 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 jodatum flavum [Hg<sup>2</sup>J]) im zweiten dagegen das Quecksilberjodid (Hydrargyrum jodatum 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 Quecksilberkügelchen 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  $\bar{z}$  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 Quecksilberkügelchen 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 ( $\text{AgO}$ ) 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 ( $\text{PtO}$ ) und ein Oxyd ( $\text{PtO}^2$ ).

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 ( $\text{PtCl}^2$ ).

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 \*\*) ( $\text{PtCl}$ ). 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. gröblich 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 ( $\text{SbO}^2$ ), 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, salzig-säuerlichen 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 heifsem 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 aufer 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 Schlip peschen 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 Überschufs 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 Sch lip pe 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  $\bar{\text{z}}$  Sulph. aur. ant. in einer hinreichenden Menge Ätzkalilauge auf, verdünnt mit einer doppelten Menge aq. dest., setzt 6  $\bar{\text{z}}$  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  $10^{\circ}$  und  $12\frac{3}{4}$  von  $100^{\circ}$ ; 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 Uhrschaale 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 =  $\text{AsO}^2\frac{1}{2}$  =  $\text{As}^2\text{O}^5$ , 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 substituiert 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