

Jodsilber, gibt das 3. Glied der Proportion, aus welcher der Jodgehalt einer abgewogenen Menge Substanz berechnet wird (234:126 wie das gefundene Jodsilber zu X = dem darin enthaltenen Jod). Bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen ist die Jodbestimmung durch Silberlösung weniger genau, es muss die Fällung des Jodsilbers aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit vorgenommen werden, in welcher das Chlor- und Bromsilber gelöst bleiben. Für diese Fälle eignet sich besser salpetersaures Palladiumoxydul, das indess kostspielig und weniger leicht beizuschaffen ist. Der erhaltene Niederschlag von Jodpalladium verliert beim Glühen das Jod, aus dem vor und nach dem Glühen erhaltenen Gewichten berechnet sich leicht die Menge des Jod; 100 Jodpalladium enthalten 70.5 Jod und 29.5 Palladium.

Fälschungen. Das Jod unterliegt häufigen Fälschungen; häufig wird es mit Wasser befeuchtet. 1 Unze Jod kann bis über 1 Drachme Wasser enthalten, oft finden sich in der Handelswaare bis 10 Procent Wasser. Das feuchte Aussehen und die mehr pulverige Beschaffenheit des Jod, lassen diese sehr häufige Fälschung leicht erkennen. Beim Erwärmen beschlägt sich die Proberöhre mit Wasserdampf. Von der Darstellung findet sich zuweilen Jodecyan, welches sehr scharf riecht, und sich bei langem Stehen in halbgefüllten Gläsern im oberen Theile, in langen, weissen, nadelförmigen Krystallen absetzt, beim Erwärmen sich zuerst verflüchtigt. Feuerfeste Beimengungen, wie sie im Texte angeführt sind, erkennt man nach dem Verflüchtigen einer Probe an der Beschaffenheit des Rückstandes.

436. Kali aceticum solutum.

Essigsäure Kalilösung.

Liquor terrae foliatae Tartari. Acetas Lixivae solutus.

℞

Reines kohlenstoffsaures Kali ein Pfund.
 Concentrirte Essigsäure so viel nöthig ist,
 bis zur vollständigen Neutralisation.

Die Flüssigkeit werde bei gelindem Feuer zum spec. Gew. 1.200 verdampft.
 Sie sei eine klare, farblose, völlig neutrale Flüssigkeit, von salzig süßlichem, stechendem Geschmache, von fremden Beimengungen frei.

Bemerkungen. Die österreichische Pharmacopöe stellt das essigsäure Kali in wässriger Lösung dar; nach den Vorschriften fast aller Pharmacopöen

wird dasselbe in trockenem Zustande vorräthig gehalten, und der Liquor Kali acetici ex tempore aus 1 Theile des Salzes und 2 Theilen Wasser bereitet. Diese Lösung hat das spec. Gew. 1.15. Unstreitig wäre die Darstellung des trockenen Salzes zweckmässiger gewesen, man hätte dem herkömmlichen Gebrauche nicht huldigen sollen. So wie das kohlen-saure Kali in trockener Form darzustellen und bei guter Verschliessung aufzubewahren ist, so verhält es sich auch mit dem essig-sauren Kali. Die einzelne Dosirung wäre ebenso, wenn nicht zuverlässiger und das Präparat weniger dem Verderben unterworfen.

Hält man sich strenge an die Vorschrift der Pharmacopöe, Erläuterung des Verfahrens. so wird nur dann ein tadelloses Präparat erhalten, wenn reine Materialien zur Darstellung verwendet werden, dann ist allerdings nichts weiter als das Eindampfen der neutralisirten Lösung nöthig, und sogar die Filtration zu umgehen. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe bereitet ist das kohlen-saure Kali frei von Kieselerde, man braucht daher die neutralisirte Lösung nicht einige Zeit zur Abscheidung der Kieselerde stehen zu lassen, ebenso ist die concentrirte Essigsäure durch Rectification aus der käuflichen dargestellt, frei von allen färbenden Stoffen, man hat daher auch nicht die Behandlung der essig-sauren Kalilösung mit Kohle nöthig. Das Neutralisiren des kohlen-sauren Salzes, nimmt man am zweckmässigen in der Schale vor, in welcher die Lösung bis zum vorgeschriebenen spec. Gewichte verdampft wird, man trägt abwechselnd kleine Partien des kohlen-sauren Salzes und der Essigsäure in die Porzellanschale ein, und lässt lieber die Säure als das Alkali vorherrschen. Ein Pfund kohlen-saures Kali = 12 Unzen Mengenverhältnisse der Bestandtheile. fordert zur Neutralisation 10.43 Unzen Essigsäurehydrat, von welchem die officinelle concentrirte Essigsäure 30 Procent enthält, es sind somit 34.76 Unzen concentrirter Essigsäure erforderlich. 12 Unzen kohlen-saures Kali liefern 17 Unzen trockenes essig-saures Kali. In der zum Neutralisiren nöthigen Menge Essigsäure sind nahe 26 Unzen Wasser enthalten. Das Präparat wird daher nach bewerkstelligter Neutralisation nicht mehr weit von der geforderten Concentration 1.20 spec. Gewicht entfernt sein. Zur völligen Vertreibung der Kohlen-säure ist ein Erwärmen der Flüssigkeit jedenfalls nöthig.

Wollte man das Salz im trockenem Zustande darstellen, so Verdampfen zur Trockene. hätte man noch etwa 9—10 Unzen Wasser zu verdunsten. Dieses kann unbedenklich auf dem Sandbade geschehen, denn das essig-saure Kali verträgt eine Temperatur, welche nicht weit unter der schwachen Glüh-hitze liegt, es entlässt auch das Wasser nicht leicht, sondern bildet

noch mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes eine Lösung, die erst bei 169° siedet. Bei einer unter der Siedhitze des Wassers liegenden Temperatur (die preussische Pharmacopöe schreibt eine Wärme von $50-60^{\circ}$ C. vor) lässt sich dieses Salz nicht trocken erhalten, um des völligen Austrocknens gewiss zu sein bringt man zu Ende das Salz zum Schmelzen, und lässt es dann ganz langsam erkalten, die noch warme Masse wird in ein ausgetrocknetes Pulverglas gegeben und gut verschlossen bewahrt. Die wässerige Lösung setzt beim Abdampfen eine weisse Haut von trockenem Salz ab, die sich stets erneuert, so oft man sie wegnimmt, bis endlich alle Flüssigkeit in eine trockene staubige Masse verwandelt ist. Bei starker Abkühlung bilden sich in einer sehr concentrirten Lösung grosse wasserhelle Säulen nach längerem Stehen aus.

Anstatt der concentrirten Essigsäure kann man sich auch des auf dem Kohlenständer (vergl. Bd. I. pag. 5) mit destillirtem Wasser erzeugten Weingeistessigs bedienen. Gefärbten, oder wie dies bei käuflichen stets der Fall ist, mit Brunnenwasser dargestellten Essig zur Neutralisation zu verwenden ist weniger rätlich, weil um ein farbloses Präparat zu erhalten, vorerst die Salzmasse zur Trockene gebracht, bis zum Schmelzen einige Zeit erhitzt, aufgelöst mit Knochenkohle digerirt, filtrirt und wieder eingedampft werden müsste.

Andere Methoden. Die Methoden, das essigsäure Kali aus dem Bleizucker durch Fällung mit kohlen-saurem oder schwefelsaurem Kali darzustellen, sind zu wenig vortheilhaft, als dass man ihnen das Wort reden könnte.

Eigenschaften. Das essigsäure Kali bildet aus Lösungen krystallisirt platt gedrückte Nadeln und Säulen, die Krystallwasser enthalten; beim Verdampfen zur Trockene, erhält man eine lockere, blätterige, blendend weisse Masse, die an der Luft zerfliesst, in weniger als der Hälfte ihres Gewichtes bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, auch in Weingeist sehr leicht löslich ist, neutral reagirt. Die wässerige Lösung wird bei längerer Aufbewahrung zersetzt, unter Schimmelbildung verwandelt sie sich in kohlen-saures Kali. Beim Verdampfen verliert sie etwas Essigsäure. Das trockene Salz färbt sich mit Jod zusammengerieben indig-blau. Mit der äquivalenten Menge concentrirter Essigsäure versetzt vorsichtig eingedampft, und dann nach Hinzufügung überschüssiger Essigsäure längere Zeit unter einer Glasglocke neben concentrirter Essigsäure stehen gelassen, bilden sich blätterige Krystalle von saurem essigsäurem Kali, das in Weingeist schwerer löslich ist, und bei 200° ein Aeq. Essigsäurehydrat abgibt.

Die Prüfung dieses Präparates auf seine Reinheit wird in folgender Weise ausgeführt, man verdünnt eine Probe entsprechend mit Wasser, säuert sie mit Salpetersäure an und setzt salpetersaure Silberlösung zu; es darf keine oder nur eine sehr geringe Trübung entstehen; eine zweite Probe prüft man mit Chlorbarium unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure auf Schwefelsäure. Erzeugen beide eben angeführten Reagentien Niederschläge, so wurde nicht reines kohlen-saures Kali, sondern gereinigte Pottasche zur Darstellung benützt. Alkalische Reaction der Lösung deutet auf einen Gehalt an kohlen-sauren Kali, saure Reaction zeigt überschüssige Essigsäure an, diese ist eher zuzulassen, als die alkalische, welche auch durch eine eingetretene Zersetzung veranlasst sein kann. Stets hat man auch auf einen Metallgehalt des Präparates Rücksicht zu nehmen, der sowohl durch die Essigsäure, als beim Abdampfen in kupfernen, oder Messing- oder Zinngefässen in dasselbe gekommen sein könnte. Man versetzt daher eine Probe mit einigen Tropfen Salzsäure, und hierauf mit Schwefelwasserstoffwasser; es soll weder ein lichtgelber (von Zinn), noch ein dunkler Niederschlag (von Kupfer oder Blei) entstehen, sich auch keine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel (herstammend von un-terschwefliger Säure) zeigen.

Prüfung auf
Reinheit.

† 437. Kali bichromicum crudum.

Rohes chromsaures Kali.

Kali chromicum rubrum. Bichromas Kalicus.

Das in chemischen Fabriken bereitete Salz kommt in grossen vier-seitigen Krystallen von gelbrother Farbe vor, die in 10 Theilen kaltem Wasser sich zu einer orangerothern, sauren, ätzenden Flüssigkeit lösen.

Das saure chromsaure Kali dient weniger als Arzneimittel, denn als Reagens; es wird von der Pharmacopöe als Mittel zur Reindarstellung der concentrirten Essigsäure benützt und gestattet überhaupt, wie bereits bei Acidum nitricum und hydrochloricum ausführlicher besprochen wurde, eine allgemeinere Anwendung um salzsäurehältige Flüssigkeiten chlorfrei zu machen.

Die Bereitung dieses Salzes geschieht fabrikmässig durch Zersetzung des sauren chromsauren Kalks (der beim Schmelzen des gepulverten Chromeisensteins mit Kalkstein erhalten wird) mit kohlen-

Eigenschaften. saurem Kali. Es stellt rothe Säulen oder Tafeln dar, schmilzt unter der Rothglühhitze, verliert in höherer Temperatur Sauerstoff, indem sich Chromoxyd und neutrales Salz bildet. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich herb, wirkt ätzend, und erzeugt böartige Geschwüre; mit kohlen-saurem Kali neutralisirt geht die pomeranzenrothe Farbe der Lösung in eine satt citrongelbe über, beim Erhitzen des trockenen neutralen Salzes tritt eine morgenrothe Färbung auf. Das neutrale chromsaure Kali reagirt alkalisch und ist in Wasser sehr leicht löslich, durch Glühen für sich wird es nicht zersetzt. Versetzt man eine gesättigte Lösung des sauren chromsauren Kali mit Schwefelsäure von 1.78 sp. Gew., so scheidet sich eine hochrothe krystallinische Masse — Chromsäure — ab, die zuerst auf einem Glastrichter, dessen Hals mit Glaspulver gefüllt ist, dann auf einem Backsteine von der anhängenden sauren Flüssigkeit befreit und aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt werden kann. Sie dient in neuerer Zeit als Aetzmittel, namentlich zur Zerstörung der Condylome u. dgl. Organische Substanzen werden von ihr ausserordentlich rasch oxydirt, Weingeist oder Aether auf Chromsäure geträpelt entflammt, dabei verwandelt sich die Chromsäure in grün- oder braungefärbtes Chromoxyd.

438. Kali carbonicum crudum.

Rohes kohlen-saures Kali.

Potassa. Cineres clavellati calcinati. Carbonas Liiviae crudus.
(Pottasche.)

Das in den Pottaschensiedereien bereitete kohlen-saure Kali stellt eine weissliche, amorphe, an der Luft leicht zerfliessende, mit Säuren aufbrausende, in Wasser zum grössten Theile und leicht lösliche, in Weingeist aber unlösliche Salzmasse dar.

Mit fremdartigen Substanzen zu stark verunreinigte ist zurückzuweisen.

Bestandtheile der Pottasche. Die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen sind Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde (?), Kieselerde, Eisen- und Manganoxyd, gebunden theils an organische Säuren, theils an Schwefelsäure, Phosphorsäure, theils an Chlor, Brom und Jod; dabei findet sich das eigenthümliche Verhältniss, dass die Landpflanzen vorzüglich Kali-, die Seegewächse Natronsalze enthalten. Der beim Verbrennen der Pflanzen bleibende Aschenrückstand, kann als der genaue Ausdruck für jene

Verbindungen angesehen werden, welche in den Pflanzen vorkommen, denn während der Verbrennung finden mancherlei Umsetzungsprocesse statt, die sich zunächst in der Bildung von kohlen-sauren Verbindungen aus pflanzen-sauren Salzen zu erkennen geben. Die von verschiedenen Pflanzen beim Verbrennen erhaltene Asche, ist sowohl qualitativ als quantitativ verschieden, und diese Verschiedenheit tritt selbst bei den verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze auf. Die saftreichsten krautartigen Theile der Pflanze, die Blätter und auch die Rinde erhalten die grösste Menge anorganischer Bestandtheile, sie geben daher mehr Asche als das Holz, und von diesem ist wieder das Astholz und der Splint reicher an Salzen, als das Stamm- und Kernholz.

Nachfolgende Tabelle gibt eine übersichtliche Zusammenstellung des Aschengehaltes der für die Pottaschengewinnung wichtigsten Pflanzen. Aschenmengen der Pflanzen.

100 Theile enthalten	Asche	Analytiker	100 Theile enthalten	Asche	Analytiker
Akazien	2.46	<i>Abbene.</i>	Heidelbeere . .	0.68	<i>Mollerat.</i>
Berberitzen . .	0.71	<i>Mollerat.</i>	Hollunder . . .	1.39	"
Besenginster . .	1.48	"	Kartoffelblätter .	1.15	"
Binsen	4.33	<i>Pertuis.</i>	Kiefer	1.68	"
Birken	1.07	<i>Mollerat.</i>	Linde	1.45	"
Brombeeren . . .	0.76	"	Maisstroh . . .	12.20	<i>Saussure.</i>
Distel	4.03	<i>Pertuis.</i>	Nesseln	10.67	<i>Pertuis.</i>
Eiche	1.40	<i>Mollerat.</i>	Pappel	1.30	<i>Mollerat.</i>
Erbsenstroh . . .	5.05	<i>Hertwig.</i>	Platanen	2.30	<i>Abbene.</i>
Erlen	1.39	<i>Mollerat.</i>	Rüben	4.66	"
Farrenkraut . . .	2.90	"	Roggenstroh . .	3.6	<i>Boussingault.</i>
Fichte	1.80	"	Rothbuche . . .	0.61	<i>Mollerat.</i>
Flieder	1.16	"	Sumach	1.71	"
GINSTER	1.62	"	Tanne	0.25	<i>Karsten.</i>
Haferstroh	5.10	<i>Boussingault.</i>		0.32	<i>Hertwig.</i>
Hainbuche	1.14	<i>Mollerat.</i>	Traubenkörner .	8.89	<i>Abbene.</i>
Hasel	0.50	<i>Saussure.</i>	Ulme	2.28	<i>Mollerat.</i>
Hauhechel	1.66	<i>Mollerat.</i>	Wachholder . .	1.84	"
Heckenrosen . . .	0.71	"	Weizenstroh . .	7.00	<i>Boussingault.</i>
Heide	1.41	"			

Beim Behandeln der Asche mit Wasser, findet eine eigenthümliche Trennung der Aschenbestandtheile statt, man erhält in der Lösung alkalische Salze, wogegen die alkalischen Erden, so wie das Eisen- und Manganoxyd an Kohlensäure, Phosphorsäure und

Menge der löslichen und unlöslichen Salze der Pflanzenaschen.

Kieselerde gebunden, unlöslich bleiben. Die Menge der ungelösten Bestandtheile ist stets grösser, als die der löslichen. Die Asche aus Rinden ist an löslichen Bestandtheilen stets ärmer, als die aus der Holzsubstanz.

100 Theile Asche von:	Enthalten		Alkali	Analytiker
	lösliche Bestandtheile	unlösliche Bestandtheile		
Birkenholz	16·0	84·0	12·72	Berthier.
Bohnenstroh	32·91	65·97	29·3 (CO ₂)	Hertwig.
Buchenholz	27·77	72·23	24·0 (CO ₂)	"
" "	22·8	77·6	17·7 (CO ₂)	Henneberg.
" "	21·27	78·73	18·8 (CO ₂)	Böttcher.
" "	18·10	82·0	11·26	Berthier.
Eichenholz	12·00	88	8·11	"
" "	15·2	—	13·7 (CO ₂)	Deninger.
Erbsenstroh	18·8	81·2	—	Berthier.
Erlenholz	27·82	72·18	12·43 (CO ₂)	Hertwig.
Farrenkraut	29·0	71·0	19·84	Berthier.
Fichtenholz	13·6	86·4	7·94	"
Fichtennadeln	12·70	86·3	5·85 (CO ₂)	Hertwig.
Hollunderholz	31·5	68·5	21·54	Berthier.
Kartoffelkraut	6·97	93·03	4·69 (CO ₂)	Hertwig.
" "	4·2	95·8	2·47	Berthier.
Lindenholz	10·48	89·2	6·55	"
Maulbeerholz	25·0	75·0	16·0	"
Nussbaumholz	15·4	84·6	11·27	"
Rebenholz	41·5	58·5	37·3 (CO ₂)	Hruschauer.
Roggenstroh	19·47	80·26	—	Fresenius.
Tannenholz	18·72	81·28	18·72 (CO ₂)	Hertwig.
" "	25·7	74·3	16·8	Berthier.
Weizenstroh	10·1	89·9	5·05	"

Die Hefe vom abgohrenen Wein, welche von aller Flüssigkeit durch Seihen und Auspressen befreit, an der Luft getrocknet und verbrannt wird, gibt ein sehr gutes Materiale zur Gewinnung der Pottasche, 60 Centner trockener Hefe liefern 10 Centner Asche. Auch die Weintrester geben eine reichliche Asche.

Gewinnung der Pottasche. Aus der Holzasche wird die Pottasche durch Auslaugen mit Wasser gewonnen. Dieses geschieht in Bottichen, „Aescher“, welche terrassenförmig reihenweise aufgestellt, mit einem mit Stroh belegten Siebboden und einem Abzapfrohr versehen sind. Man beschickt sie

mit der von Kohlen und Brändern abgeseihten und angefeuchteten Asche und laugt zuerst den vordersten Aescher mit einer Portion Wasser aus. Hat man nicht zu viel Wasser genommen, so ist die abfließende Lauge so concentrirt, dass sie sogleich weiter eingedampft werden kann. Die Asche enthält aber noch immer kohlen-saures Alkali, man laugt daher mit einer 2. oder 3. Portion abermals nach. Die beim 2. Auslaugen erhaltene Flüssigkeit wird auf den nächsten Aescher gegossen, was beim 3. Auslaugen abfließt, passirt einen 2. und 3. Aescher, bevor sie in den Abdampfkessel gebracht wird. Das 3. Auslaugen geschieht stets mit frischem Wasser, während der hiermit erhaltene Auszug die nächstfolgenden 2 Aescher passirt, wird der 1. neu mit Asche beschickt. Solcher Art erhält man concentrirte Lösungen, die zum Verdampfen geringere Zeit und weniger Brennstoff in Anspruch nehmen. Das Eindampfen geschieht in flachen, gusseisernen Kesseln, und wird entweder ununterbrochen bis zum Trockenwerden der Masse fortgesetzt, oder aber in dem Momente, wo sich an der Oberfläche eine Salzhaut zu bilden anfängt, unterbrochen, um auf diese Art die schwer löslicheren Salze durch Krystallisation zu entfernen, und zugleich eine reinere Pottasche in den Handel zu bringen. Für diesen Fall lässt man die eingedampften Laugen einige Zeit stehen, giesst dann von den Krystallen die Mutterlauge ab und dampft diese zur Trockene ein. Die Krystalle werden für sich gesammelt und als schwefelsaures Kali verwerthet. Die trockene Masse ist von unverbrannten organischen Substanzen braun gefärbt, es wird daher diese rohe Pottasche in Calcinirofen weiss gebrannt — calcinirte Pottasche, cineres clavellati. — Bei dieser Behandlung verliert die rohe Pottasche im Flammenofen 15—20 Procent. Das Feuern darf nicht bis zum Schmelzen der Masse gesteigert werden, sonst bleiben die verkohlten Stoffe vom geflossenen Salze eingehüllt und unverbrannt. Die calcinirte Pottasche ist eine harte, poröse, Eigenschaften. körnige Salzmasse, deren weisse Farbe bald ins Perlgraue, Gelbliche oder Bläuliche zieht. Einzelne Stücke zeigen oft blaue und rothe Flecken. Die rothe Färbung rührt vom Eisenoxyd, die graue von Kohlentheilchen her, die blaue wird von einem Gehalte an mangansaurem Kali bedingt. Die Pottasche löst sich niemals vollständig in Wasser auf, bisweilen bleibt ein merklicher Bodensatz, bisweilen bleiben nur leichte Flocken ungelöst zurück. Im löslichen Theile finden sich kohlen-saures Kali, in manchen Sorten auch Aetzkali, Schwefelkalium, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, kiesel-saures Kali, kohlen-saures Natron, mangansaures Kali. Im ungelösten Rückstande findet man Phosphorsäure, Kohlensäure,

Kieselerde, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Thonerde, Sand und Kohle.

Prüfung auf den Alkaligehalt. Der Werth der Pottasche wird zunächst durch ihren Alkaligehalt bedingt. Dieser lässt sich allerdings ungefähr aus dem allgemeinen Verhalten der Pottasche entnehmen. Gute Pottasche zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt nach längerem Liegen, schlechte wird höchstens klümperig; eine gute Waare lässt beim Auflösen in ihrem gleichen Gewichte Wasser höchstens $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes als ungelösten Rückstand, schlechte bedeutend mehr. Es liegt auf der Hand, dass diese Andeutungen beim Einkauf nicht besonders berücksichtigt werden können. Nasse Pottasche wird Niemand kaufen wollen, weil man nicht das Wasser für Pottasche bezahlen will. Von nasser Pottasche kann beim Lösungsversuche weniger als der vierte Theil als ungelöster Rückstand bleiben, darum aber doch die Waare sehr gering sein. Eine Waare, die 25 Procent Wasser enthält und beim Lösungsversuch $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Rückstand lässt, würde getrocknet über ein Drittel an fremden Salzen ungelöst lassen. Zuverlässigere Mittel den

Bestimmung des Wassergehaltes, Werth der Pottasche zu bestimmen, sind folgende. Man bestimmt zunächst ihren Wassergehalt. Zu dem Ende wiegt man in einem zuvor genau tarirten Tiegel eine beliebige Menge Pottasche ab und erhitzt denselben anfangs gelinde, dann allmählich stärker, so lange bis eine über die Mündung gehaltene reine Glasplatte sich nicht mehr mit Wasserdunst beschlägt. Ist der Tiegel erkaltet, so bestimmt man neuerdings dessen Gewicht. Das was er leichter geworden ist, gibt die Wassermenge der Pottaschenprobe an, aus ihr berechnet man den procentischen Wassergehalt nach der Proportion: die abgewogene Menge Pottasche (z. B. 24 Grammen) verhält sich zu der in ihr vorhandene Wassermenge (z. B. 3·5 Grammen) wie 100 Gewichtstheile Pottasche zu x (= 14·5).

Ist der Wassergehalt ermittelt, er beträgt in der Handelswaare gewöhnlich zwischen 7—15 Procent, so bestimmt man den Gehalt

des kohlen. Kali Pottasche an kohlen-saurem Kali. Es kann diess mehr oder minder genau geschehen. Hat man gar keine besonderen Apparate zur Verfügung, so kommt man auf folgende Art zu einem für den gewöhnlichen Bedarf hinlänglich genauen Resultate. Man wiegt in einen

nach der Menge der ausgetriebenen Kohlensäure. genau tarirten Glaskolben eine beliebige Menge Pottasche ab und fügt die doppelte Gewichtsmenge Wasser hinzu; man bringt nun auf dieselbe Wagschale, auf welcher der Glaskolben sich befindet ein Fläschchen mit verdünnter Schwefelsäure und stellt dann durch auf

die andere Wagschale gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Hierauf giesst man langsam die Schwefelsäure in den Glaskolben mit der Vorsicht, dass 1. die Gasentbindung nicht zu stürmisch erfolge; 2. dass etwas mehr Säure zugesetzt werde, als zur völligen Zerlegung des kohlensauren Salzes erforderlich ist, wenigstens das 5fache der officinellen verdünnten Säure vom Gewichte der Pottasche; 3. dass von der Säure selbst nichts auf andere Art verloren gehe. Ist die Zersetzung zu Ende, so begünstigt man durch Schwenken der Flüssigkeit das Entweichen der Kohlensäure, und bringt dann den Kolben sowohl als das Säurefläschchen wieder auf die Wagschale zurück; was an Gewichten entfernt werden muss, um wieder das Gleichgewicht herzustellen, zeigt die Menge der Kohlensäure an, die ausgeschieden wurde; nach ihr berechnet man den Gehalt an kohlensaurem Alkali in der Pottasche, nach der Proportion: das Atomgewicht der Kohlensäure = 22, verhält sich zum Atomgewicht des kohlensauren Alkali = 69.2, wie die gefundene Menge Kohlensäure zu der ihr entsprechenden Menge kohlensaurem Kali. Hat man diesen berechnet, so findet man den Procentgehalt durch die Proportion: die probeweise genommene Gewichtsmenge Pottasche verhält sich zu der in ihr vorhandenen Gewichtsmenge kohlensaurem Kali wie 100 : x.

Die bei dieser Bestimmung vorkommenden Fehlerquellen sind Fehlerquellen. zunächst zwei. Die Entwicklung des kohlensauren Gases bedingt einen Verlust an Wasser, welches das entweichende Gas mit sich reisst; da aber aus dem Gewichtsverluste die Menge der Kohlensäure, respective des kohlensauren Kali berechnet wird, so fällt die Bestimmung zu hoch aus. Der zweite Fehler compensirt einigermaßen den ersten, es bleibt nämlich in der Flüssigkeit Kohlensäure zurück, durch sie wird die Gewichtsabnahme geringer, als sie bei völliger Entfernung der Kohlensäure wäre. Man kann beiden Fehlern begegnen. Verschliesst man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke, der in der einen Oeffnung ein Trichterrohr, in der andern ein Chlorcalciumrohr enthält, und wiegt man diese Vorrichtung mit, so findet der Verlust von Wasser nicht statt, denn die durch das Chlorcalciumrohr entweichende Kohlensäure gibt an das Chlorcalcium das Wasser wieder ab, welches sie aus dem Kolben mit sich nahm. Erwärmt man nach dem Zusatz der Schwefelsäure eine Zeitlang den Kolben, so kann die Flüssigkeit nur wenig Kohlensäure zurückhalten, und treibt man durch das Trichterrohr Luft, so lässt sich aus dem Kolben alle Kohlensäure entfernen. Uebrigens darf man nicht vergessen, dass die ganze Bestim-

mung auf einer gewöhnlichen Tarawage vorgenommen wird, welche für die kleinen eben besprochenen Gewichts-differenzen nicht sehr empfindlich ist. Eben deshalb ist es auch nöthig, diesen Versuch nicht mit zu kleinen Gewichtsmengen vorzunehmen, damit die Fehler jedenfalls nur in die Bruchtheile fallen. Nothwendig muss diese Bestimmung ungenau werden, wenn die Pottasche anderthalb oder doppelt kohlen-saures Alkali, Schwefelkalium oder Aetzkali enthält, in ersterem Falle erhält man einen grösseren Gewichtsverlust, ohne dass demselben ein grösserer Gehalt an dem werthvollen Bestandtheile entspräche, in dem letzteren Falle dagegen bleibt die gefundene Menge hinter der wirklichen zurück. Wird die Pottasche vor dem Versuche stark ausgetrocknet und geglüht, so lässt sich der erste Fehler verbessern, denn das saure kohlen-saure Salz gibt Kohlensäure ab und geht in neutrales Salz über; das in der Pottasche vorhandene freie Kali lässt sich gleichzeitig in kohlen-saures verwandeln und auf diese Art in das Bereich der Bestimmung bringen, wenn man die abgewogene Pottasche mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak befeuchtet, und dann erst austrocknet und glüht.

Volumetrische Probe. Genauer als durch das eben erörterte Verfahren lässt sich die Pottasche auf ihren Gehalt an kohlen-saurem Kali in ähnlicher Weise prüfen, wie bei Acetum crudum Bd. I. pag. 13 folgg. angegeben wurde. Das Verfahren muss geradezu umgekehrt werden. Bei der Prüfung der Säuren bedarf man einer alkalischen Normallösung, bei Prüfung des Alkaligehaltes einer Substanz braucht man als Normallösung eine Säure. Diese kann entweder Schwefelsäure oder auch Weinsäure, oder Kleesäure sein, letztere ist sehr leicht rein zu erhalten und selbst in wässriger Lösung unverändert zu bewahren; mit Recht gibt ihr daher Mohr vor allen andern den Vorzug. Die Kleesäure enthält im krystallisirten Zustande 3 Aeq. Wasser, ihr Aequivalent ist 63. Zur Darstellung der alkalimetrischen Flüssigkeit werden 63 Grammen der krystallisirten Kleesäure zu einem Litre Flüssigkeit aufgelöst. Von der zu untersuchenden Pottasche nimmt man gleichfalls eine Gewichtsmenge, die den Aequivalentenzahlen entspricht, das Aeq. des kohlen-sauren Kali ist 69.2. Man wiegt $\frac{1}{10}$ Aequivalent = 6.92 Grammen von der Pottasche ab, denn diese werden geradezu, wenn sie reines kohlen-saures Kali wären, von 100 Cubik-Centimeter der Probesäure gesättigt. Es zeigen demnach die verbrauchten Cubikcentimeter der Probesäure genau die Procente an kohlen-saurem Alkali an, welche in der Pottasche enthalten sind. Die abgewogene Pottasche löst

man in dem 6fachen Gewichte heissen Wassers auf. Sollte sie sich nicht grösstentheils lösen, so muss man die Lösung filtriren und das Filter mit heissem Wasser aussüssen. Man verdünnt die Lösung, so dass ungefähr die Pottasche in der 10—12fachen Gewichtsmenge Wasser vertheilt ist. Um den Moment zu erkennen, in welchem man die Neutralisation gerade erreicht hat, pflegt man die alkalische Flüssigkeit mit blauer Lakmustinctur zu färben, die Umwandlung der blauen Farbe in die Rothe deutet an, dass bereits freie Säure in der Flüssigkeit ist, da jedoch diese Farben-Umwandlung auch die frei werdende Kohlensäure bewirkt, so fehlt es gerade bei der Bestimmung der kohlensaurer alkalischen Salze an einem zuverlässigen Kriterium für die erreichte Neutralisation. Man behilft sich in verschiedener Art. Am gewöhnlichsten wird die zu prüfende Pottaschenlösung bis zum Siedpunkte erwärmt, damit die frei werdende Kohlensäure sogleich entweiche und von der Flüssigkeit nicht zurückgehalten werden könne, oder man prüft, wenn die blaue Farbe des Lakmus bereits ins violette übergegangen ist, die Flüssigkeit nach dem jedesmaligen Zusatz einiger Tropfen Probesäure mit Lakmuspapier und bemerkt, ob die Röthung constant bleibe oder an der Luft wieder nach einiger Zeit verschwinde, wie es der Fall ist, wenn sie von der absorbirten Kohlensäure herrührt (vergl. Bd. I. pag. 15). Mohr macht geradezu die alkalische Flüssigkeit sauer und ermittelt dann, nachdem durch anhaltendes Erwärmen alle Kohlensäure aus der Lösung entfernt wurde, durch eine titrirte kohlensäurefreie Natronlösung den Ueberschuss der zugesetzten Probesäure, die er dann von den verbrauchten Cubikcentimetern abzieht. Die Aetznatronlauge bereitet er in der Art, dass er 1 Aeq. Aetznatron = 31 Gwthl. zu 1000 Cubikcentimeter auflöst. Die von ihm construirten Buretten empfehlen sich vor allen andern durch ihre praktische Brauchbarkeit.

439. Kali carbonicum purum.

Reines kohlensaures Kali.

Kali carbonicum e Tartaro. Carbonas Lixivae purus.
Alcali vegetabile mite depuratum. Sal Tartari.

R

Gereinigtes saures weinsaures Kali . . . nach Belieben
 werde in einem eisernen Tiegel verbrannt, bis dass es ohne Entwicklung von
 Flamme und Rauch glüht. Die rückständige Masse ist öfters mit
 destillirtem Wasser

auszulaugen und die abfiltrirte farblose Flüssigkeit im eisernen, sehr gut gereinigten, oder in einem silbernen Gefässe unter beständigem Umrühren zur Trockene zu verdampfen, der noch warme Rückstand zu pulvern und in einem gut verschlossenen Gefässe zu bewahren.

Es sei ein grobes, weisses, trockenenes, geruchloses Pulver von stark alkalischem Geschmacke, im Wasser sehr leicht und vollständig löslich.

Es darf nicht mit Schwefelsäure, Kieselerde, Thonerde, oder mit Metallen verunreinigt sein, und nur sehr geringe Spuren von Chlor und Kalkerde enthalten.

Erläuterung des Verfahrens. Die Darstellung eines absolut chemisch reinen kohlen-sauren Kali ist seit jeher als eine sehr schwierige Aufgabe betrachtet worden. Aus der Pottasche dasselbe zu gewinnen, wird fast allgemein als nicht erreichbar betrachtet, und doch ist es, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht so umständlich und schwer als man sich vorstellt. Man zieht es vor, die pflanzensauren Verbindungen des Kali als Darstellungsmaterialie für das kohlen-saure Salz zu benützen. Seit jeher war hierzu der Weinstein besonders ausgewählt. Aber ganz in Verkennung des Zweckes und der passendsten Mittel hat man den rohen Weinstein verwendet, oder wenn man schon das gereinigte Salz benützte, so geschah doch das Glühen und die Umwandlung in kohlen-saures Salz in einer Weise, welche nothwendig Verunreinigungen ins Präparat brachte. Bei Anwendung von rohem Weinstein enthält das Präparat Thonerde, Cyankalium und kohlen-sauren Kalk. Ausglühen des Weinstein. Glüht man den Weinstein in Thontiegeln, so wird das kohlen-saure Kali mit Kieselerde und Thonerde verunreinigt, glüht man ihn zwischen Kohlen, so mengt sich die Asche der gebrannten Masse bei und lässt sich nicht so leicht vollständig entfernen. Es ist daher eine wesentliche Bedingung zur Darstellung eines reineren Präparates, dass ein eisernes Gefäss zum Glühen gebraucht werde. Es genügt nicht das Ausglühen nur bis zum Verschwinden von Rauch und Flamme zu unterhalten, es muss noch darüber hinaus einige Zeit fortgesetzt werden, damit die Masse so vollständig verkohlt ist, dass sie das Wasser beim nachfolgenden Auslaugen nicht mehr färben kann. Um die Verkohlung leichter zu bewirken, pflegt man den Weinstein mit reinem Salpeter zu mischen und die Mischung in einem eisernen Gefässe durch einen rothglühenden Eisenstab anzuzünden. Dieses von der preussischen und nordamerikanischen Pharmacopöe empfohlene Verfahren gibt ganz gute Resultate, wenn es mit entsprechender Um-

sicht ausgeführt wird; ein minder geübter Darsteller dagegen kann sehr leicht ein mangelhaftes Präparat erhalten. Zunächst muss die Mischung des Weinstein und Salpeters sehr innig und völlig trocken sein; Mit Zusatz von Salpeter ferner thut man besser, das Gemenge portionenweise in ein bis zum Glühen erhitztes eisernes Gefäss einzutragen und während des Abbrennens das Gefäss mit einem eisernen Deckel zu bedecken, als die ganze Mischung in dem Gefässe vorerst abzubrennen und dann erst stärker zu erhitzen, denn beim ersteren Verfahren kann man sicher sein, dass aller Salpeter vollständig zersetzt und die Masse gleichförmig ausgeglüht sei, während bei dem zweiten Verfahren sich sehr leicht Theile des Gemenges der völligen Verbrennung entziehen, dieses findet besonders dann statt, wenn man mit kleinen Portionen arbeitet, wo die bei der Verpuffung frei werdende Wärme nicht hinreicht die noch unverbrannten Partien in die Verbrennung hineinzuziehen. Durch das nachfolgende Ausglühen kann allerdings der während der Verpuffung begangene Fehler gut gemacht werden, aber auf eine Art, welche eine besonders in ärztlicher Beziehung sehr beachtenswerthe Verunreinigung des Präparates zur Folge hat. Wird nämlich die nicht völlig verpuffte Masse geglüht, so findet allerdings die Zersetzung des noch unverbrannten Weinstein und Salpeters statt, aber unter anderen Umständen als früher. Die Masse enthält überschüssige Kohle, welche die im Salpeter enthaltene Salpetersäure nicht völlig zu oxydiren vermag, es findet daher nebst der Bildung von Kohlensäure, gleichzeitig auch aus dem Stickstoff der Salpetersäure und der vorhandenen Kohle die Bildung von Cyan statt, das an Kalium gebunden, das kohlen-saure Kali verunreinigt. Diese Verunreinigung ist aber viel bedenklicher nicht zulässig. als alle übrigen, die im kohlen-sauren Kali vorkommen können. Nur durch ein sehr genaues Mischungsverhältniss von Salpeter und Weinstein und ein ganz gleichförmiges Abbrennen der Mischung, lässt sich der Entstehung dieser Verunreinigung einigermaßen zuvorkommen. Nimmt man auf 3 Theile Weinstein 1 Theil Salpeter, so enthält die verpuffte Masse Cyankalium, nimmt man gleiche Theile, so wird alle Kohle oxydirt, dagegen enthält die Masse salpetrig-saures Kali. In einem Gemisch von 3 Theilen Weinstein und 2 Theilen Salpeter ist gerade so viel Sauerstoff in der Salpetersäure enthalten, als zur Verwandlung des Kohlenstoffs der Weinsäure in Kohlenoxyd erforderlich ist. Bei dieser Mischung kann demnach die Bildung von Cyankalium nicht mehr leicht statt finden, es wäre diejenige, welche von den oben genannten Pharmacopöen hätte vorgeschrieben werden sollen. Da diese auf 1 Theil

Weinstein $\frac{1}{2}$ Theil Salpeter fordern, so schliessen sie die Möglichkeit einer Verunreinigung ihres Präparates mit Cyankalium nicht aus. Sie verdienen vom ärztlichen und pharmaceutischen Standpunkte keine Nachahmung. Ueberhaupt möchten wir, eben weil bei dem Verpuffen des Gemenges von Salpeter und Weinstein so leicht Unregelmässigkeiten stattfinden können, die der Reinheit des Präparates Abbruch thun, dieses Verfahren nicht bevorzugen, sondern das alte von Wackenroder angegebene vorziehen, nur mit der Modification, dass statt des mit Stärke und Gummischleim ausgestrichenen Thontiegels ein eisernes Gefäss zum Brennen des Weinstens benützt werde.

Auslaugen mit Wasser. Nach der Vorschrift der Pharmacopöe ist die ausgeglühte Masse mit destillirtem Wasser auszulaugen und die filtrirte Lauge zur Trockene zu verdampfen. Das Filtriren kann aber nicht unmittelbar nach dem Auslaugen vorgenommen werden, man muss die Lauge einige Zeit stehen lassen damit die etwa vorhandene Kieselerde, Thonerde und zum Theil auch der kohlen saure Kalk sich ausscheiden können. War das Ausglühen vollkommen, der Weinstein von besserer Qualität, so ist es überflüssig, die einmal zur Trockene eingedampfte Flüssigkeit nochmals in Wasser zu lösen, wie von mehreren Pharmacopöen vorgeschrieben wird. Die Spuren von Kalk, welche das Präparat enthält, lassen sich auf diese Weise nicht wegschaffen. Wackenroder hat vorgeschlagen, das Auslaugen mit Wasser vorzunehmen, dem etwas kohlen saures Ammoniak zugesetzt ist, um auf diese Art die Abscheidung des Kalks zu beschleunigen. Die dubliner Pharmacopöe hat in ihrer Vorschrift diesen Vorschlag aufgenommen. Diesel empfiehlt zu demselben Zwecke heisses Wasser zum Auslaugen. Es heisst wohl sich selbst unnütze Schwierigkeiten machen, wenn man bei pharmaceutischen Präparaten auf die letzten Spuren von völlig harmlosen Verunreinigungen, die der Chemiker bei den meisten seiner Arbeiten als zu unbedeutend vernachlässigt, einen so hohen Werth legt. Wer in der Anwendung von heissem Auslaugewasser Beruhigung findet, mag es immerhin gebrauchen; übrigens wird beim ersten Auslaugen auch das kalte Wasser von selbst heiss, wenn man nicht zu viel auf die ausgeglühte Masse bringt. Die Entfernung des Kalks wird damit nicht gelingen.

Ausbeute. Die Ausbeute beträgt für 3 Pfund Weinstein gewöhnlich nahe 1 Pfund kohlen saures Kali, nach der Berechnung sollten 1.05 Pfund erhalten werden.

Auch aus der Pottasche lässt sich reines kohlen-saures Kali darstellen. Die meisten Pharmacopöen bereiten nebst dem Kali carbonicum purum noch ein Kali carbonicum depuratum aus der Pottasche, gewöhnlich aber in einer Weise, die eben kein besonderes günstiges Resultat liefert; man entfernt damit allerdings die schwefelsauren Salze ganz oder zum grössten Theile, aber dagegen bleibt das kieselsaure Kali und Chlorkalium der Pottasche insgesamt in dem gereinigten Salze. Um diese Beimengungen gleichfalls wegzubringen, verfährt man nach Mayer auf folgende Art. Die rohe Pottasche wird in ihrem doppelten Gewichte kochendem Wasser gelöst, dann filtrirt, die klare Lauge dampft man hierauf in einem eisernen Kessel bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ab, und lässt sie dann an einem kühlen Orte mehrere Tage ruhig stehen, alles schwefelsaure Kali scheidet sich während dieser Zeit krystallinisch aus, und hat man etwas zu stark die Flüssigkeit eingedampft, so beginnt bereits auch die Krystallisation des kohlen-sauren Kali. Beabsichtigt man die Gewinnung eines von schwefelsauren Salzen reinen Präparates, so muss man sich diesen geringen Verlust gefallen lassen. Man giesst die klare Mutterlauge vorsichtig von den Krystallen ab, und dampft sie hierauf neuerdings bis zum spec. Gew. 1:50 ungefähr ein. Die Flüssigkeit bedeckt sich hierbei mit einer Salzhaut, die sich selbst beim Umrühren nicht weiter entfernen lässt. Man stellt sie neuerdings zur Krystallisation bei Seite; nach ungefähr 48 Stunden trennt man die Mutterlauge von den Krystallen, lässt diese gut abtropfen und bringt sie dann in eine eiserne Pfanne, wo sie, um ihr Krystallwasser zu entfernen, so lange erhitzt werden, bis eine darüber gehaltene Glasplatte sich nicht mehr mit Wasserdunst beschlägt und die Masse ein weisses, körniges Pulver geworden ist. In der abgossenen Mutterlauge ist noch Chlorkalium und kieselsaures Kali, nebst kohlen-saurem Kali enthalten. Durch weiteres Verdampfen lässt sich letzteres noch theilweise gewinnen, es ist aber nicht mehr so rein als die ersteren Partien und daher nur mehr zur Darstellung der Schwefelleber pro balneo u. dgl. zu verwenden.

Ist bei diesem Verfahren das schwefelsaure Kali vollständig entfernt, so kann man ganz leicht aus der rückständigen Lauge reines kohlen-saures Kali gewinnen, wenn man die sich bildenden Krystalle so lange für sich aufammelt, als sie noch keine Reaction auf Chlor geben. Bei Anwendung einer 80proc. Pottasche, von der 25 Pfund in Arbeit genommen werden, erhält man zwischen 17 und 18 Pfund, somit zwischen 68—72 Procente so reines kohlen-saures Kali, wie es aus gewöhnlichem gereinig-

Darstellung des
reinen kohlen-s.
Kali aus der
Pottasche.

tem Weinstein nicht reiner erhalten wird, in der mit Salzsäure übersättigten Lösung erzeugt Chlorbaryum nur eine sehr schwache Trübung und eine mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzte Probe lässt nur ein Opalisiren der Lösung wahrnehmen. Die mittleren Krystallisationen liefern ein Präparat, das mit den genannten Reagentien keine Veränderung erzeugt. Bei den gegenwärtig hohen Preisen des Weinstein kommt das aus der Pottasche dargestellte fertige Präparat nicht so hoch als der rohe Weinstein, welcher das Rohmaterial für das officinelle Präparat ist! 80procentige Pottasche aber ist in Wien ohne Mühe zu erhalten.

Eigenschaften. Das kohlen saure Kali kommt gewöhnlich im amorphen Zustande vor, aus concentrirten Lösungen (von 1.54 spec. Gew.) bilden sich rhombische Octaeder, die 2 Aeq. Wasser (= 20.6%) enthalten. Es zerfließt an feuchter Luft (Oleum Tartari per deliquium), schmilzt in starker Rothgluth, ohne dabei Kohlensäure zu verlieren, schmeckt stark alkalisch, nicht ätzend, löst sich in weniger als seinem Gewichte Wasser, in Weingeist ist es unlöslich, zerfließt aber in demselben, indem es ihm das Wasser entzieht; das schwach befeuchtete Salz absorbiert begierig Kohlensäure und geht in doppelt kohlen saures Kali über. Dieses Salz krystallisirt in spitzen rhombischen Säulen, schmeckt milde, wenig alkalisch, löst sich in 4 Theilen Wasser, die Lösung verliert beim Kochen fast 1 Aeq. Kohlensäure, so dass nach dem Erkalten fast nur neutrales Salz zurückbleibt. Das doppelt kohlen saure Kali reagirt sehr schwach alkalisch und gibt mit schwefelsaurer Magnesia keinen Niederschlag; Aetzsublimatlösungen fällt es weiss, das neutrale bringt einen ziegelrothen Niederschlag in denselben hervor.

Prüfung auf Reinheit. Die Güte des kohlen sauren Kali erkennt man an folgendem Verhalten. Das reine Salz muss sich ohne Rückstand in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser vollständig lösen. Die Lösung muss farblos, wasserhell sein, sie darf nach längerem Stehen keine irisirenden Blättchen (Kieselerde) ausscheiden, mit Salpetersäure neutralisirt darf es mit Chlorbaryum keinen Niederschlag (von schwefelsaurem Baryt), mit salpetersaurer Silberlösung nur ein schwaches Opalisiren (vom Chlorgehalte) und mit Kleesäure versetzt erst nach einigem Schütteln einen unbedeutenden krystallinischen Niederschlag (von kleesaurem Kalk) erzeugen. Durch Schwefelwasserstoff soll in einer mit Salzsäure angesäuerten Probe und durch Schwefelammonium in der ursprünglichen Lösung des Salzes weder eine Färbung, noch weniger eine Fällung erzeugt werden (Kupfer, Eisen). Die beach-

tenswertheste Verunreinigung ist die mit Cyankalium; man entdeckt sie in der Art, dass man eine wässerige Lösung des Präparates zuerst mit einigen Tropfen einer Eisenvitriollösung versetzt und erwärmt. Es bildet sich hierbei Cyaneisenkalium unter gleichzeitiger Fällung des im Ueberschuss zugesetzten Eisenoxyduls, man säuert hierauf sowohl um dieses zu lösen, als um das Cyaneisenkalium in Berlinerblau zu verwandeln, die Flüssigkeit mit Salzsäure an; bei erheblicheren Mengen von Cyankalium entsteht sogleich ein blauer Niederschlag, sind nur Spuren vorhanden, so erscheint anfänglich die Flüssigkeit grünlich gefärbt und es scheiden sich erst nach längerem Stehen blaue Flocken ab. Salpetersaures oder salpetrigsaures Kali, welches im kohlen-sauren Kali enthalten sein kann, wenn der Weinstein, wie oben erörtert, mit Salpeter verpufft wird, entdeckt man in einer wässerigen Auflösung des Präparates durch Zusatz von Eisenvitriol und überschüssiger Schwefelsäure an der röthlichen oder braunen Färbung des Eisenvitriols, so wie an den rothen Dämpfen, welche sich aus der Flüssigkeit entwickeln. Um die Kieselerde sicher nachzuweisen, dampft man eine grössere Probe des Salzes mit überschüssiger Salzsäure zur Trockene ab, und löst hierauf den Rückstand wieder in Wasser; es bleibt die Kieselerde ungelöst zurück. Thonerde fällt aus der Lösung des kohlen-sauren Kali nach Zusatz von Salmiak in gallertartigen Flocken heraus. Sie kommt gewöhnlich im kohlen-sauren Kali vor, das aus rohem Weinstein bereitet wurde. Eine nicht im gereinigten kohlen-sauren Kali, aber in der Pottasche, welche aus Glasfabriken bezogen wird, vorkommende Verunreinigung ist die mit arseniger Säure; man weist sie am sichersten im Marsh'schen Apparate (vergl. Reagentien) nach.

440. Kali carbonicum purum solutum.

Reine kohlen-saure Kalilösung.

Liquor salis Tartari. Oleum Tartari per deliquium.

(*Liquor Kali carbonici*.)

℞

Reines kohlen-saures Kali ein Pfund.

Destillirtes Wasser zwei Pfund.

Löse, filtrire und bewahre sie.

Sie habe das spec. Gew. 1.330.

† 441. Kali causticum fusum.

Geschmolzenes Aetzkali.

*Lapis causticus Chirurgorum. Kali hydricum fusum.
Lixiva fusa (caustica).*

℞

Rohes kohlen-saures Kali	ein Pfund.
Löse es in einer eisernen Pfanne in heissem Brunnenwasser	zehn Pfund.
Unter beständigem Rühren trage nach und nach mit Wasser zu Brei verwandelten Aetzkalk	ein Pfund

ein.
Indem mit einer eisernen Spatel gerührt wird soll die Mischung eine Viertelstunde oder so lange aufkochen, bis eine filtrirte Probe mit Chlorwasserstoffsäure nicht mehr aufbraust.

Hierauf giesse vorsichtig die Mischung in eine gläserne, zuvor erwärmte Flasche, welche gut verstopft zum Klären bei Seite zu stellen ist. Hat sich der Bodensatz abgelagert, so ziehe mittelst eines Hebers, der mit einem besonderen Saugrohr versehen ist, die klare Flüssigkeit in eine eiserne Pfanne ab und verdampfe sie zur entsprechenden Concentration. Hierauf lasse sie wieder in einer Flasche klären, endlich verdampfe sie in einer silbernen Schale, bis sie wie Oel fließt und ein Tropfen auf einer kalten Metallplatte vollkommen erstarrt.

Dann giesse sie in einen angewärmten eisernen Model und bringe sogleich nach dem Auskühlen die erhaltenen Stäbchen in ein gut zu verstopfendes Gefäss.

Es sei weiss, grauweiss oder wenig gelblich, im halben Theile kalten Wassers leicht löslich, von Kohlensäure fast frei, weder mit Eisenoxyd, noch mit Erden oder fremden Salzen zu sehr verunreinigt, völlig frei von Salpeter.

Erläuterungen. Der chemische Vorgang, auf den sich die Darstellung des Kalihydrates stützt, besteht darin, dass der Kalk bei Gegenwart von viel Wasser im Stande ist, dem kohlen-sauren Kali die Säure zu entziehen und mit ihr verbunden, sich aus der Flüssigkeit unlöslich auszuscheiden. Die Zersetzung des Kalisalzes findet allerdings schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber langsam und vollständig nur dann, wenn durch fleissiges Schütteln der Kalk in steter Berührung mit dem aufgelösten kohlen-sauren Kali erhalten wird. Rascher erfolgt diese Umwandlung in der Siedhitze, wobei zugleich der Vortheil erreicht wird, dass der gebildete kohlen-saure Kalk sich in körniger Form ausscheidet, und in dieser leichter von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen ist, als bei der Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, wobei man den koh-

lensauren Kalk als sehr feines zartes Pulver erhält. Zur Zersetzung verwendet man den gelöschten Kalk, einerseits weil man sich die Anwendung von gelöschtem Kalk. Mühe erspart den Aetzkalk zu pulvern, anderseits weil der gepulverte Aetzkalk in der Lösung des kohlensauren Kali sich nicht gehörig vertheilt und zum grösseren Theile unwirksam bleibt, so dass man viel grössere Mengen desselben bedarf, um endlich der Lösung alle Kohlensäure zu entziehen, hierdurch erschwert man sich das Auslaugen des Kalkniederschlages und vermehrt unnützer Weise die zum Verdampfen bestimmte Flüssigkeitsmenge, wenn man sich nicht eine erhebliche Einbusse an Aetzkali gefallen lassen will. Die Pharmacopöe schreibt vor, mit Wasser den Aetzkalk in eine breiige Form zu bringen. Es geschieht diess, indem man den Kalk mit 3 Theilen lauem Wasser übergossen einige Zeit stehen lässt; er löscht sich in dem Wasser, von dem er ein Aequiv. chemisch bindet, der Rest des Wassers genügt geradezu, um mit dem Kalkhydrat einen feinen Schlamm darzustellen, der in die Lösung des kohlensauren Kali partienweise einzutragen ist. Die Pharmacopöe verwendet zur Aetzkalibereitung die Pottasche, was sich insofern rechtfertigen lässt, als ohnehin dieses Präparat nur zum äusserlichen Gebrauche dient und für die Zwecke, welche damit erreicht werden sollen, vollkommen genügt. Als Reagens lässt die Pharmacopöe reine Kalilösung darstellen. — Die Auflösung der Pottasche muss filtrirt werden, einerseits weil manche Unreinigkeiten in derselben vorkommen können, welche bei der nachfolgenden Kalibereitung die völlige Klärung der Flüssigkeit durch Absetzen hindern, anderseits weil es doch ganz zweckwidrig wäre, den in jeder Pottasche vorkommenden in Wasser unlöslichen Rückstand mit in den nachfolgenden chemischen Process zu ziehen. Hat die Einwirkung des Kalkbreies auf die Pottaschenlösung einige Zeit gedauert, so schöpft man eine Probe der Flüssigkeit ab, filtrirt sie und prüft mit Kalkwasser, ob eine Trübung entsteht. Diese Probe ist verlässlicher, als die Prüfung der Lauge auf Kohlensäure. mit einer Säure, weil eine schwache Gasentwicklung leichter übersehen werden kann als die Abscheidung eines Niederschlages. Prüft man, wie es die Pharmacopöe will, mit Salzsäure, so muss wenigstens die Lösung in die Säure gegossen werden, damit die vorläufige Bildung von doppelt kohlensaurem Kali vermieden, die Kohlensäure unmittelbar frei gemacht und so ersichtlich werde. Zeigen wiederholte Proben immer noch die Gegenwart der Kohlensäure an, so fehlt es an Kalk. Verschwindet dagegen nach fortgesetztem Kochen die Reaction, so war die Zerlegung noch nicht beendet. Bei Anwendung von gutem fettem

Kalk reicht man mit der von der Pharmacopöe bestimmten Menge völlig aus, man wird sie nicht einmal ganz verbrauchen. Nach der stöchiometrischen Berechnung fordert 1 Aeq. kohlen-saures Kali = 69 Gwthle. Zur Zersetzung nötige Menge des Kalks. 1 Aeq. = 28 Gwthl. Aetzkalk, also $\frac{2}{5}$ seines Gewichtes. Mit dieser Menge lässt sich aber die Causticirung der Lauge nicht vollständig erreichen, nach Mitscherlich bildet sich nämlich bei dieser Zersetzung eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlen-saurem Kalk, demnach wären $\frac{4}{5}$ Aetzkalk erforderlich. Hat man keinen fetten Kalk zur Verfügung und ist man gezwungen mit Thon-hältigem Kalk zu arbeiten, so muss eine grössere Menge desselben verwendet werden, und zwar nicht bloss, um für die Kohlensäure des Kali ein hinreichendes Bindemittel zu erhalten, sondern auch um die Auflösung der Thonerde und Kieselerde in Kali zu verhüten. Es werden nämlich beim längeren Kochen der Lauge mit dem überschüssigen Kalk sowohl, aber auch auf Kosten des Kali unlösliche Verbindungen erzeugt, wie diess schon Buchholz 1812 nachgewiesen hat. Ist die Zersetzung des kohlen-sauren Kali vollständig erfolgt, so bedeckt man die Pfanne und lässt sie etwas erkalten; die Flüssigkeit ist zu heiss, als dass sie unmittelbar in Glasflaschen abgezogen werden könnte, ohne ein Zerspringen der letzteren zu veranlassen, das durch heisse Flüssigkeiten auch bei sehr gut angewärmten Flaschen erfolgt. Die ganze Mischung in die Flaschen einzutragen hat keinen Zweck. Es kann sogar das Umfüllen ganz erspart werden, wenn man über einen Kessel verfügen kann, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen ist. Das Auslaugen des Kalk-sedimentes kann einmal mit heissem Wasser vorgenommen werden, ein mehrmaliges Auslaugen ist nicht vortheilhaft und am wenigsten, wenn Pottasche als Darstellungsmateriale dient; es würde der Verbrauch an Brennstoff höher kommen, als die noch ausziehbare Aetzlauge werth ist. Ist die in Flaschen abgezogene Lauge nach längerem Stehen völlig geklärt, so zieht man sie, wie die Pharmacopöe will, mit einem Giftheber ab. Man kann aber eines solchen Instrumentes leicht entbehren, wenn man die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Korke verschliesst, in dessen Oeffnungen zwei Röhren in der Fig. 22 dargestellten Weise sich befinden. Die eine Röhre ist stumpfwinklicht gebogen und mündet mit dem einen Ende unmittelbar unter dem Korke, die andere Röhre ist eine ungleichschenkelige, spitzwinklicht gebogene Heberröhre, man lässt ihren kürzeren Schenkel bis nahe an den Bodensatz der Flüssigkeit reichen, unter das Ende ihres längeren Schenkels *b* stellt man das Gefäss, in

Klärung der Lauge.

Abziehen in das Abdampfgefäss.

welches die Lauge abgezogen wird; bläst man durch die stumpfwinklicht gebogene Röhre Luft ein, so füllt sich die Heberöhre mit Flüssigkeit und in Folge der Heberwirkung entleert sich die Flasche. Befindet sich das kürzere Ende der Heberöhre sehr nahe dem Bodensatz, so lässt es sich nicht vermeiden, dass mit der Flüssigkeitssäule nicht zugleich auch feine Partikelchen des Bodensatzes aufgezogen werden; krümmt man das Ende etwas nach aufwärts, so lässt sich die Röhre bis an den Bodensatz einstellen, ohne dass der gerügte Uebelstand eintritt. Jede Trübung beim Einbringen der Heberöhre ist auf solche Art zu verhüten und die Flüssigkeit wird bis zum letzten Rest völlig klar erhalten. Wer eine Verunreinigung der Lauge durch das Einblasen von Luft besorgt, kann an die stumpfwinklicht gebogene Röhre mittelst eines Kautschukröhrchens ein Kaliröhr anfügen und die Luft durch dieses in die Flasche treiben.

Fig. 22.



Die klare Lauge muss hierauf eingedampft werden, je rascher Verdunstung. dieses erfolgt, je mehr die Oberfläche der Flüssigkeit Wasserdampf entwickelt, desto weniger kann die Kohlensäure der Luft während dieser Operation von der Kalilauge absorbiert werden. Ist die Flüssigkeit stärker concentrirt, so scheiden sich, besonders wenn das kohlen saure Kali nicht rein war, wie diess bei der Pottasche der Fall ist, neuerdings fremde Salze ab, auch enthält die Lauge gewöhnlich noch etwas Kalk, der bei ruhigem Stehen sich wieder ausscheidet. Hierdurch wird eine zweite Klärung nöthig. Man bringt daher die warme Lauge, welche bis Zweite Klärung. ungefähr zum spec. Gew. 1.16 verdampft ist, in angewärmte Flaschen, die man, um das Zerspringen zu verhüten, auf die Wärme schlecht leitende Unterlagen, z. B. angewärmte trockene Tücher, eine dicke Lage Filtrirpapier, auf Holz u. dgl., aber ja nicht auf Steinplatten stellen muss. Hat sich nach 12 bis 24stündiger Ruhe die Flüssigkeit geklärt, so zieht man sie in eine silberne Schale ab und bringt sie daselbst zum Verdampfen. Das Aetzkali krystallisirt aus concentrirten Lösungen Schmelzen des Kalihydrates. mit 3 Aeq. Wasser, man sehe sich daher vor, dass bei der Erstarrungsprobe, an der die Entfernung alles Wassers bis auf 1 Aeq.

erkannt werden soll, keine Täuschung unterlaufe; noch lange bevor man das reine Hydrat in der Schale hat, erstarrt eine herausgenommene Probe krystallinisch, die durchsichtige Masse wird aber nie hart, sondern zerfließt fast unter den Augen wieder; erst wenn eine herausgenommene Probe zu einem harten, spröden, undurchsichtigen Körper erstarrt, ist das Abdampfen als beendet zu betrachten. Man erkennt diess auch schon an dem Verhalten der Flüssigkeit selbst, man bemerkt keinen Wasserdunst mehr auf einer über das Abdampfgefäss gehaltenen Glasplatte, es entwickeln sich keine Dampfbläschen in der Flüssigkeit, diese fließt ohne zu schäumen ruhig wie Oel. Man giesst sie nun in die Formen aus. Gewöhnlich pflegt man diese mit Oel anzufetten; es ist diess ganz überflüssig, denn die erkalteten Stängelchen lassen sich ohnehin leicht aus den Formen mittelst eisernen Spateln lösen. Die zu einem Rechen zusammenhängenden Stäbchen schneidet man mit einem starken Messer von dem gemeinschaftlichen Kopfe ab und bringt sie sogleich in ein zuvor angewärmtes Gefäss, das man sorgfältig vor dem Zutritt der Luft und Feuchtigkeit verschliesst.

Bereitung von reinem Kalihydrat. Zur Darstellung von reinem Kalihydrat empfiehlt Wöhler folgendes Verfahren. Man schichtet in einem eisernen (besser ist ein kupferner) Tiegel gepulverten Salpeter mit in Stücke zerschnittenem nicht zu starkem Kupferblech in der Art, dass auf 1 Theil Salpeter 3 Theile Kupfer kommen und unterwirft das wohl bedeckte Gemisch einer halbstündigen schwachen Rothglühhitze. Nach dem Erkalten zieht man die Masse mit Wasser aus, lässt die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe klären, und zieht dann die Flüssigkeit ab. Sie enthält keine Spur von Kupfer aufgelöst. Den Rückstand, aus Kupferoxydul bestehend, kann man bei einer neuen Bereitung verwenden, indem man auf 1 Theil Salpeter 1 Theil des Oxyduls und 1 Theil metallisches Kupfer nimmt. Zuletzt kann es zur Darstellung von Kupfervitriol verwendet werden.

Ausbeute. Die Ausbeute beträgt bei genauer Arbeit $\frac{3}{5}$ vom angewandten kohlsauren Kali, nach der stöchiometrischen Berechnung sollen $\frac{4}{5}$ erhalten werden. In manchen Pharmacopöen, so in der preussischen, ist ein Kali hydricum siccum nebst dem fusum vorgeschrieben; es wird durch beständiges Umrühren der ölartig fließenden Masse bei allmählig erlöschendem Feuer dargestellt und als grobes Pulver bewahrt, es enthält eine wechselnde Menge Krystallwasser.

Eigenschaften. Das Aetzkali KO, HO ist eine weisse krystallinische Masse, die, wenn das Schmelzen zu früh unterbrochen wurde, mehr durchsichtig,

farblos erscheint, in dieser Form kommt es oft in dem Handel vor, und enthält dann nebst dem Hydratwasser noch bis 20% Krystallwasser. Das reine Hydrat hinterlässt beim Schmelzen kein Wasser, es kommt noch unter der Rothgluth in den Fluss und verdampft bei mehr gesteigerter Temperatur. Das Aetzkali löst sich in der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf, es zerfließt an der Luft, aus der es nebst dem Wasser auch die Kohlensäure aufnimmt.

Nach Dalton enthält eine Kalilauge von

Nach Tünnermann

spec. Gew.	Proc. Kali.	spec. Gew.	Proc. Kali.	spec. Gew.	Proc. Kali.
1.68	51.2	1.330	28.29	1.143	14.14
1.52	42.9	1.313	27.15	1.130	13.01
1.44	36.8	1.296	26.02	1.118	11.88
1.39	32.4	1.280	24.89	1.105	10.73
1.36	29.4	1.264	23.76	1.093	9.61
1.32	26.3	1.249	22.63	1.081	8.48
1.28	23.4	1.234	21.50	1.070	7.35
1.23	19.5	1.226	20.93	1.058	6.22
1.19	16.2	1.212	19.80	1.047	5.00
1.15	13.0	1.197	18.67	1.036	3.96
1.11	9.5	1.183	17.54	1.026	2.82
		1.170	16.40	1.015	1.69
		1.156	15.27		

Mohr führt an, dass in gusseisernen Gefässen eine Kalilauge nur bis zum spec. Gew. 1.19 verdampft werden könne, ohne dass dieselbe sich färbe und die Oxydation des Eisens veranlasse.

Das Aetzkali löst sich auch in Weingeist auf, die Lösung färbt sich aber bald braun, indem der Alcohol zersetzt wird; es besitzt einen höchst scharfen ätzenden Geschmack, reagirt alkalisch, sättigt die Säuren vollständig, ist überhaupt die stärkste Base, und wird deshalb zur Zerlegung aller anderen salzartigen Verbindungen benützt.

Das Kali wirkt ferner auflösend und zum Theil auch zer- Wirkung des Kali auf organische Stoffe. setzend auf alle organischen Substanzen, in der Schmelzhitze kann demselben fast keine organische Verbindung widerstehen. Bei der Zersetzung und Auflösung organischer stickstoffhaltiger Substanzen bilden sich Ammoniak und andere flüchtige Producte, von diesen rührt der eigenthümliche Geruch einer jeden Lauge her, den man besonders beim Erwärmen wahrnimmt. Schwefelhaltige Verbindungen, z. B. Eiweiskörper entwickeln mit Kali zusammengebracht Schwefelwasserstoff. Insbesondere leicht löst die Kalilauge alle Elementargewebe des

Thierkörpers, in verdünntestem Zustande ertheilt es der Haut eine eigenthümliche Schlüpfrigkeit, in concentrirteren Lösungen wirkt es geradezu ätzend und zerstörend. Eben wegen diesen Eigenschaften kann bei der Bereitung des Aetzkali die Klärung der Lauge nicht gut durch Coliren oder Filtriren erreicht werden.

Gegenmittel. Als die wirksamsten Gegenmittel, wenn Kali innerlich zufällig oder absichtlich genommen wurde, empfehlen sich Säuren. Sie müssen in einer der Concentration der verschluckten Kalilösung entsprechenden Menge gereicht werden. Weinsäure empfiehlt sich vorzüglich, weil sie am leichtesten in concentrirterem Zustande ohne erheblichen Nachtheil genossen werden kann. Die Anwendung concentrirter Essigsäure ist bedenklicher, wegen der lösenden Wirkung dieser Säure auf die meisten Elementargewebe des Körpers. Essig wirkt bei concentrirten Laugen zu schwach, es muss auch zu viel davon genossen werden. Man hat selbst die Anwendung von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht zu scheuen, jedenfalls entsprechen sie dem zu erreichenden Zwecke besser als fette Oele, die das Gift bei der Temperatur der Körperwärme nicht zu neutralisiren vermögen, daher auch dessen Wirkungen nicht aufheben.

Prüfung auf den Alkaligehalt. Die Prüfung einer Kalilösung auf ihren Gehalt an Aetzkali kann durch das spec. Gewicht nach der vorstehend mitgetheilten Tabelle nur annähernd ermittelt werden. Das Resultat ist desto unrichtiger je unreiner das Aetzkali ist und je mehr Salze es enthält. Zuverlässigere Resultate erhält man durch die volumetrische Probe, wie sie pag. 162 Bd. II. angegeben wurde, nur müssen statt 6.92 Grammen kohlen-saurem Kali 4.72 Grammen des zu prüfenden Aetzkali genommen werden, damit die verbrauchten Kubikcentimeter der Probesäure sogleich die Procente anzeigen. Hat man Lösungen zu untersuchen, so wird das zehn- und bei sehr verdünnten Lösungen das 20fache Gewicht genommen und dafür müssen die erhaltenen Procentenzahlen mit 10 oder 20 dividirt werden, um den wahren Procentgehalt zu finden.

Reagentien. Die gewöhnlichsten Reagentien, durch welche die Gegenwart von Kali (gleichgültig ob frei oder an Säuren gebunden) nachgewiesen werden kann, sind: 1. Weinsäure, welche in concentrirter Lösung angewendet und bis zur stark sauren Reaction der zu prüfenden Lösung zugesetzt einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein erzeugt. Diese Reaction tritt aber nur in nicht zu verdünnten Lösungen auf, bei 200facher Verdünnung hört sie auf zu erscheinen; ebenso versagt sie ihren Dienst bei Anwesenheit einer freien Mine-

ralsäure oder bei Gegenwart von freier Kleesäure. Charakteristisch für den durch Weinsäure erzeugten Niederschlag ist dessen Löslichkeit sowohl in Aetz- oder kohlenaurer Kaliflüssigkeit, als auch in stärkeren Mineralsäuren. Ein 2. Reagens ist Platinchlorid und Platinchlorid. erzeugt bei 800facher Verdünnung einen citronengelben Niederschlag. Bei dieser Reaction thut man gut Salzsäure der Probestlüssigkeit zuzusetzen, wenn sie dieselbe nicht schon enthielte, der gelbe Niederschlag besteht aus Chlorkaliumplatinchlorid, er gibt beim Glühen metallisches Platin nebst durch Wasser ausziehbarem Chlorkalium. Ammoniaksalze erzeugen mit Platinchlorid denselben gelben Niederschlag, aber beim Glühen bleibt bloss metallisches Platin. Alle übrigen Reagentien sind wenig zuverlässig und meist entbehrlich. Die gleichzeitige Anwesenheit einer Natronverbindung erkennt man am zuverlässigsten an der gelben Flamme des Weingeistes, wenn man ihn mit der Probe vermischt Alcoholflamme. erwärmt, anzündet und während des Brennens behufs der leichteren Verflüchtigung der Salze beständig aufrührt. Reine Kalisalze geben der Alcoholflamme eine violette Färbung. Die kleinsten Mengen von Natron sind hinreichend, diese Färbung in Gelb umzuwandeln.

Nach der Vorschrift der Pharmacopöe wird kein reines Prüfung auf die Verunreinigungen. Aetzkali verlangt, aber doch gefordert, dass es nicht zu viele fremde Beimengungen enthalte und nicht mit Salpeter verfälscht sei. Die Verunreinigung, welche im officinellen Präparate in erheblicher Menge vorkommt, ist das Chlorkalium, sie kann je nach der Chlorkalium. Beschaffenheit der Pottasche bis 4 Procent betragen. Man entdeckt diese Verunreinigung, indem eine Probe des Kali in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und dann mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft wird, je nach der Menge der Verunreinigung entsteht eine stärkere oder schwächere Fällung von weissen käsigen Flocken = Chlorsilber. Würde die Kalilauge ohne vorgängigen Zusatz von Salpetersäure mit der Silberlösung versetzt, so fällt ein brauner Niederschlag von Silberoxyd heraus, der den weissen des Chlorsilbers nicht erkennen liesse. Weniger verunreinigt ist das officinelle Aetzkali mit Schwefels. Kali. schwefelsaurem Kali; man entdeckt dessen Anwesenheit an dem weissen Niederschlag, der in einer verdünnten Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum erzeugt wird. Meist enthält das Präparat Kohlens. Kali. auch kohlen-saures Kali, es bewirkt ein Aufbrausen, wenn eine Probelösung in überschüssige Säure gegossen wird. Diese Verunreinigung kommt in der Kalilösung und im Aetzkali in desto grösserer Menge vor, je älter die Lösung oder das Präparat ist. Wird das

Eisenoxyd. Präparat in eisernen Gefässen bereitet, so enthält es stets Eisenoxyd, oft ist es durch diese Beimengung gelblich gefärbt. Bereitet man aus einem derlei verunreinigten Präparate eine wässrige Lösung, so bemerkt man einen rostbraunen ungelösten Rückstand. Es scheidet sich aber das Eisenoxyd nicht sogleich vollständig aus der Lösung ab, man findet selbst in filtrirter Aetzkalilösung nach einigem Stehen wieder einen röthlichgelben Bodensatz aus Eisenoxyd bestehend. Schneller entdeckt man daher die Anwesenheit des Eisens durch Schwefelammonium an der Entstehung von einer grünen Färbung — wenn Spuren von Eisen — oder eines schwarzen Niederschlages — wenn grössere Mengen dieses Metalles zugegen sind. Kieselerde so wie Thonerde werden an dem gelatinösen Niederschlag entdeckt, welcher beim Neutralisiren einer Probe mit Salzsäure oder mit Salmiaklösung erzeugt wird. Zur Vermeidung von Irrthümern thut man gut die mit Salzsäure versetzte Probe zur Trockene zu verdampfen, etwas zu erhitzen, damit die Kieselerde in die unlösliche Modification überführt werde, und dann den erkalteten Rückstand in Wasser zu lösen; es bleibt die Kieselerde als rauhes Pulver ungelöst zurück. Eine Verfälschung mit Salpeter oder salpetrigsaurem Kali erkennt man nach dem Auflösen einer Probe in Wasser an der braunrothen Färbung, die ein Krystall von Eisenvitriol nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zeigt. Nicht selten hat das Aetzkali eine dunklere Färbung, welche von während der Bereitung in die Lauge gekommenen organischen Substanzen bewirkt ist.

442. Kali chloricum.

Chlorsaures Kali.

Kali muriaticum oxygenatum. Kali oxymuriaticum.
Chloras Kalicus seu Lixivae.

Das in chemischen Fabriken bereitete Salz kommt in weissen glänzenden Blättchen im Handel vor.

Es soll sich in 16 Theilen kalten und in 2 Theilen heissen Wassers lösen. Es verpufft beim Verreiben, Erwärmen oder Schlagen mit brennbaren Körpern.

Allgemeine Bemerkungen. Das chlorsaure Kali findet als Arzeneimittel beschränkte Anwendung, der Chemiker und Pharmaceut bedarf desselben als kräftiges Oxydationsmittel, insbesondere zur Zerstörung organischer

Stoffe bei Ausmittlung von Vergiftungen u. dgl. und es scheint, dass vorzüglich aus diesem Grunde dieses Präparat in die Pharmacopöe aufgenommen wurde.

Die Darstellung im Kleinen ist wenig vortheilhaft. Man kann Darstellung. es durch Einleiten von Chlorgas in eine warme und concentrirte Lösung von kohlenurem Kali bereiten. Es bildet sich anfangs unterchlorigsaures Kali nebst Chlorkalium, bei weiterer Einwirkung des Chlors, insbesondere wenn sie durch die Wärme begünstigt wird, geht das unterchlorigsaure Kali in chloresaures Kali über. 6 Cl und 6 KO geben KO , ClO_5 und 5 KCl . Da bei diesem Vorgange nur $\frac{1}{6}$ des kohlenurem Kali als chloresaures Kali und $\frac{5}{6}$ desselben als mehr werthloses Nebenproduct erhalten werden, so hat man gesucht die Ausbeute an chloresaurem Salze in der Weise zu erhöhen, dass sämtliches Kali an Chloresäure gebunden werde. Das Verhalten des chloresauren Kalk in einer Lösung von Chlorkalium gab die Andeutung, wie diese Aufgabe zu lösen sei. Chloresaurer Kalk und Chlorkalium zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser in chloresaures Kali und Chlorcalcium, ersteres krystallisirt leicht aus der Lösung des letzteren. Man erzeugt daher gegenwärtig fabrikmässig dieses Salz, indem man ein Ge- Fabriken. misch aus 3 Theilen zu einem flüssigen Brei gelöschten Aetzkalk mit 1 Theil Chlorkalium so lange in der Wärme mit Chlorgas behandelt, bis dieses im Ueberschusse vorhanden ist, die heisse Mischung wird filtrirt, zur Trockene verdampft, dann der Rückstand in 7—8 Theilen heissen Wasser gelöst, beim Erkalten scheidet sich das chloresaure Kali krystallinisch ab. Anstatt Aetzkalk kann auch Bleichkalk, der an der Luft durch langes Aufbewahren seine bleichende Wirkung verloren hat, benützt werden, da er chloresauren Kalk schon fertig gebildet enthält, so ist er ein ganz ergiebige Materiale für die Darstellung des chloresauren Kali.

Nach der stöchiometrischen Berechnung liefern 6 Theile Chlorkalium nahe 10 Theile chloresaures Kali, beim fabrikmässigen Betriebe werden 8 Theile gewonnen.

Das chloresaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Eigenschaften. Tafeln oder Blättchen (rhombischen Säulen), schmeckt unangenehm kühlend, salpeterähnlich, es löst sich bei 0° in 33 Theilen Wasser, seine Löslichkeit nimmt in steigendem Verhältnisse mit der Temperatur zu, so dass 5 Theile siedendes Wasser 3 Theile des Salzes lösen, es schmilzt schon unter der Glühhitze und gibt dabei Sauerstoff ab. Mit brennbaren Körpern verpufft das chloresaure Kali sehr leicht, man mache es

Vorsichten beim Vermengen mit brennbaren Substanzen. sich daher zur Regel jede Mischung dieses Salzes mit oxydirbaren Körpern niemals trocken vorzunehmen und durch Zusammenreiben zu bewerkstelligen, man muss das chlorsaure Kali für sich zuerst zerreiben und das zerriebene Pulver mit den anderen Bestandtheilen auf Papier mittelst eines Federbartes u. dgl. bei Vermeidung des Sonnenlichtes bewerkstelligen. Im Sonnenlichte entzünden sich manche Mischungen mit kohlsaurem Kali. Dieses findet die ausgebreitetste Anwendung in der Kunstfeuerwerkerei zur Darstellung gefärbter Feuersätze, die wesentlichsten Bestandtheile dieser sind nebst dem chlorsauren Kali, Schwefel und irgend eine die Flamme färbende Verbindung, z. B. Strontian oder Kalk für rothes, Soda für gelbes, Alaun und Kupfer für blaues, Alaun mit kohlsaurem Kali für violettes, Borsäure für grünes Licht.

Chemische Anwendung. Das chlorsaure Kali wird gegenwärtig auch in der Chemie vorzugsweise zur Oxydation auf trockenem und nassem Wege vielfach benützt. Mit Schwefel verrieben detonirt es sehr heftig und einige Grane genügen schon um eine stärkere Reibschale zu zerschmettern, überhaupt detonirt diese Verbindung stets nach abwärts, noch heftiger explodirt ein Gemenge von Phosphor und chlorsaurem Kali, ein Schlag genügt die Detonation hervorzurufen. Die Einwirkung des chlorsauren Kali auf organische Substanzen ist gleichfalls sehr energisch, man ruft sie hervor, indem man die organische Substanz mit Salzsäure vermischt, und hierauf bei gelinder Wärme kleine Portionen chlorsauren Kali's einträgt; die Zersetzung der organischen Substanz wird hierbei theils durch den Sauerstoff des chlorsauren Kali, theils durch das frei werdende Chlor vermittelt. Fette Substanzen widerstehen der zersetzenden Wirkung des chlorsauren Kali am längsten.

Verunreinigung. Das käufliche chlorsaure Kali ist meist mit Chlorkalium verunreinigt und erzeugt daher, wenn es mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird, in dem Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, das reine chlorsaure Kali wirkt auf Silberlösung nicht fällend.

443. Kali ferrato tartaricum.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.

Globuli martiales. Tartarus martiatus. Tartras Lixivae et Ferri.

℞

Eisenfeile eine Unze.

Gereinigtes gepulvertes saures weinsaures Kali fünf Unzen.

Mische sie in einer eisernen Pfanne mit

Brunnerwasser der nöthigen Menge

zur Bildung einer breiigen Masse.

Digerire unter öfterem Umrühren und Wiederersatz des verdunsteten Wassers bis das Eisen so viel möglich gelöst ist und die Masse einen gleichförmigen, zähen, schwarzgrünen und in heissem Wasser grösstentheils löslichen Brei liefert.

Aus diesem werden Kugeln vom Gewichte einer Unze geformt, die bei gelinder Wärme getrocknet, im verschlossenen Gefässe zu bewahren sind.

Sie seien schwarz, glänzend, auf dem Bruche wachsglänzend, von eisenhaftem Geschmacke.

Mit 8 Theilen siedendem Wasser sollen sie eine grünschwarze Mischung geben und dabei nur einen geringen Rückstand lassen.

Das vorstehende Receipt ist das von den meisten Pharmacopöen adoptirte. Das Präparat nimmt viele Zeit in Anspruch und ist keineswegs eine gleichförmige constante Verbindung. Es besteht aus einem schwer löslichen Theile, der je nach dem Detailverfahren theils basisch weinsaures Eisenoxyd, theils weinsaures Eisenoxydalkali, theils weinsaures Eisenoxydul zu sein scheint; dann aus einem leicht löslichen, der vorzüglich weinsaures Eisenoxydkali ist, aber immer auch weinsaures Eisenoxydalkali enthält, dessen Lösung durch das Oxydsalz vermittelt wird, bisweilen ist auch neutrales weinsaures Kali in demselben vorhanden. Bezüglich des Verfahrens bei der Darstellung ist wenig zu erörtern, die Eisenfeile muss ziemlich fein sein, damit deren Lösung leichter erfolge, es bleibt immer noch nahe ein Drittheil von dem angewandten Eisen ungelöst zurück. Die Einwirkung des Weinstein auf das Eisen kann man durch Aufkochen begünstigen, was einen grösseren Wasserzusatz fordert als von der Pharmacopöe angedeutet ist. Aus dem Gemische entwickelt sich Wasserstoffgas in reichlicher Menge, es entsteht anfänglich Eisenoxydul, das erst bei weiterer Einwirkung der Luft in Oxyd übergeht. Diese Umwandlung

Allgemeine
Bemerkungen.

erfolgt sehr langsam, daher auch das Präparat bis es ganz fertig ist mehrere Wochen Zeit erfordert.

Zweckmässigeres Verfahren. Ein unvergleichlich zweckmässigeres Verfahren findet sich in der dubliner und londoner Pharmacopöe. Es wird aus 8 Unzen Eisenvitriol Eisenoxydhydrat bereitet, dieses mit 5 Unzen Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Pinte destillirtem Wasser mässig erwärmt, nach ungefähr 6 Stunden die erkaltete Lösung vom etwa ungelösten Eisenoxydhydrat abgossen und eingedampft. Ungeachtet hierbei Eisenoxyd in Anwendung kommt, enthält doch das Präparat wie das vorige auch Eisenoxydul.

Verunreinigungen. Die beachtenswertheste Verunreinigung dieses Präparates ist die mit Kupfer, man entdeckt dieses Metall am besten in einer ausgeglühten Probe, welche mit Salpetersäure ausgezogen eine Lösung gibt, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt eine tiefblaue Färbung bei Anwesenheit von Kupfer hervorbringt.

444. Kali natronato tartaricum.

Weinsaures Natronkali (Seignettesalz).

Tartarus natronatus. Tartras Lixiviae et Sodae. Sal polychrestum Seignetti, Sal Seignetti.

R

Krystallisirtes kohlen-saures Natron ein Pfund.
Löse es in

heissem Brunnenwasser acht Pfund.

Der erhitzten Lösung füge unter beständigem Umrühren zu
gereinigtes Weinsteinpulver so viel nöthig ist,

dass die Flüssigkeit gesättigt doch noch etwas alkalisch ist.

Die Lösung werde über die Nacht zur Klärung bei Seite gestellt, dann filtrirt zum Krystallisiren gebracht.

Die gesammelten Krystalle sind durch wiederholtes Auflösen in
kaltem destillirtem Wasser drei Theilen,

Filtern und Umkrystallisiren zu reinigen, endlich abgewaschen und getrocknet aufzubewahren.

Die prismatischen Krystalle sollen farblos, durchsichtig, in dem doppelten Gewichte Wasser löslich, von bitterlich salzigem Geschmack, frei von metallischen Beimengungen und von weinsaurer Kalkerde sein.

Nach dieser Vorschrift erhält man auf die wenigst umständliche Art ein ganz reines Präparat. Löst man 1 Pfund kohlen-saures Natron

in Wasser auf und setzt man demselben in kleinen Portionen Erörterungen
des Verfahrens. Weinsteinpulver während der Siedhitze zu, so tritt anfänglich eine ganz schwache Gasentwicklung auf, weil ungeachtet der Siedhitze doch die frei werdende Kohlensäure noch grösstentheils von der unzersetzten Soda aufgenommen wird. Hat man ungefähr die Hälfte Weinstein verbraucht, so fängt die Entwicklung der Kohlensäure an stürmischer zu werden, weil nun die Zersetzung des gebildeten doppelt kohlensauren Natrons beginnt, und man muss daher, um ein zu starkes Aufschäumen zu vermeiden, kleinere Portionen Weinsteinpulver nach längeren Pausen zusetzen. Auf ein Pfund Soda ist nach der stöchiometrischen Berechnung 1.31 Pfund Weinstein erforderlich. Die Praxis gestattet nicht den ganzen Verbrauch dieser Menge, da nämlich der käufliche Weinstein stets kalkhaltig ist, so muss dafür gesorgt werden den Kalk aus der Lösung zu bringen, es geschieht dieses sehr leicht, wenn man das kohlensaure Natron etwas vorherrschen lässt, wodurch der weinsäure Kalk in der Siedhitze als kohlensaure Verbindung ausgefällt wird. Man hat daher auf 1 Pfund Soda nur $1\frac{1}{4}$ Pfd. Weinstein nöthig. Die nachfolgende Klärung ist nöthig, damit der in der Flüssigkeit suspendirte kohlensaure Kalk sich ablagern könne; durch die Filtration wird er hierauf völlig entfernt. Bei dem von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Verfahren ist es nicht nöthig, die Lösung des Seignettesalzes wochenlang stehen zu lassen, denn es ist in derselben nicht weinsaurer Kalk enthalten, der allerdings sehr langsam auskrystallisirt, sondern kohlensaurer Kalk, der, wenn nicht durch Sedimentiren, so doch durch die nachfolgende Filtration und durch das wiederholte Umkrystallisiren vollständig entfernt werden kann. Sind die erst erhaltenen Krystalle trübe und nicht wasserhell, so ist jedenfalls eine zweite Krystallisation erforderlich. Die Pharmacopöe empfiehlt zu dieser das Auflösen der Krystalle in einer etwas grösseren Menge Wasser, als zur Lösung des Seignettesalzes eigentlich nöthig ist; man erhält dadurch zwar langsamer, aber schöner ausgebildete wasserhelle Krystalle, wie sie bei der ersten Krystallisation selbst bei Abwesenheit von Kalk nie so klar erhalten werden. Bemerkt man keine Zunahme der Krystalle, so trennt man dieselben von der Mutterlauge und dampft diese weiter zur Krystallisation ab.

Das Seignettesalz bildet grosse wasserhelle 4—6—8—10 Eigenschaften. bis 12—16seitige Säulen, die an der Luft nur oberflächlich verwittern, in der Wärme schmelzen und ihr Krystallwasser nach und nach verlieren, aus 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Natron, 1 Aeq. Weinsäure und 8 Aeq.

Wasser bestehen NaO , KO , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + 8 \text{ aq.}$, bei 11° in 2·4 Theilen Wasser sich lösen, auf Zusatz von Säuren Weinsteinkrystalle abscheiden.

Die Verunreinigungen dieses Salzes sind: weinsaurer Kalk, Chlor-
Verunreinigungen. kalium, schwefelsaures Kali, von den Gefässen, in welchem die Darstellung geschah, könnte das Präparat Kupfer oder Eisen aufgenommen haben. Der weinsaure Kalk lässt sich durch Kleesäure in einer wässerigen Lösung des Seignettesalzes leicht entdecken, ein Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure wird auf die bereits vielfach angeführte Art durch Silber- und respective Barytlösungen nachgewiesen. Kupfer färbt die Krystalle bläulich, Ammoniak erhöht die Intensität der Farbe. Eisen lässt sich im vorliegenden Falle am besten mit gelben Blutlaugensalze an dem blauen Niederschlag erkennen.

445. Kali nitricum depuratum.

Gereinigtes salpetersaures Kali.

Nitrum depuratum. Nitras Lixivae depuratus. (Salpeter.)

Das in den Salpeterplantagen erzeugte salpetersaure Kali ist stets mehr oder minder auf verschiedene Art, insbesondere mit Chlornatrium, Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali verunreinigt, und muss daher vor dem pharmaceutischen Gebrauch durch eine neue Krystallisation gereinigt werden.

Es stelle prismatische, weisse, salzig, bitterlich schmeckende Krystalle dar, die im Munde das Gefühl von Kälte erregen. Es soll sich in 4 Theilen kaltem und in einem halben Theile heissem Wasser lösen, und auf glühende Kohlen geworfen verpuffen.

Es soll nichts als Spuren von Chlor enthalten.

446. Kali nitricum fusum.

Geschmolzenes salpetersaures Kali.

Nitrum tabulatum. Nitras Lixivae fusus. Sal Prunellae.

℞

Gereinigten Salpeter nach Belieben.

Schmelze ihn in einer eisernen Schale, die flüssige Masse lasse auf eine eiserner oder marmorne Platte tröpfeln, damit sich Zeltchen bilden.

Vorkommen. Der Salpeter findet sich auf der Oberfläche der Erde fertig gebildet in manchen Gegenden in so erheblicher Menge, dass man

bloss die Mühe des Aufsammelns und Auslaugens hat, um denselben zu gewinnen. Die ergiebigsten Fundorte für den Kalisalpeter trifft man auf der Insel Ceylon in Bengalen, auf der Ostseite des Ganges, in einigen Gegenden Nordamerikas, insbesondere in Kentucky, Tennessee, am Missouri; in Ungarn findet sich in der Umgegend von Debreczin auf dem Terrain zwischen der Theiss und Marosch reichlich Salpeter. Auch Spanien, Aegypten, Persien sind reich an Boden mit Salpeterauswitterungen. Für die Salpeterbildung günstige Localitäten sind Ställe, Düngerstätten, überhaupt Räume wo Abfälle von Schächtereien, Gerbereien u. dgl. von einem lockeren kalkhaltigen Boden aufgenommen werden. Fast jede Ackererde und insbesondere reich gedüngte gibt einen Heerd von Salpeterbildung; überall dort, wo stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von alkalischen Basen unter Zutritt der Luft zersetzt werden, erzeugt sich Salpeter. Auf welche Weise die Bildung des Salpeters in der Natur erfolge, ist noch nicht hinlänglich bekannt. Nach allen bisher bekannt gewordenen Beobachtungen und Experimenten ist die Entstehung des Salpeters respective der Salpetersäure an das Dasein entweder von Ammoniak oder stickstoffhaltigen organischen Substanzen gebunden, der Stickstoff der Luft theilhaftig sich nicht direct wie es scheint bei der Bildung salpetersaurer Salze. Als Bedingungen für die Salpeterbildung sind folgende durch die Erfahrung festgestellt: 1. Gegenwart alkalischer Basen in lockerem, porösem, leicht von Feuchtigkeit durchdringbarem Zustande. 2. Feuchtigkeit. 3. Ungerhinderter Zutritt der Luft. 4. Eine nicht bis 0° sinkende Temperatur. Fördernd wirkt die Gegenwart faulender Pflanzen- und Thierstoffe.

Der meiste in Europa vorkommende Salpeter wird aus Ostindien eingeführt, eine unverhältnissmässig kleinere Menge wird entweder durch Auslaugen der salpeterreichen Erde oder in den sogenannten Salpeterplantagen erzeugt, wo man die für die Salpetererzeugung günstigsten Bedingungen künstlich hervorruft. Zur Zeit grösseren Bedarfes an Kalisalpeter, der allein zur Schiesspulverfabrikation tauglich ist, stellt man auch aus dem in der Natur viel massenhafter vorkommenden Natronsalpeter Kalisalpeter dar, indem man denselben entweder mit der entsprechenden Menge Chlorkalium oder mit Pottasche zersetzt, wobei sich nebst salpetersaurem Kali entweder Kochsalz oder kohlen-saures Natron bildet, jedes dieser Natronsalze scheidet sich aus concentrirten Salpeterlösungen als schwer löslichere Verbindungen ab. In das Detail der Salpetererzeugung einzugehen, liegt ausser dem Zwecke eines Commentars. Es möge daher genügen anzudeuten,

Entstehungs-
weise.

Gewinnung
a. aus Chilisal-
peter,

dass beim Auslaugen der salpeterhältigen Erde eine Flüssigkeit erhalten werde, welche nicht bloss salpetersaures Kali, sondern in überwiegender Menge salpetersauren Kalk, salpetersaure Bittererde nebst schwefelsauren Salzen und Chlormetallen enthält, dass daher durch Zusatz eines Kalisalzes vorerst die Umwandlung der salpetersauren Kalk- und Bittererde in salpetersaures Kali eingeleitet werden müsse. Es geschieht diess durch Zusatz von Pottaschen- oder Holzaschenlauge, oder auch durch ein Gemisch von schwefelsaurem Kali und Kalkmilch. Hierbei werden nicht bloss die salpetersauren, sondern auch die Chlorverbindungen der genannten alkalischen Erden zersetzt und in unlöslicher Form als kohlen-saure Salze, schwefelsaurer Kalk und Magnesiahydrat ausgeschieden. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird versotten, dabei scheidet sich Kochsalz und Gyps aus der Lauge, beide werden durch einen kleinen in die Siedpfanne gesenkten Kessel von der Lauge getrennt und entfernt. Man lässt, wenn die nöthige Concentration erreicht ist, die Lauge klären und krystallisiren. Der erhaltene Rohsalpeter enthält noch bis 25 Procent fremde Salze, er wird raffinirt, d. h. in siedendem Wasser gelöst, das sich hierbei wieder abscheidende Kochsalz entfernt, mit Leimlösung von den organischen färbenden Substanzen befreit, und nachdem sich durch ruhiges Stehen in der Wärme alle trübenden Theile abgesetzt haben, in die Krystallisationsgefässe gebracht und dort während beständigem Rühren zum Krystallisiren gebracht. Das erhaltene Krystallmehl wird mit dem Princip des Deckens des Zuckers von der Mutterlauge befreit. Häufig wird bei der fabrikmässigen Erzeugung nicht diese Manipulation befolgt, sondern man lässt die Salpeterlauge ruhig stehen, damit sich grosse Krystalle bilden. Wiewohl nun der Salpeter kein Krystallwasser aufnimmt, so schliessen doch grössere Krystalle in der Richtung ihrer Längachsen Höhlungen ein, welche Mutterlauge und in Folge dessen die in ihr aufgelösten fremden Salze Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kali enthalten. Ein solcher Salpeter bedarf der Reinigung, die auch die Pharmacopöe vor-schreibt. Sie geschieht am zweckmässigsten in der Art, wie oben die Raffinirung des Rohsalpeters zu Salpetermehl beschrieben wurde. Man löst den Salpeter in der Hälfte seines Gewichtes kochenden Wassers, filtrirt durch ein ange-sästes und erwärmtes Filter, rührt die filtrirte Flüssigkeit während des Abkühlens beständig um, damit sich keine grösseren Krystalle bilden können, sammelt hierauf, wenn die krystallinische Ausscheidung zu Ende ist, das Salpetermehl auf einem tiefen

b. aus Salpeter-
erde.

Brechen der
Lauge durch
Kalisalze.

Versieden.

Raffiniren.

Reinigung
des künstlichen
Salpeters.

Glastrichter oder im Verdrängungsapparat, dessen Hals oder Spitze mit etwas Baumwolle belegt ist und lässt in solcher Weise die Mutterlauge abtropfen. Die Oberfläche des Krystallmehls wird mit einer dicken Schichte weissen Papiers der Art bedeckt, dass die Ränder an die Wand des Trichters sich anlegen und das Abfliessen des nachher aufzugiessenden Wassers nicht anders als durch die Poren des Papiers gestatten. Man bringt nun auf das Papier etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Wasserschichte, sie dringt durch das Papier, sättigt sich in der oberen Salpeterschichte mit diesem und drängt die Mutterlauge vor sich her. Die zuletzt abfliessenden Tropfen des aufgegossenen Wassers prüft man mit salpetersaurer Silberlösung, tritt keine Reaction ein, so ist der Salpeter rein; eine sich zeigende Trübung macht das Aufgiessen einer neuen Portion Wassers nöthig. Grote empfiehlt die Reinigung des Salpeters von Chlorverbindungen mittelst Salpetersäure zu bewerkstelligen, mit welcher der gepulverte Salpeter befeuchtet, und dann bis zur Entfernung aller sauren Dämpfe erwärmt wird. Die Chloride verwandeln sich hierbei in salpetersaure Salze. Es ist aber dann noch immer das Auflösen des Salpeters und Umkrystallisiren nöthig, um auch die übrigen Verunreinigungen wegzubringen, und daher dieses Verfahren weniger empfehlenswerth.

Der Salpeter krystallisirt in langen, gestreiften, sechsseitigen Eigenschaften. Säulen, er führt von dieser Krystallform den Namen prismatischer Salpeter, er schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer grobstrahligen krystallinischen Masse erstarrt, bei stärkerer Hitze wird er zersetzt, er verliert Sauerstoff, dann auch Stickstoff, zurückbleibt salpetrigsaures Kali oder auch Aetzkali. Dieser Umstand ist bei der Darstellung der Salpeterzeltchen zu beachten, man darf den Salpeter nur bei gelinder Wärme und nur in einem Thon- oder Porzellangefässe schmelzen, die geschmolzene Masse bringt man in der Art zu Zeltchen, dass man eine kölnische Pfeife an dem Boden anbohrt, hierauf in den schmelzenden Salpeter einsenkt, mit demselben anfüllt, schnell herausnimmt, und dann auf eine untergehaltene Marmor- oder Steinplatte die abfliessenden Tropfen fallen lässt. Die erstarrten Tropfen zeigen ein strahlig Sal prunellae. krystallinisches Gefüge, wenn der Salpeter rein war, erhält er viel Chlormetalle, so fehlt vorzüglich in der Mitte die krystallinische Textur.

In Wasser löst sich der Salpeter desto leichter, je höher die Temperatur des Lösungsmittels ist. Bei 100° enthalten 100 Theile Wasser 335 Theile Salpeter, diese Lösung siedet bei 126° . Bei 18° enthält eine gesättigte Salpeterlösung 21.3 Procent Salpeter.

Der Salpeter ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird nebst dem chloresäuren Kali sehr vielfach als solches bei chemischen Processen benützt.

Die Prüfung des Salpeters auf seine Reinheit ist sehr leicht auszuführen. Die Salpeterzeltchen dürfen nicht alkalisch reagiren, sie enthalten sonst freies Kali in Folge des zu starken Erhitzens. Die Lösung darf mit klesäurem Ammoniak versetzt keinen Kalk, und nachdem dieser abfiltrirt ist, mit phosphorsaurem Natron und überschüssigem Ammoniak geprüft, keine Magnesia, mit Chlorbaryum keine Schwefelsäure, mit salpetersaurem Silberoxyd kein Chlor fällen. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dürfen keine Veränderung in der wässerigen Lösung erzeugen, wenn der Salpeter frei von Metallen — Kupfer, Eisen u. dgl. ist. Die Gegenwart von Natronsalpeter verräth sich gewöhnlich durch eine grosse Neigung des Präparates zum feucht werden.

† 447. Kali stibiato tartaricum.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Tartarus emeticus. Tartarus stibiatus. Tartras Lixivae stibiatus. Tartras Lixivae et Antimonii. (Brechweinstein.) (Stibio Kali tartaricum Pharm. boruss.)

R

Antimonoxyd	vier Unzen.
Gereinigtes weinsaures Kali	fünf Unzen.
Destillirtes Wasser	ein Pfund.

Digerire im porzellanenen Gefässe durch 4 Stunden unter Ersatz des Wassers, wenn diess nöthig ist, hierauf giesse hinzu

destillirtes Wasser	zwei und ein halb Pfund.
-------------------------------	--------------------------

Koche ein bis ungefähr
übrig sind. Die siedend heisse Lösung werde filtrirt und zum Krystallisiren bei Seite gestellt.

Nach Entfernung der gebildeten Krystalle werde die Mutterlauge wiederholt so oft eingedampft, als sich noch Krystalle bilden. Die letzte Mutterlauge gebe weg. Die gesammelten Krystalle werden mit wenig Wasser gewaschen, dann in destillirtem Wasser gelöst und wieder zum Krystallisiren gebracht. Die getrockneten und gepulverten Krystalle sind aufzubewahren.

Es sei ein sehr weisses, anfangs süsslich, dann reizend metallisch schmeckendes, in 15 Theilen kaltem, in 3 Theilen heissem destillirtem Wasser ohne Rückstand lösliches Pulver.

Es sei nicht mit Kalk, Weinstein, Arsen oder Metallen verunreinigt.

Nach obiger Vorschrift sind nahezu die stöchiometrischen Mengen von Antimonoxyd und Weinstein genommen. Die Wassermenge beträgt etwas mehr als zur Lösung des gebildeten Brechweinsteins in der Siedhitze erforderlich ist, die Ausbeute erhebt sich auf etwa 8 Unzen. Das Verfahren ist einfach und bedarf keiner weitläufigen Erörterung. Die Pharmacopöe empfiehlt eine 4stündige Digestion des Gemenges und hierauf nach Zusatz einer grösseren Wassermenge etwa ein halbstündiges Aufkochen. Wesentlich zur Erzielung eines guten Präparates ist dieses nicht, man könnte geradezu das nach den angegebenen Verhältnissen bereitete Gemisch mit 3 Pfund Wasser 24 Stunden sich selbst, wenn man will in gelinder Wärme der Einwirkung überlassen, das Antimonoxyd wird während dieser Zeit vom Weinstein aufgenommen und der ganzen Masse nach in Brechweinstein verwandelt. Dabei erreicht man, wie Mohr bemerkt, sogar den Vortheil, dass sich keine syrupartige unkrystallisirbare Mutterlauge bilde, die man verloren geben muss. Die dubliner Pharmacopöe vom Jahre 1850 empfiehlt gerade dieses Verfahren. Sie lässt 5 Unzen Antimonoxyd und 6 Unzen Weinstein mit destillirtem Wasser zu einem Brei gemengt 24 Stunden stehen, dann den Rest des Wassers siedendheiss zusetzen, aufkochen und heiss filtriren, die Mutterlauge weiter zur Krystallisation verdampfen. Bei kalkhältigen Weinstein ist das Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle nicht zu umgehen. Jedemfalls aber thut man gut, die zuletzt anschliessenden meist von der nicht krystallisirbaren Mutterlauge gelb gefärbten Krystalle für sich zu sammeln, da sie einer öfter wiederholten Reinigung bedürfen.

Bemerkungen
über die Darstel-
lungsmethoden.

Nach
der dubliner
Pharmacopöe.

Der Process, welcher bei der Einwirkung des Weinsteines auf das Antimonoxyd (und auch auf alle antimonoxydhältigen Präparate, die den Namen Vitrum Antimonii und Crocus Antimonii führen) stattfindet, besteht darin, dass das saure weinsaure Kali $\text{KO}, \text{HO C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ sein Aequivalent basisches Wasser gegen Antimonoxyd austauscht, und solcher Art eine sogenannte Doppelverbindung darstellt, in der die Weinsäure als zweibasische Säure die 2 Atome Base von verschiedenen Metallen, Kali nämlich und Antimonoxyd, aufgenommen hat. Da in den neutralen weinsauren Salzen die Sauerstoffmenge der Base zu jener in der Säure im Verhältnisse von 2 : 10 steht, im Brechweinstein aber die Basen zusammen genommen 4 Atome Sauerstoff enthalten, so wird derselbe als basisch weinsaures Antimonoxyd betrachtet. Er enthält im krystallisirten Zustande 1 Aeq. Krystallwasser, das er bei 100° verliert, man drückt seine Zusammensetzung durch die Formel aus $\text{KO}, \text{SbO}_3 + \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{aq}$.

Theorie
des Processes.

Die Vorschriften der Pharmacopöen weichen bei diesem Präparate sehr von einander ab. Einige Codices lassen den Brechweinstein aus dem Vitrum oder Crocus Antimonii bereiten, so die bairische, hessische, griechische, französische Pharmacopöe. Grosse Beliebtheit hat das zuerst in der londoner Pharmacopöe gegebene, und dann von Darstellung nach der alten londoner Pharmacopöe. Mohr in der Universal-Pharmacopöe verbesserte Recept gefunden, nach welchem gleiche Theile Schwefelantimon, Salpeter und Schwefelsäure mit dem doppelten Gewichte Wasser erwärmt und einwirken gemacht, der gebildete weisse Rückstand anfangs mit reinem, dann mit sodahältigem Wasser ausgelaugt und endlich mit der gleichen Gewichtsmenge Weinstein in der nöthigen Menge Wasser digerirt worden. Nach dieser Vorschrift arbeiten die schleswig-holsteinische, hamburgische, hannoveranische, sächsische Pharmacopöe.

Eigenschaften. Der Brechweinstein bildet wasserhelle, durch längeres Liegen an der Luft trüb und mürbe werdende rhombische Octaeder und Tetraeder, die beim Erhitzen verknistern, mit Antimonrauch verbrennen und in verschlossenen Gefässen geglüht eine pyrophorische Masse zurücklassen; anhaltend auf 200° erhitzt, entweichen 3 Aequivalente Wasser. Seine wässrige Lösung lässt sich nicht lange ohne Zersetzung aufbewahren. Weingeist fällt ihn aus seiner wässrigen Lösung. Jod zersetzt den Brechweinstein unter Ausscheidung von Antimonoxyd-Jodantimon, Mineralsäuren schlagen entsprechende basische Antimon-salze daraus nieder, enthält die Lösung überschüssige Weinsäure, so fällt Weinstein. Die Alkalien scheiden aus demselben Antimonoxyd ab, Galläpfelaufguss erzeugt dicke gelblich weisse Flocken. Mit überschüssiger Weinsäure so wie mit überschüssigem Weinstein bildet der Brechweinstein krystallisirbare Verbindungen.

Prüfung. Die Prüfung des Brechweinsteins auf seine Reinheit wird in folgender Art vorgenommen. Vor allem wird gefordert, dass er schön weiss, nicht gelblich gefärbt sei, und dass er sich in 15 Theilen Wasser löse, bleibt ein Rückstand, so kann er entweder aus Weinstein oder aus weinsaurem Kalk bestehen. Jener löst sich in Kalilauge, dieser in überschüssig zugesetzter Weinsäure. Eisenoxyd lässt sich in diesem Präparate nicht mit Ammoniak und nicht sicher mit Schwefelammonium entdecken, am besten wendet man dazu gelbes Blutlaugensalz an, die Brechweinsteinlösung muss aber mit Weinsäure vor Zusatz des Reagens schwach angesäuert werden, es entsteht sogleich bei Gegenwart von Eisen ein blauer Niederschlag, ein erst später auftretender kann vom zersetzten Reagens gebildet sein. Die Verunreinigung,

auf welche am meisten Gewicht gelegt wird, ist die mit Arsen. Die einfachste Probe diese auszumitteln besteht darin, dass man den feingepulverten und zuvor bei 100° getrockneten Brechweinstein auf einer glühenden Kohle vor dem Löthrohr prüft oder auf einem Platinbleche glüht; nachdem die Zersetzungsproducte der Weinsäure verflüchtigt sind und die rückständige Kohle glüht, bemerkt man deutlich Knoblauchgeruch. Diese Probe bestand kein im Handel vorkommender und nur der wenigste in Apotheken selbst mittelst Algarothpulver dargestellte Brechweinstein, wie vor einem Jahre vorgenommene Proben bewiesen. Demnach wäre anzunehmen, dass seit jeher der Brechweinstein arsenhaltig war und als solcher arzeneiliche Verwendung fand. Indess kann auf die Geruchsprobe kein absoluter Werth gelegt werden. Ich erinnere mich bei einer Darstellung einer grösseren Menge Antimonium diaphoreticum, zu dem regulinisches Antimon, das vor dem Löthrohr keinen Arsengeruch entwickelte, und das sich auch bei der Untersuchung auf nassem Wege arsenfrei erwies, einen sehr auffallenden Knoblauchgeruch wahrgenommen zu haben, so dass ich auf die Vermuthung gerathen musste, dass auch dem Antimon beim Verflüchtigen in grösserer Masse dieser Geruch zukomme. Bei Untersuchung des officinellen Brechweinsteins kann diese Reaction nicht massgebend sein, man muss jedenfalls auch noch auf andere Weise die Gegenwart des Arsens auf unzweifelhaftere Art darthun. Es geschieht diess folgender Weise. Man macht eine Probe des in Wasser Ausmittlung der Verunreinigung mit Arsen. gelösten Brechweinsteins mit etwas Salzsäure sauer, und leitet hierauf gewaschenes Schwefelwasserstoffgas so lange ein, als noch eine Fällung erfolgt, den erhaltenen Niederschlag sammelt man, wäscht ihn etwas mit Wasser und oxydirt ihn mit Salpetersäure, in der aber die Salzsäure vorherrscht, so dass die Salpetersäure völlig zerlegt wird, die erhaltene Lösung wird gelinde erwärmt, und nachdem sie nicht mehr nach Chlor riecht, in einen Wasserstoffentbindungs-Apparat eingetragen, dieser ist mittelst zweischenkligten Verbindungsrohren mit einem Waschfläschchen und einem Cylinderglase, welches gelöstes salpetersaures Silberoxyd enthält, verbunden. Der gebildete Antimon- und Arsenwasserstoff wird von der Silberlösung zersetzt, es bildet sich Antimonsilber und arsenige Säure, ersteres scheidet sich als Niederschlag ab, letztere bleibt in der Flüssigkeit gelöst, man filtrirt diese ab und neutralisirt sie vorsichtig mit Ammoniak, es fällt, wenn anders noch Silber in der Lösung enthalten ist, arsenigsaures Silberoxyd als eigelber Niederschlag heraus. Diese Ausmittlungs-Methode ist sehr

einfach, das mühsamste ist die gute Zusammensetzung des Apparates; als Bedingung für das sichere Auftreten der Reaction ist eine genügende Menge der Silberlösung erforderlich, damit — was für den Experimentirenden sehr gefährlich wäre — das Antimon- und Arsenwasserstoffgas nicht unzersetzt entweichen kann. Man nehme daher mindestens das Doppelte vom Gewichte des zur Prüfung dienenden Brechweinsteins an salpetersaurem Silberoxyde oder besser noch mehr. Durch vielfache Versuche habe ich mich von der Zuverlässigkeit dieser Probe überzeugt, als Gewährsmann kann auch noch A. W. Hofmann genannt werden, der ausdrücklich bemerkt, dass unglaublich kleine Mengen des Arsen selbst bei Gegenwart von viel Antimon leicht und unfehlbar nachgewiesen werden können. *Annalen d. Chem.* LXXXIV. pag. 376. Ich muss nur noch darauf aufmerksam machen, dass beim Neutralisiren mit Ammoniak zuweilen statt arsenigsaurem Silberoxyde auch arsenisaures Silberoxyd als braunrother Niederschlag gefällt werde. Vergl. übrigens Bd. I. pag. 346 und 384.

448. K a l i s u l f u r i c u m .

Schwefelsaures Kali.

Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Sulfas Lixivae.
Sal polychrestum Glaseri.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Stellt farblose, bitterlich salzig schmeckende, an der Luft unveränderliche, feuerbeständige, rhombische Krystalle dar. Sie lösen sich in 10 Theilen kaltem, in 4 Theilen siedendem Wasser, nicht aber im Weingeist.

Es sei völlig neutral und von metallischen Verunreinigungen gänzlich frei.

Dieses Präparat kann aus dem Handel in so reinem Zustande bezogen werden, dass nicht einmal ein Umkrystallisiren nöthig ist. Die geringere Löslichkeit des Salzes in Wasser und leichte Krystallisirbarkeit gestatten die völlige Trennung von Verunreinigungen. Es wird

Gewinnungsweisen.

als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen. Payen gibt an, dass in Frankreich jährlich 300,000 Kilogrammen dieses Salzes nebst 340,000 Kilogrammen Chlorkalium bei Verarbeitung der Varreclaugen gewonnen werden. Die Mutterlaugen des Kelp, des Meerwassers, der Salzsoolen, der Rückstand von der Pottaschen-, von

der Salpetersäure- und englischen Schwefelsäurebereitung geben insgesamt das Materiale zur Gewinnung des schwefelsauren Kalis. Ebenso fällt es bei Bereitung der kohlsauren Magnesia, des kohlsauren Zinkoxydes als Nebenproduct ab.

Dasselbe krystallisirt in harten, wasserfreien, luftbeständi-^{Eigenschaften.} gen, doppelt sechsseitigen Pyramiden oder schiefen vierseitigen Säulen, schmilzt in der Rothgluth, verwandelt sich bei Gegenwart stärkerer Säuren in doppelt schwefelsaures Kali, welches man im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande kennt und als Nebenproduct bei der Salpetersäurebereitung abfällt, es ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt in höherer Temperatur 1 Aeq. Schwefelsäure fahren.

Das neutrale officinelle Salz muss neutral reagiren und darf ^{Verunreinigungen.} weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer) noch durch Schwefelammonium (Zink oder Eisen) gefällt werden, auch mit kohlsaurem Kali versetzt keinen weissen Niederschlag erzeugen; letzterer könnte durch die Anwesenheit von Magnesia oder von Thonerde bedingt sein. Bei der Prüfung ist besonders auf die Anwesenheit von Zink zu sehen, welches in jedem schwefelsauren Kali vorkommt, das als Nebenproduct bei der Bereitung des kohlsauren Zinkoxyds abfällt. Schwefelammonium erzeugt bei Gegenwart von Zink einen weissen Niederschlag, der sich in Kali nicht löst, und dadurch sehr leicht von der Thonerde unterscheiden lässt, welche allerdings auch durch Schwefelammonium gefällt aber von Kali wieder gelöst wird. Die Lösung mit Kali darf aber nicht in der Art geschehen, dass man die Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelammonium der Niederschlag gefällt wurde, mit Kalilauge versetzt. Der Niederschlag muss von der Flüssigkeit getrennt und für sich mit Kali behandelt werden.

Hätte man eine Reinigung des käuflichen Salzes nöthig, ^{Reinigung eines unreinen Salzes.} so geschieht diess in der Art, dass man das käufliche Salz in etwas mehr als dem 4fachen Gewichte heissen Wasser löst und die Lösung siedend heiss möglichst schnell filtrirt, beim Erhalten scheiden sich Krystalle aus; mit der Mutterlauge löst man eine neue Portion des zu reinigenden Salzes. Reagirt das käufliche Salz stärker sauer, so muss diese Reaction zuvor mit etwas Pottaschenlösung aufgehoben werden.

449. Kali tartaricum acidum depuratum.

Gereinigtes saures weinsaures Kali.

Tartarus depuratus. Cremor Tartari. Tartras Lixivae acidulus. Crystalli Tartari.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt zu Krusten vereinigte, rhombische, harte, brüchige, luftbeständige, farblose, durchscheinende, herb säuerlich schmeckende Krystalle dar. Sie lösen sich in 184 Theilen kaltem, in 14 Theilen heissem Wasser, in Weingeist sind sie unlöslich.

Es darf nicht mit Kupfer oder Blei verunreinigt sein, und nur Spuren von Kalk enthalten.

Man findet gegenwärtig Weinstein im Handel, der fast frei von weinsaurem Kalk ist, und sich daher zum pharmaceutischen Gebrauche ganz gut eignet. Der rohe Weinstein, wie er sich in den Fässern ablagert, enthält gegen 6, je nach dem Standort der Reben aber selbst 14 und mehr Procente weinsauren Kalk, nebst färbenden Stoffen, Hefe und Thon; letzterer stammt von dem ziemlich unsauberen Keltern der häufig mit Thon verunreinigten Trauben, kommt als mechanische Verunreinigung in den ausgepressten Traubensaft, und lagert sich dann zugleich mit dem Weinstein an den Wänden und am Boden der Fässer ab. Der

Raffinirung
des rohen
Weinsteins gepulverte rohe Weinstein wird durch wiederholtes Auflösen in siedendem Wasser, dem man zur Entfärbung kalkfreien Thon absichtlich bis zu 5 Procent zusetzt, mittelst Krystallisation in den gereinigten Weinstein umgewandelt. Dieser enthält aber in solcher Weise gewonnen noch immer weinsauren Kalk, und zwar gewöhnlich 5—7, zuweilen aber selbst noch bis 15 Proc. Um diesen zu entfernen hat man verschiedene Methoden vorgeschlagen, unter welchen aber die Digestion mit Salzsäure. des gereinigten Salzes mit wässriger Salzsäure sich allein als praktisch vortheilhaft erwiesen hat. Diese Reinigung wird wieder in verschiedener Weise geübt. Das zweckmässigere Verfahren besteht darin, dass man die fein gepulverten Krystalle mit ihrem gleichen Gewichte destillirtem Wasser, dem $\frac{1}{10}$ Salzsäure zugesetzt wurde, unter öfterem Umrühren bei gelinder Wärme mehrere Stunden digerirt, dann in der Kälte 24 Stunden stehen lässt, hierauf die Krystalle auf grössere Trichter oder in umgestürzte Flaschen, deren Boden abgesprengt und deren Hals lose bedeckt ist, bringt, von der sauern Flüssigkeit gut

abtropfen lässt, endlich in der Art wäscht, dass man das Kry- ^{Waschen des} stallpulver mit einer Schichte schlechtfiltrirenden Papier, dessen ^{Krystallpulvers,} Rand aufgebogen ist, bedeckt, und durch dieses das Waschwasser auf den Weinsteinbrei leitet. Nur wenn das Waschwasser gleichmässig auf der Oberfläche der zu waschenden Substanz vertheilt wird, und diese gleichförmig durchdringt, ist es möglich mit wenig Wasser und folgerweise geringem Verlust Salze und Niederschläge auszuwaschen. Spitzbeutel, wie sie so häufig im Gebrauche sind, machen die Reinigung umständlich oder schlecht und ungenügend, die Flüssigkeit durchdringt nicht die Masse, sondern tritt seitlich aus und entfernt allerdings aus den unmittelbar an die Wänden anliegenden Theilen die anhaftende Mutterlauge, während die mittleren Theile von der Waschlüssigkeit gar nicht oder sehr unvollkommen berührt werden. Aus ganz demselben Grunde lassen sich auf grossen Filtern, die in Trichtern stecken, Niederschläge nicht so schnell und gut reinigen, das Filter zieht vermöge seiner Porosität allerdings das Waschwasser an und macht es langsam abfließen, aber dieses dringt nicht in die Masse ein, eben weil es einen Abzug nach der Seite findet. Ist die Flüssigkeit klebend, so hat man überdiess noch den Nachtheil, dass sich sehr bald die Poren des Filters verstopfen, und dann gar nichts mehr durchlassen; man ist genöthigt die Masse auf ein neues Filter zu übertragen und dadurch neuen Verlust an Substanz sich zuzufügen. Damit aber Glastrichter oder bodenlose Flaschen Entsprechendes leisten, ist vor allem darauf zu sehen, dass man ihren Hals passend so bedeckt, dass allerdings die Flüssigkeit abtropfen aber nicht auch der Krystallbrei oder Niederschlag mit fortgerissen werde. Geht der Hals des Trichters verschmälert zu und legt man einen Bausch Baumwolle auf dessen Mündung, so drückt sich sehr bald derselbe fest zusammen und wirkt als Propf, der mehr oder weniger vollständig die Abflussröhre verstopft. Ein pulveriger Niederschlag legt sich bald an die Baumwollfasern an und führt solcher Art noch früher eine Verstopfung der Röhre herbei. Legt man Glassplitter und darüber eine Schichte Glaspulver auf den Trichterhals, so stellen sich bei pulverigen Niederschlägen, die fest zusammen kleben, dieselben Uebelstände ein, das Auswaschen wird verzögert und bringt immer mehr oder weniger Verlust. Man muss um einen wirksamen Waschapparat zu erhalten den Hals der Flasche oder des Trichters mit einem Bausch von Fäden, am besten eignet sich hierzu Lampendocht (oder wenn die Flüssigkeit stark sauer ist und die Pflanzenfaser zerstört, Asbest), und zwar so bedecken,

dass sämtliche Fäden nach der Längsachse des Abflussrohres zu liegen kommen. In solcher Weise wirken sie als Capillarröhrchen und ziehen die Flüssigkeit gerade in der Art an sich, wie es der Docht einer gewöhnlichen Oel- oder Weingeistlampe thut. Der von mehreren Seiten gemachte Vorwurf der Unzulänglichkeit der Reinigungsmethode, wie sie oben beschrieben wurde, und die auch in der preussischen Pharmacopöe aufgenommen ist, beruht jedenfalls auf einer mangelhaften Ausführung und dürfte seinen wahrscheinlichsten Grund dem ungenügenden Auswaschen des gereinigten Präparates seine Entstehung verdanken. Mit einer Einbusse von etwa 10% erhält man ein kalkfreies Präparat.

Die Entfernung des Kalkes bei der Raffinirung des rohen Weinsteines lässt sich durch Umkrystallisiren allein nicht bewerkstelligen, weil der weinsaure Kalk in heissem Wasser beträchtlich löslich ist. Wird aber bei der letzten Krystallisation der Weinstein in Salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung so viel mit Ammoniak versetzt, dass die Salzsäure nur mehr schwach vorherrscht, so erhält man ein nahezu kalkfreies Präparat.

Eigenschaften. Der Weinstein bildet weisse, durchsichtige, bei Gehalt an weinsaurem Kalk durchscheinende, säuerlich schmeckende, harte, luftbeständige Säulen, die aus 1 Aequiv. Kali, 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Weinsäure $\text{KO, HO, C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ bestehen, sich in der Hitze nicht entwässern lassen, dabei aber 4 Procent an Gewicht verlieren, indem die lufttrockenen Krystalle hygroscopisches Wasser enthalten, das sie in der Hitze abgeben, nach längerem Liegen an feuchter Luft aber wieder anziehen; in der Hitze werden sie zersetzt, bei der trockenen Destillation liefern sie Essigsäure und Brenzweinsäure, bei Abschluss oder Zutritt der Luft geglüht geben sie kohlensaures Kali (vergl. Kali carbonicum purum). Feuchter Weinstein liefert gleichfalls nach langem Liegen kohlensaures Kali; die gleiche Umwandlung erfährt seine wässrige Lösung, welche bald schimmelt. Die Löslichkeit in Wasser wird verschieden angegeben, die im obigen Texte angeführte ist mit der Mehrzahl der Angaben übereinstimmend. Salzsäure befördert die Löslichkeit des Weinsteines in Wasser. Nach Mohr löst sich 1 Unze, 1 Drachme und 21 Gran in einer Unze siedend heisser Salzsäure vom spec. Gewicht 1.12.

Prüfung auf Reinheit.

Die Reinheit dieses Präparates erkennt man daran, dass es wasserhell, farblos und in Kalilauge ohne Rückstand löslich ist, auf einer glühenden Metallplatte unter Entwicklung von Caramelgeruch und Ausscheidung von Kohle zersetzt wird und einen alkalisch reagir-

renden Rückstand lässt. Seine häufigste Verunreinigung ist die mit Kalk, man entdeckt sie in dem verkohlten Rückstande durch Auflösen desselben in verdünnter Salzsäure und Zusatz von kleesaurem Ammoniak; es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag. Der gewöhnlich im Handel vorkommende Weinstein enthält ungefähr 3 Procent weinsauren Kalk. Von den Gefässen, in welchen die Reinigung des Weinstains beim Fabriksbetriebe geschieht, kann derselbe Kupfer oder Blei enthalten; durch einen Gehalt an Kupfer erhält das Präparat eine bläuliche Farbe, die beim Befeuchten mit Ammoniak intensiver wird; die kleinsten Spuren dieses Metalls sucht man wie einen etwaignen Bleigehalt in dem verkohlten Rückstand auf, den man mit verdünnter Salpetersäure auszieht. Die salpetersaure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Säure erwärmt, und dann mit Schwefelwasserstoff eine Probe, mit Schwefelsäure eine zweite Probe geprüft; das erstere Reagens zeigt die Gegenwart eines der beiden Metalle, das zweite das Blei insbesondere an. Mit Schwefelammonium kann gleichfalls die Reaction statt mit Schwefelwasserstoff vorgenommen werden, aber man muss den allfällig entstehenden schwarzen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auf seine Unlöslichkeit prüfen, denn löste er sich in Salzsäure wieder auf, so wäre bloss die Gegenwart von Eisen damit nachgewiesen. Vom schlechten Auswaschen könnte der gereinigte Weinstein Salzsäure enthalten, er wäre etwas feucht, und mit Wasser geschüttelt würde in diesem durch salpetersaures Silberoxyd die Anwesenheit von Chlor entdeckt. Fälschungen mit Alaun, schwefelsaurem Kalk, Salpeter würden am sichersten beim Veräschern und nachfolgenden Prüfen des Rückstandes entdeckt; salpeterhaltiger Weinstein verpufft beim Erhitzen; schwefelsaures Kali lässt sich aus dem ausgeglühten Rückstande durch heisses Wasser ausziehen und in der erhaltenen mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum die Anwesenheit der Schwefelsäure entdecken; alauhaltiger Weinstein gibt beim Verglühen und Weissbrennen einer Probe einen in Wasser unlöslichen Rückstand von Thonerde, die in Salzsäure gelöst nach Zusatz von Ammoniak wieder gefällt wird. Man hat auch von arsenhaltigem Weinstein berichtet, die Richtigkeit dieser Beobachtung erregt aber begründete Zweifel; man leitete den Arsengehalt von dem arsenhaltigen Schwefel ab, der zum Schwefeln des Weines diente. Diese Ableitung ist so spitzfindig, dass man an der Beobachtungstreue des Erfinders zweifeln möchte; vielleicht ist er von der arsenhaltigen Salzsäure abzuleiten, mit der der Weinstein liederlich gereinigt wurde.

450. Kali tartaricum boraxatum.

Weinsaures Boraxsäure-Natronkali. (Borax-Weinstein.)

Tartarus boraxatus. Borax tartarisata. Cremor Tartari boraxatus. Cremor Tartari solubilis.

℞

Gereinigten Borax vier Unzen.

Gepulvertes gereinigtes saures weinsaures Kali . . . ein Pfund.

Löse es in

siedend heissem destillirtem Wasser vier Pfund.

Lasse an einem kalten Ort im Glasgefäße die Lösung 12 Stunden stehen. Die filtrirte Flüssigkeit werde bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale verdunstet, die so entstandene völlig ausgetrocknete Masse gepulvert und sogleich in ein sehr gut verschlossenes Gefäß gebracht.

Es sei ein weisses, an der Luft feucht werdendes, säuerlich salzig schmeckendes, im gleichen Gewichte Wasser völlig lösliches, von metallischen Verunreinigungen völlig freies Pulver.

Erläuterungen. Bei Darstellung dieses Präparates sind zwei Umstände besonders zu beachten, da der officinelle Weinstein geringe Mengen von weinsaurem Kalk enthält, so muss zur Ausscheidung desselben die zusammengemischte Flüssigkeit einige Zeit, nach der Vorschrift 12 Stunden stehen, man fehlt nicht, wenn man diese Zeit auf einige Tage ausdehnt, nur dadurch wird das fertige Präparat ganz frei von Kalk und im Wasser vollständig löslich sein. Das Eindampfen der Lösung muss bis zur völligen Trockene geschehen, sonst backt das Pulver bald zu einem festen Klumpen zusammen. Zur Aufbewahrung eignen sich nur gut ausgetrocknete und trocken erhaltene Gläser.

Zusammensetzung. Ueber die chemische Constitution dieser Verbindung sind viele gelehrte Abhandlungen geschrieben worden. Auf empirischem Wege ist man dahin gelangt, dass das Verhältniss von 1 Borax zu 3 Weinstein das passendste wäre, man hat hiernach durch Rechnung gefunden, dass bei diesem Verhältnisse auf 1 Aeq. Borax 3 Aequiv. Weinstein kommen. Die Franzosen bereiten ihren Cremor tartari solubilis aus 5 Theilen Weinstein und 1 Theil Borsäure, ihr Präparat zerfließt nicht so leicht an der Luft.

Das nach den deutschen Pharmacopöen bereitete Salz reagirt stärker sauer, als der Weinstein selbst. Die wässrige Lösung schimmelt sehr leicht.

451. Kali Tartaricum neutrum.

Neutrales weinsaures Kali.

*Tartarus tartarizatus. Tartras Kalicus (seu Potassae).**Tartras Livivae neuter (Sal vegetabile; Tartarus solubilis).*

R

Reines kohlen-saures Kali ein Pfund.

Destillirtes Wasser acht Pfund.

Der im zinnernen Gefässe erwärmten Lösung füge unter beständigem Umrühren nach und nach hinzu

gepulvertes gereinigtes saures weinsaures Kali zwei und ein halbes Pfund oder so viel nöthig ist bis zur völligen Sättigung.

Die Flüssigkeit stelle 48 Stunden bei Seite, hierauf filtrire und dampfe sie bei gelindem Feuer zur Trockene ein.

Die an einem warmen Orte völlig ausgetrocknete, hierauf gepulverte und durch ein Haarsieb geschlagene Masse bewahre im gut verschlossenen Glasgefässe auf.

Es sei ein sehr weisses, völlig neutrales Pulver von bitterlich salzigem Geschmacke, im gleichen Gewichte kalten Wasser vollständig löslich, von metallischen Verunreinigungen gänzlich und von fremden Salzen möglichst frei.

Die Darstellung dieses Salzes besteht eigentlich nur in Erläuterungen. einer Neutralisation und im Filtriren und Abdampfen der neutralisirten Lösung. Ein Präparat, das strenge genommen die Eigenschaften besitzt, wie sie die Vorschrift fordert, wird nicht leicht erhalten. Ein Pfund kohlen-saures Kali fordert 2·7 Pfund Weinstein, um aber den Kalk völlig zu entfernen ist es gut, die Flüssigkeit etwas alkalisch zu lassen, denn nur dann kann man hoffen, dass schon nach 48stündigem Stehen der Kalk ausgeschieden werde; will man aber die alkalische Reaction nicht zulassen, so muss man sich einen geringen Kalkgehalt und Folgeweise bei der Prüfung des fertigen Präparates auf seine Lösbarkeit in Wasser einen, wenn gleich geringen Rückstand gefallen lassen. Um beiden Forderungen gerecht zu werden und um sowohl ein neutrales als vollständig lösliches Präparat zu erhalten, gibt es nur ein Mittel, was aber in der Vorschrift nicht angeführt ist, man bereite eine schwach alkalische Lösung, die nachdem sie 48 Stunden an einem kühlen Orte gestanden hat, mit Weinsäure bis zum Ver-

schwinden der alkalischen Reaction versetzt und endlich verdampft wird. Anstatt in die Auflösung des kohlensauren Kali den gepulverten Weinstein einzutragen, kann man um des Aufbrausens besser Herr zu bleiben, die beiden Salze zuerst im trockenen Zustande mengen und das Gemenge portionenweise in das kochende Wasser geben. 8 Pfund Wasser sind zur Lösung des Gemisches mehr als hinreichend, man könnte, wie es auch die schwedische Pharmacopöe vorschreibt, diese Menge auf die Hälfte herabsetzen, aber der weinsaure Kalk setzt sich aus verdünnteren Lösungen vollständiger ab, und wird in concentrirten Lösungen des weinsauren Kali in beträchtlicher Menge aufgelöst. Die in der Vorschrift angegebene Wassermenge würde daher nur auf Kosten der Reinheit des Präparates vermindert werden können. Einige Verfahren anderer Pharmacopöen. Pharmacopöen, so die neue preussische, lassen dieses Präparat im krystallisirten Zustande darstellen. Die Krystallbildung geht sehr langsam vor sich, die gebildeten Krystalle zerfließen an sehr feuchter Luft wieder. Wendet man reine Ingredienzen bei Darstellung des Präparates an, so hat die Krystallisation keinen bestimmten Zweck, reiner wird dadurch das Präparat nicht; anders verhält es sich, wenn man statt gereinigtem kohlensaurem Kali, Pottasche und statt der reineren Weinsteinsorte die ordinäre verwenden will. Für diesen Fall lässt sich durch Krystallisation in ähnlicher Weise, wie bei Darstellung des reinen kohlensauren Kali aus der Pottasche angegeben wurde, die Reinigung der Materialien ganz gut mit der Bereitung des Präparates verbinden. Man entfernt aus der Pottasche vorläufig das schwefelsaure Kali durch Krystallisation, gewinnt mittelst dieser von Chlormetallen so viel möglich freies kohlensaures Kali, das man zur Neutralisation des Weinsteins benützt. Lässt man die neutralisirte Lösung längere Zeit stehen, und bringt sie dann zur Krystallisation, so werden die noch vorhandenen Verunreinigungen völlig abgeschieden.

Eigenschaften. Das weinsaure Kali bildet wasserhelle (bei Anwesenheit von Kalk trübe) rhombische Säulen, die kein Krystallwasser enthalten, in $\frac{2}{3}$ Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich lösen, an der Luft feucht werden, 240 Theile kochenden Weingeist zur Lösung fordern. Aus der wässerigen Lösung scheiden die schwächsten Säuren, sogar Kohlensäure, Weinstein ab. Das Salz enthält auf 2 Aequiv. Kali ein Aequiv. Weinsäure $2 \text{ KO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$.

Die Pharmacopöe fordert von diesem Präparate, dass es frei von Metallen sei und möglichst wenig fremde Salze enthalte, ein chemisch reines Product wird also nicht verlangt. Man prüft die relative Reinheit

zunächst an den physicalischen Eigenschaften des Salzes, es muss Prüfung auf
Reinheit. weiss von Farbe sein, bitter salzig schmecken, an der Luft nach längerem Liegen feucht werden ohne gerade zu zerfliessen, im Wasser sich leicht und vollständig lösen. Weitere Kriterien werden aus dem chemischen Verhalten entnommen. Die Lösung soll neutral, höchstens schwach alkalisch reagiren, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine dunkle Färbung (von Blei oder Kupfer) annehmen, auf Zusatz von Säuren ohne Gasentwicklung einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein absetzen. Chlorbaryum und salpetersaure Silberlösungen sollen in der mit Salpetersäure angesäuerten stark verdünnten Lösung keine bleibende Fällung, bewirkt durch Chlormetalle oder schwefelsaure Salze, höchstens eine Trübung hervorbringen. Kleesaures Ammoniak darf nur einen geringen Niederschlag (von kleesaurem Kalk) geben.

452. Kalium ferro-cyanatum flavum.

Gelbes Ferrocyankalium. (Gelbes Blutlaugensalz.)

Kali ferroso hydrocyanicum. Kali borussicum.

(*Kali zooticum. Ferro Kalium cyanatum flavum Pharm. borussicae.*)

Das Erzeugniss chemischer Fabriken.

Es stellt gelbe, meistens zusammengewachsene Krystall-Massen dar, welche in 4 Theilen kaltem Wasser, keineswegs aber in Weingeist löslich, geruchlos, von süsslich bitterem und salzigem Geschmacke sind.

Das Blutlaugensalz enthält die Elemente des Cyan in Ver- Chemische
Constitution. bindung mit Kalium und Eisen, nebst 3 Aequiv. Krystallwasser, seine empirische Formel wird durch $K_2FeCy_3 + 3 aq.$, seine rationelle in mannigfaltiger Weise, am häufigsten durch $2 KCy + Fe Cy + 3 aq.$ oder durch $2 KCfy + 3 aq.$ ausgedrückt. Nach der letzteren Formel denkt man sich die 3 Aeq. Cyan mit dem Eisen zu einem besonderen Radical Ferrocyan verbunden, das in seinem chemischen Verhalten dem Cyan oder Chlor einigermaßen ähnlich ist, aber nicht mit 1 Aequiv., sondern mit 2 Aeq. Wasserstoff eine eigene Säure, die Ferrocyanwasserstoffsäure $2 H Cfy$ bildet, in der die 2 Aeq. Wasserstoff durch andere Metalle ersetzt werden können, gerade so wie in der Chlorwasserstoffsäure oder in der Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) an die Stelle des 1 Aeq. Wasserstoff ein Aeq. Metall treten, und dadurch ein Chlor- oder

Cyanmetall hervorgehen kann. Die Ferrocyanwasserstoffsäure hat keine grosse Beständigkeit, sie zerfällt schon bei einer wenige Grade über den Siedepunkt des Wassers steigenden Temperatur, und zwar in Blausäure und einen weissen sich an der Luft blau färbenden Niederschlag, der alles Eisen enthält. Diese eben entwickelte Anschauungsweise über die Cyanverbindungen des Eisens lässt sich dadurch rechtfertigen, dass diese Verbindungen nicht giftig sind, dass man in ihnen weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Alkalien das Eisen und durch die gewöhnlichen Reagentien (salpetersaures Silberoxyd) auch nicht das Cyan nachweisen kann. Das Cyan sowohl als das Eisen kann sonach nicht als solches in diesen Verbindungen enthalten, es müssen die Elemente von 3 Aeq. Cyan mit dem Eisen auf eine eigenthümliche Art zu einem zusammengesetzten Radical verbunden sein. Der Ausgangspunkt für die Verbindungen dieses Radicals sowohl als auch für die Cyanverbindungen überhaupt ist das gelbe Blutlaugensalz, welches sowohl in theoretischer Beziehung als auch vermöge seiner technischen Verwendung von grösstem Interesse ist. Dieses Salz lässt sich nur im Grossen einigermaßen vortheilhaft darstellen, und man kann bis nun noch nicht sagen, dass die Fabrikation dieser Verbindung bereits alle Schwierigkeiten überwunden und die Ausbeute in Einklang mit dem verbrauchten Materiale gebracht hätte. Es ist selbst der Process der Blutlaugensalzbildung aus Thierstoffen noch nicht befriedigend aufgeklärt. Man hat bis vor etwa 12 Jahren zur Darstellung des Blutlaugensalzes ausschliesslich nur Thierstoffe verwendet. Seitdem Clark 1837 auf den Eisenhütten in den Producten der Hochöfen Cyankalium gefunden und Playfair und Bunsen 1845 nachgewiesen haben, dass der Stickstoff der Luft fähig sei in der Glühhitze sich mit Kohle zu Cyan zu vereinigen, wenn gleichzeitig ein Alkali zugegen ist, mit dessen metallischem Bestandtheile das Cyan in Verbindung treten kann, hat die industrielle Praxis auch darnach gestrebt den Stickstoff der Luft zur Fabrikation von Cyanverbindungen zu verwerthen, bisher aber noch immer nicht mit dem erwarteten Erfolg.

nach der älteren Methode. Nach der älteren Methode werden thierische Abfälle mit Pottasche gemengt, unter Zusatz von Eisen in eisernen Gefässen bei Abschluss der Luft zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die Lauge zum Krystallisiren verdampft. Da die Cyanbildung erst dann eintritt, wenn die Thierstoffe verkohlt sind, so pflegt man häufig diese vorläufig bei mässiger Hitze langsam zu verkohlen und erst die stickstoffhaltige Thierkohle mit der Pottasche zusammenzuschmelzen.

Das Blutlaugensalz ist in 2 Theilen heissen Wassers löslich, Eigenschaften. verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt dann kurz vor der Glühhitze und zersetzt sich unter Gasentwicklung. Wird die Luft abgehalten, so zerlegt es sich in Cyankalium und Kohleneisen, das entweichende Gas ist Stickstoff, dem, wenn noch Feuchtigkeit zugegen war, Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak beigemischt sind. Bei Luftzutritt geglüht bildet sich cyansaures Kali, Eisenoxyd und Kohlensäure. Mit Schwefel etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen. Leitet man in die wässrige Auflösung des gelben Blutlaugensalzes Chlorgas ein, so erhält man das sogenannte rothe Blutlaugensalz — Ferridcyaneisen Rothes Blutlaugensalz. $3 \text{ KCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$. Es entsteht indem aus 2 Aequiv. des gelben Salzes 1 Aeq. Aequivalent Kalium an das Chlor tritt, Chlorkalium bildend, während der Rest das rothe Salz darstellt $(2 \text{ KCy} + \text{FeCy}) 2 + \text{Cl} = \text{KCl} + 3 \text{ KCy} + \text{Fe}_2\text{Cy}_3$. Das rothe Blutlaugensalz hat keine arzeneiliche Anwendung, in der analytischen Chemie dient es zur Auffindung von Eisenoxydul in Eisenoxydlösungen, es erzeugt nämlich in Eisenoxydullösungen einen schön blauen Niederschlag, in reinen Oxydlösungen dagegen bringt es keine Veränderungen hervor.

Das Blutlaugensalz der Fabriken enthält häufig bis zu 10% Verunreinigungen. und darüber schwefelsaures Kali nebst anderen Salzen, kohlenensaures Kali, Chlorkalium und Schwefelcyankalium. Diese letztgenannte Verbindung löst sich in Weingeist und ertheilt im verdünntesten Zustande einer neutralen Eisenchloridlösung eine blutrothe Färbung.

† 453. Kalium jodatum.

Jodkalium.

Kali hydrojodicum s. hydrojodinicum. Hydrojodas Livivae.

Findet sich in den chemischen Fabriken.

Es seien würfelförmige, farblose, geruchlose Krystalle von salzig scharfem Geschmacke, die in der Rothgluth schmelzen, in höherer Temperatur sich verflüchtigen.

An der Luft sind sie unveränderlich, sie lösen sich in $\frac{3}{4}$ Theilen kalten Wasser und in 6 Theilen Alcohol auf.

Sie dürfen nicht mit kohlensaurem und jodsaurem Kali verunreinigt sein und nur Spuren von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali enthalten.

Erläuterungen. Die gegebene Beschreibung dieses Präparates ist allerdings ganz richtig, könnte aber sehr leicht zu Missverständnissen Anlass geben. Die würfelförmigen Krystalle sind die häufigst vorkommenden, aber man findet auch in grösseren Partien des Salzes octaedrische Krystalle, diese bilden sich nämlich in einer Lauge, welche etwas freies Jod enthält. Die Flüchtigkeit des Jodkaliums in einer die Rothgluth übersteigenden Hitze ist nicht so beträchtlich, dass man dasselbe etwa sublimiren könnte, es verdampft allerdings, besonders bei Luftzutritt, aber man würde selbst eine kleine Probe lange glühen müssen, bis sie endlich völlig verflüchtigt wäre. Das reine Jodkalium bleibt an der Luft unverändert, ist aber die Luft sehr feucht, so wird es auch das reine Präparat.

Fabrikmässige Darstellung. Das Jodkalium findet gegenwärtig vielseitige technische Verwendung, und wird daher fabrikmässig in nicht unbeträchtlichen Mengen erzeugt. Gewöhnlich wird dabei gereinigte Pottasche verarbeitet, man findet in der bessern Handelssorte aber selten über 3% fremde Salze, es kommt jedoch, wie ich mich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, selbst nahezu chemisch reines Jodkalium im Handel vor, das auf schwefelsaure und kohlen-saure Salze gar nicht reagirt und nur sehr geringe Spuren Chlor enthält.

Wenige Präparate können sich einer so grossen Anzahl angeblich bester Darstellungsmethoden rühmen, als das Jodkalium. Jeder praktische Chemiker, der sich mit der fabrikmässigen Darstellung dieses Arzeneimittels beschäftigt, kommt aber bei seinem Suchen nach besseren Methoden immer darauf zurück, dass es das vortheilhafteste sei, einer frisch bereiteten also kohlen-säurefreien Aetzlauge von mässiger Stärke unter gelindem Erwärmen Jod so lange hinzuzufügen, als dasselbe farblos gelöst wird, dann einen geringen Ueberschuss zugeben, der eingedampften Lauge $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des verbrauchten Jod Kohlenpulver zuzusetzen, sie unter beständigem Umrühren zur Trockene zu bringen, und dann bis zum lebhaften Verglühen zu erhitzen. Die ganze Operation kann in ein und demselben Gefässe, wozu sich am besten ein gusseisernes eignet, vorgenommen werden (Mohr). Die verglühte erkaltete Masse wird in destillirtem Wasser gelöst, filtrirt, und dann die klare Flüssigkeit in flachen Schalen zum Krystallisiren verdampft. Die relativen Mengenverhältnisse stellen sich nach der stöchiometrischen Berechnung mit Zugrundelegung des Schema, dass 6 Aequiv. Kali und 6 Aeq. Jod sich gegenseitig in 5 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. jod-saures Kali umsetzen, auf 16 Theile Jod und 7 Theile Kalihydrat oder

15 Theile Jod und 8 Theile kohlen-saures Kali. Die Ausbeute beträgt auf 10 Theile Jod 13 Theile Jodkalium.

Alle Methoden, die sich auf die Fällung eines schweren Jodmetalls durch kohlen-saures Kali gründen, bedingen einen grösseren Verlust, weil, wenn man den Niederschlag vollständig auswaschen will, solche Mengen von Waschflüssigkeit erhalten werden, dass zu deren Verdampfung lange Zeit und viel Brennstoff erforderlich ist, sich zugleich die Arbeit so herumzieht, dass eine Verunreinigung des Präparates, so wie eine nicht unbedeutende Einbusse an Material sich kaum vermeiden lässt. Es liegt in der That wahrlich kein vernünftiger Grund vor, die Umwandlung des nach der ersten Methode gebildeten jod-sauren Kalis, die doch durch ein ganz leichtes Glühen effectuirt werden kann und kaum eine Viertelstunde Zeit in Anspruch nimmt, als eine so lästige oder die Güte des Präparates beeinträchtigende Manipulation anzusehen, dass sich die Zuflucht zu minder ergiebigen und viel complicirteren Verfahren rechtfertigen liesse. Man gibt an, dass beim Glühen des Salzes sich ein kleiner Verlust von Jod ergäbe und dadurch das Jodkalium eine alkalische Reaction erlange. Indess tritt dieser Uebelstand nur bei zu starkem Erhitzen ein, und er lässt sich beim nachfolgenden Auflösen in Wasser durch ein Paar Tropfen Jodlösung leicht wieder gut machen. Der oben gegebenen Vorschrift könnte (insbesondere in Rücksicht auf die Reinheit und Wohlfeilheit des Präparates) nur die Darstellung des Jodkaliums aus dem in Jodbaryum umgewandelten Schwefelbaryum, durch Fällung mittelst schwefelsaurem Kali, den Vorrang streitig machen. Das schwefelsaure Kali lässt sich sehr leicht chemisch rein erhalten, und ist viel billiger als das kohlen-saure Kali; der aus dem Jodbaryum ausgeschiedene schwefelsaure Baryt kann immer wieder durch Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandelt und als Ausgangspunkt zur Darstellung des Präparates benützt werden. Nur ein Nachtheil knüpft sich an dieses Verfahren. Beim Auflösen des Schwefelbaryum in Wasser bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum, bei dem nachfolgenden Zusatz von Jod wird daher mehr Jodwasserstoff erzeugt, als an den Baryt und Folgeweise an das Kalium des schwefelsauren Kali gebunden werden kann. Es ist eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali und ein Verlust an Jod in solcher Weise kaum zu umgehen, wendet man kohlen-saures Kali zur Zersetzung des Jodbaryums an, so tritt dieser Uebelstand nicht ein, weil die freie Jodwasserstoffsäure aus dem kohlen-sauren Kali die Säure austreiben kann. Man begibt sich aber dadurch

Kritik der
verschiedenen
Bereitungs-
methoden.

des Vortheils das billigste und reinste Kalisalz in Anwendung zu bringen.

Prüfung auf
Reinheit.

Die Prüfung des Jodkalium auf seine Reinheit führt man in folgender Weise aus. Zunächst löst man eine Probe in starkem Alcohol, je reiner das Präparat ist, desto vollständiger und leichter erfolgt die Lösung, ein Rückstand zeigt die Menge der verunreinigenden fremden Salze an; ferner muss das tadellose Präparat neutral oder höchstens sehr schwach alkalisch reagiren, es darf auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht aufbrausen (Kohlensäure) und sich auch durch ausgeschiedenes Jod (von jodsaurem Kali) nicht braun färben. Barytsalze dürfen keinen in Säuren unlöslichen Niederschlag und im äussersten Falle nur eine leichte Trübung erzeugen. Salpetersaures Silberoxyd im Ueberschusse zur Jodkaliumlösung gesetzt muss einen reichlichen Niederschlag erzeugen, aus dem Ammoniak durch Salpetersäure nichts Fällbares (Chlorsilber) lösen darf. Jodsäure erzeugt mit Silberoxyd allerdings auch einen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und durch Salpetersäure gefällt wird, er hat aber nicht das käsige Aussehen des Chlorsilbers und tritt auch viel

Bestimmung des
Jodkalium-
gehaltes.

langsamer auf. Die Menge des in einem unreinen Präparate enthaltenen Jodkalium lässt sich quantitativ sehr schnell nach Maroseau bestimmen, wenn man sich in zwei gleichen Wassermengen einerseits 2 Aeq. = 330.4 Theilen des zu prüfenden Jodkaliums, anderseits 1 Aeq. = 135.5 Aetzsublimat auflöst, dann zu 1 Volum der Jodkaliumlösung so lange die Sublimatlösung zutröpfelt, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt; ist das Jodkalium völlig rein, so braucht jedes Volum seiner Lösung ein gleiches Volum Sublimatlösung, um so weniger man von dieser benöthigt, um so mehr ist das Jodkalium mit fremden Salzen verunreinigt oder verfälscht. Dieses Verfahren stützt sich auf die Eigenschaft, dass das aus dem Jodkalium und Aetzsublimat gefällte Jodquecksilber in dem gleichen Aequivalente Jodkalium löslich ist. Wiegt man sich also 2 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. Sublimat ab, so erscheint kein Niederschlag, wenn das Jodkalium völlig rein war; enthielt es fremde Salze, so kann es nicht mehr alles Jodquecksilber gelöst erhalten.

454. Kalium sulfuratum.

Schwefelkalium.

Hepar Sulfuris Kalinum (salinum). Sulfuretum Lixivae.
Schwefellebern.

R

Rohe Schwefelblumen eine Unze.

Reines kohlen-saures Kali ein und eine halbe Unze.

Das Gemisch schmelze im bedeckten Porzellantiegel bei gelindem Feuer, hierauf giesse es auf einem angewärmten Steine aus.

Die erkaltete Masse zerreibe zu einem groben Pulver und bringe es ungesäumt in ein wohl verschliessbares Gefäss.

Es sei von braungelber Farbe, in 2 Theilen kalten Wasser vollständig löslich.

455. Kalium sulfuratum pro balneo.

Schwefelkalium zu Bädern.

Hepar sulfuris vulgare.

R

Gepulverten Stangenschwefel ein Pfund.

Rohes kohlen-saures Kali zwei Pfund.

Das in einer bedeckten Pfanne geschmolzene Gemisch giesse in einem eisernen Mörser aus, dann zerstoppe die erkaltete Masse zu einem groben Pulver, das durch ein Drahtsieb geschlagen aufzubewahren ist.

Die Pharmacopöe führt zwei Schwefellebern auf, die nur Erläuterungen. bezüglich der Reinheit sich von einander unterscheiden; das erste mit reinem kohlen-sauren Kali bereitet ist für den innerlichen Gebrauch, das zweite aus Pottasche dargestellte für die äusserliche Anwendung bestimmt. Die frühere Pharmacopöe kannte bloss das aus gereinigtem kohlen-saurem Salze dargestellte. Die Verwendung der Schwefelblumen für das eine und des Stangenschwefels für das zweite Präparat begründet keinen Unterschied in der Güte des Productes.

Das Verfahren bedarf keiner ausführlichen Erörterung. Hat man dieses Präparat öfter und in grösseren Portionen darzustellen, so empfiehlt sich dazu ein eigener gusseiserner Tiegel mit kugelförmigem Boden, in dem man nach dem Erkalten sogleich auch das Pulverisiren vornehmen kann; thönerne Tiegel verunreinigen das Präparat mit Kieselerde. Die Hitze braucht nur bis zur mässigen Rothgluth sich zu

erheben, anfangs muss sie gelinde sein, damit nicht durch eine zu tumultuarische Entwicklung des kohlen-sauren Gases ein Uebersteigen der Masse stattfinden könne. Um den oxydirenden Einfluss der Luft und die Bildung einer grösseren Menge unterschwefligsauren oder schwefelsauren Kali's zu verhüten, wird der Glühtiegel, nachdem die Masse eingetragen ist, so bedeckt, dass die Kohlensäure entweichen kann. Der Process, welcher bei der Einwirkung von Schwefel auf das kohlen-saure Kali in der Glühhitze stattfindet, besteht darin, dass je nach der Menge des Schwefels entweder dreifach oder fünffach Schwefelkalium nebst unterschwefligsaurem oder, wenn man höhere Glühhitze anwandte, schwefelsaurem Kali sich bildet; im ersteren Falle treten 8, im letzteren 12 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. kohlen-saures Kali in den Process ein, was mehr an Schwefel zugesetzt wurde, wird durch die Hitze verflüchtigt. Den Vorgang versinnlichen folgende Gleichungen, und zwar für die Bildung des dreifach Schwefelkalium: $8 S + 3 KO, CO_2 = 2 KS_3 + KO S_2 O_2$, und für das fünffach Schwefelkalium: $12 S + 3 KO CO_2 = 2 KS_5 + KO, S_2 O_2$. 8 Aeq. Schwefel wiegen ($16 \times 8 =$) 128, 3 Aeq. kohlen-saures Kali ($69.2 \times 3 =$) 207.6, es sollten sonach auf 4 Gewichtstheile Schwefel nahe 6.5 Gewichtstheile kohlen-saures Kali verwendet werden; in der Praxis nimmt man gewöhnlich vom Schwefel die halbe Gewichtsmenge des kohlen-sauren Kali. Bei Darstellung einer Schwefelleber, die fünffach Schwefelkalium enthalten soll, werden gewöhnlich gleiche Gewichtstheile von beiden Ingredienzen genommen; die Berechnung fordert für das kohlen-saure Kali um 0.4 Gewichtstheile mehr als vom Schwefel, bei Anwendung gleicher Gewichtstheile ist also dieser im Ueberschusse. Nach dem Erörterten ersieht man, dass in der ersten der obigen Vorschriften das stöchiometrische Verhältniss so ziemlich eingehalten ist, die Menge des Schwefels ist um ein wenig überwiegend, bei der zweiten Vorschrift dagegen ist gerade das umgekehrte der Fall, es ist vom kohlen-sauren Kali zu viel. Indess ist gerade nach diesen empirischen Verhältnissen seit jeher die officinelle Schwefelleber bereitet worden. Unter den neuern Pharmacopöen weichen nur die badische, dubliner, dänische und hamburgische Pharmacopöe ab, welche nahezu das stöchiometrische Verhältniss für das dreifach Schwefelkalium einhalten, die edimburger Pharmacopöe lässt nur so viel Schwefel anwenden, als zur Bildung von einfach Schwefelkalium erforderlich ist; die schwedische, russische und bairische Pharmacopöe wenden so viel Schwefel an, als das fünffach Schwefelkalium verlangt.

Vorschriften der
Pharmacopöen.

Statt auf trockenem Wege lässt sich auch auf nassem Wege Darstellung auf nassem Wege. sehr bequem dieses Präparat herstellen. Löst man das kohlen- saure Kali in nicht viel mehr als der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf, setzt man den Schwefel zu und bringt zum Kochen, so findet, wenn die Temperatur der Lösung sich bereits über den Schmelzpunkt des Schwefels erhoben hat, eine rasche Gasentwicklung statt und die Masse lässt sich bei fleissigem Rühren ganz rasch bis zur Trockene bringen.

Die Ausbeute sollte der Rechnung nach für 100 Gwthle. Ausbeute. kohlen-saures Kali 125 Gwthle. Schwefelleber betragen, sie erhebt sich aber in der That nicht über 112—115 Gwthle.

Die officinellen Schwefellebern sind leberbraune Massen, die Eigenschaften. sich in Wasser vollständig lösen, wenn sie anders aus reinen Ingre- dienzen dargestellt wurden, die aus Pottasche bereitet lässt einen, je nach Beschaffenheit der Pottasche grösseren oder geringeren Rückstand, an der Luft verdirbt das Präparat bald, es entwickelt, wenn es Feuch- tigkeit angezogen hat, Schwefelwasserstoff, erlangt dadurch den Geruch nach faulen Eiern, und wird unter Abscheidung von Schwefel nach und nach in schwefelsaures Kali verwandelt. Die wässrige Lösung ist tief dunkelbraun und lässt nach Zusatz von Säuren Schwefel — *Iac sulfuris* — fallen. In Weingeist ist nur der eine Bestandtheil des Präparates das Schwefelkalium löslich, das unterschwefligsaure oder schwefelsaure Kali, das es enthält, bleibt ungelöst. Je beträchtlicher dieser in Weingeist unlösliche Theil ist, desto schlechter ist das Prä- parat, was man übrigens auch schon an der mehr grüngelben lichterem Färbung und an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff erkennt; mit Wasser behandelt gibt ein solches bereits zersetztes Präparat eine sehr schwach gelbe Lösung, die durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt erscheint.

456. K i n o.

Kino.

Gummi Gambiense.

Der an der Luft verhärtete Saft von *Echinotiscus erinaceus* Benth. (*Pterocarpus erinaceus* Lam.), eines im tropischen Afrika wachsenden Baumes aus der Familie der Papilionaceen, kommt in unregelmässigen, scharf eckigen, schwarzrothen, glänzenden, am Rande etwas durch- scheinenden, brüchigen, zu einem braunrothen Pulver zerreiblichen

Stücken vor. Der Geruch fehlt, der Geschmack ist sehr zusammenziehend, etwas süßlich, in kaltem Wasser ist es nicht über die Hälfte, in heissem Wasser fast ganz löslich, mit Weingeist gibt es eine blutrothe Lösung, beim Kauen färbt es den Speichel violett.

Unter dem Namen Kino werden auch amerikanische und australische Gummisorten von verschiedener Abstammung angeboten, die von dem echten afrikanischen Kino wohl zu unterscheiden sind.

Man erkennt die falsche Waare schon an dem bitteren Geschmacke.

Vorstehende Charaktere geben genügende Anhaltspunkte ein für den Arzneigebrauch zulässiges Kino zu erkennen. Im Handel unter-
Handelssorten. scheidet man mehrere Sorten, unter welchen 4 als die häufigsten aufgezählt werden. Das afrikanische Kino, Kino Gambiense, ist die officinelle Sorte, es ist aber seit einiger Zeit im Handel ganz verschwunden, was Veranlassung gab, dass einige Pharmacopöen statt desselben den gerbstoffhaltigen Saft von Eucalyptus resinifera — das sogenannte neuholländische Kino — als officinelle Sorte vorschrieben, so die bairische und griechische Pharmacopöe, wogegen andere Pharmacopöen, so die russische und schleswig-holsteinische, das neuholländische als zu unrein verwerfen und nur das ostindische zulassen; in den englischen Pharmacopöen wird das Kino von Pterocarpus Marsupium vorgeschrieben, und dieses ist es, welches gegenwärtig fast überall als officinelle Sorte benützt wird, da auch gegenwärtig das Kino von Pterocarpus erinaceus nicht mehr vorkommt. Uebrigens sind die von Pterocarpus Marsupium — ostindisches, malabarisches, Amboina Kino genannt — und Pt. erinaceus abstammenden Sorten wesentlich nur wenig von einander unterschieden und die Beschreibung des echten afrikanischen Kino passt fast ganz auch auf das ostindische, von dem übrigens mehrere Arten vorkommen und zwei Sorten im deutschen Handel sich finden, das malabarische von Pterocarpus Marsupium und das bengalische Butea-Kino von Butea frondosa, welches in Wasser und Weingeist völlig löslich ist und ein helleres Pulver gibt. Eisfeld hat in dem malabarischen Kino Brenzcatechin $C_6H_2 + HO$ gefunden, im bengalischen nicht, was darauf hindeuten dürfte, dass ersteres unter Anwendung von höherer Temperatur gewonnen wird, wogegen wahrscheinlich das bengalische der aus Einschnitten ausfließende Saft sein dürfte. Ob er wirklich von Butea frondosa stamme, wie Martius angibt, steht in Frage. Christison hat Nachrichten

erhalten, dass *Pterocarpus Marsupium* nicht bloss in Vorderindien, sondern auch im Lande der Birmanen, in Hinterindien und in der benachbarten Provinz Pegu vorkommt und daselbst zur Kinobereitung dient. Das afrikanische Kino kam seltener in kleinen länglichen Kör- Afrikanisches. nern oder Tropfen, meist in unförmlichen grossen Massen oder Klumpen vor, die in Masse gesehen fast schwarz aussahen und sehr glänzend waren, kleinere Stückchen sahen gegen das Licht gehalten rubinroth aus, das Kino war sehr brüchig, es liess sich schon mit den Fingern zerreiben, daher auch die Handelswaare sehr häufig aus eckigen scharfkantigen Bruchstücken bestand. Es war geruchlos, von stark adstringirendem, hintennach süsslichem Geschmack, löste sich in kochendem Wasser und Alcohol fast vollständig zu einer blutrothen Flüssigkeit auf. Die alkoholische Lösung gelatinirte nach einiger Zeit, was von einem Gehalte an pectiniger Säure herrühren soll. Redwood glaubt die Ursache des Gelatinirens einem Gehalte an Ulminsäure zuschreiben zu sollen, er meint, dass eine nicht gelatinirende Tinctur zu erhalten wäre, wenn man das mit Sand gemengte Kinopulver im Verdrängungs- Ostindisches. apparate ausziehen wollte. Das ostindische Kino ist weniger durchsichtig und glänzend als das vorige, von rein adstringirendem Geschmacke. Das amerikanische oder westindische Kino soll Amerikanisches. das eingedampfte Extract aus dem Holze der auf Jamaica häufigen *Coccoloba uvifera* sein. Es stellt ähnliche Körner, wie die vorigen Sorten dar, ist aber oft blasig, mit röthlichem Pulver bestäubt, undurchsichtig, schmeckt bitter und zugleich adstringirend, gibt ein kermesfarbiges Pulver. Das neuholländische Kino ist der einge- Neuholländisches. trocknete Saft von *Eucalyptus resinifera*, ist dem amerikanischen am ähnlichsten, nur stellenweise glänzend, auf dem Bruche matt, schmeckt herbe bitter, gibt ein braunes Pulver. Die selbst in mehrere Pharmacopöen übergegangenen chemischen Reactionen, durch welche die einzelnen Kinosorten sich unterscheiden sollen, sind sehr unzuverlässig und zu subjectiv, als dass auf sie ein bestimmtes Urtheil gegründet werden dürfte. Nach der badischen Pharmacopöe gibt das echte Kino mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne, das amerikanische eine schwarzblaue und das neuholländische eine schwarzbraune Farbe. Das aus Columbien eingeführte Kino gibt aber gleichfalls einen schwarzgrünen Niederschlag und nach der bairischen Pharmacopöe soll das von *Eucalyptus resinifera* stammende Kino einen schwarzblauen Niederschlag mit Eisenlösung hervorbringen. Durch Kalkwasser soll sich das *Extractum Ratanhiae* von dem Kino, mit welchem es im Ansehen viel ähnliches hat,

unterscheiden lassen; echtes Kino werde von Kalkwasser nicht verändert, Extractum Ratanhiae dagegen roth gefärbt, das amerikanische Kino gibt aber gleichfalls mit Kalkwasser eine violettrothe Farbe.

Chemische Bestandtheile. Unsere Kenntnisse über die chemische Constitution des Kino sind noch sehr mangelhaft. Die Chemiker, welche sich mit der Analyse des Kino beschäftigten, sind zu sehr abweichenden, sich zum Theile sogar widersprechenden Resultaten gelangt. Nach der neuesten von Henning vorgenommenen Untersuchung, die ebenfalls ungenügende Resultate lieferte, enthält das Kino einen von der gewöhnlichen Gerbsäure nicht wesentlich abweichenden Gerbstoff, dem eine färbende Substanz — Kinosäure — beigemischt sei; ferner eine geringe Menge von Gallussäure, Ulminsäure, eine Pectinsubstanz und 2 Proc. Asche. Nach Vauquelin besteht das afrikanische Kino aus 75 Theilen Gerbstoff und Extractivstoff, 24 Theilen rothen Schleim und 1 Theile Faserstoff. Stenhouse fand im afrikanischen Kino keine Gallussäure, Schwefelsäure fällt einen rothen Gerbstoff; das amerikanische Kino gibt mit Schwefelsäure einen blassrothen Niederschlag. Der von Berzelius sogenannte Kinogerbstoff gibt keine Pyrogallussäure, kann sonach mit der gewöhnlichen Galläpfelgerbsäure nicht identisch sein, vielleicht ist er es mit dem Catechugerbstoff; Eisfeld gelang es nicht denselben rein darzustellen. Das Brenzcatechin krystallisirt aus der ätherischen Lösung des malabarischen Kino, und wird bei der trockenen Destillation des malabarischen sowohl als des bengalischen Kino in grösserer Menge erhalten. Es löst sich in Wasser, Alcohol und Aether, riecht schwach angenehm, schmilzt bei 112°, färbt sich mit Alkalien braun, gibt in verdünnter Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Farbe, in concentrirter aber einen schwarzen Niederschlag. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak dunkelroth, ohne dass Eisenoxyd gefällt wird. Silberlösung wird theilweise reducirt.

Prüfung auf die Echtheit und Güte. Die Echtheit und Güte des Kino erkennt man an der dunkeln, fast schwarzen Färbung und den glänzenden Bruchflächen der spröden Massen, welche an den Kanten schön rubinroth durchscheinen, an dem herben, hintennach süsslichen Geschmack, an der Löslichkeit in Wasser, Weingeist und vorzüglich in Salpeteräther. Geschmackloses, hartes, zähes, mit Unreinigkeiten gemengtes ist zurückzuweisen, ebenso ein widerlich herbe und bitter schmeckendes Kino. Echtes Kino muss eine dunkelgrüne Fällung mit Eisenchlorid geben und mit Kalkwasser keine Veränderung hervorbringen (amerikanisches). Eine Verwechslung mit Drachenblut ist durch die Löslichkeit des Kino in Wasser leicht zu

erkennen, die mit Catechu daran, dass letzteres nicht glänzend, sondern matt, auf dem Bruche erdig ist und aus parallelen Schichten von hellerer und dunklerer Farbe besteht; Catechu löst sich auch im Wasser leichter auf.

† 457. Kreosotum.

Kreosot.

Die farblose, klare, einem ätherischen Oele ähnliche, aus dem flüssigen Buchentheer durch Destillation gewonnene Flüssigkeit ist von durchdringendem Geruch, ätzendem Geschmack, in 80 Theilen Wasser, und in jeder Menge höchst rectificirtem Weingeist löslich.

In Kalilauge gelöst soll hinzugemischtes Wasser keine Trübung erzeugen.

Nach der vorstehenden Vorschrift soll das aus Buchenholz-Allgemeine Erläuterungen. theer dargestellte Kreosot als Arzneiartikel gelten. Im Handel geht aber unter dem Namen Kreosot weit häufiger das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Spirol, welches auch die Namen Phaenol, Phaenylsäure, Carbolsäure u. s. w. erhalten hat, als das aus Holztheer dargestellte Kreosot, welches allerdings aber zu viel höherem Preise als Handelswaare vorkommt, und in einigen Fabriken Böhmens, in grösserer Menge aber zu Blansko in Mähren vorzugsweise aus Buchenholztheer gewonnen wird. Das käufliche aus Holztheer dargestellte Product ist nie rein, es enthält stets mehrere Beimengungen, welche aus Zersetzungsproducten des Kreosots selbst bestehen. Das reine Kreosot zeigt das spec. Gew. 1.076 nach Völkel, das spec. Gew. des unreinen Kreosots sinkt um so mehr, je mehr es von diesen Zersetzungsproducten enthält. Kalilauge löst auch diese Zersetzungsproducte zugleich mit dem Kreosot auf, und durch Zusatz von Wasser lässt sich nur ein Theil derselben abscheiden, eine vollständige Trennung gelingt erst nach längerem Kochen. Die Pharmacopöe verlangt von dem officinellen Kreosot, dass es in Kalilauge löslich sei, und dass von Wasser diese Lösung nicht getrübt werde. Nach dieser Forderung wird ein reines Kreosot nicht verlangt, hätte man dieses gefordert, so müsste die Vorschrift lauten: Ganz verdünnte Kalilauge soll das Kreosot ohne Rückstand lösen, denn concentrirtere Lauge löst auch unreines Kreosot und durch Wasserzusatz werden, wie Völkel gefunden hat, nicht alle Beimengungen vollständig abgeschieden. Es wird sonach von dem officinellen

Kriterien
der Reinheit des
Kreosots und
dessen Unter-
schiede von der
Carbolsäure.

Kreosot nur jener Grad der Reinheit gefordert, in welchem seine alkalische Lösung durch Wasserzusatz nicht mehr getrübt wird. Uebrigens lässt sich eine tadellose Beschaffenheit des Kreosots auch noch nach anderen Kriterien entnehmen. Reines Kreosot ist farblos, unreines nimmt, selbst wenn es vollkommen farblos war, nach einiger Zeit eine gelbe Farbe an; reines Kreosot löst sich nach Völkel schon in gewöhnlicher Essigsäure auf, unreines nur in concentrirterer Säure. Zur Unterscheidung des aus Holztheer gewonnenen Kreosots von der aus dem Steinkohlentheer darstellbaren Carbolsäure soll nach Gorup-Bessanez gewöhnliche concentrirte Essigsäure und Eisenchlorid dienen. Das Kreosot soll in concentrirter Essigsäure sich nur theilweise lösen und mit Eisenchlorid keine Aenderung erzeugen; die Carbolsäure dagegen in Essigsäure in gelinder Wärme vollständig löslich sein und mit Eisenchlorid eine blau violette Färbung und hinterher weissliche Trübung erzeugen. Dass aber die Essigsäure zu dieser Unterscheidung nicht dienen könne ist nach dem Vorerwähnten klar, denn reines Kreosot ist, wie Völkel gefunden hat, selbst in verdünnter Essigsäure leicht löslich; dass auch Eisenchlorid kein zuverlässiges Unterscheidungsmittel sei, beweist die Angabe Deville's, der zufolge Kreosot sehr verdünnte Lösungen der Eisenoxydsalze bläut. Nachdem Völkel das spec. Gew. des reinen Kreosots zu 1·076 gefunden hat, so kann auch aus diesem nicht mehr ein gültiger Schluss über die Abstammung des Kreosots gezogen werden. Das spec. Gew. der Carbolsäure wird zu 1·065 angegeben. Je reiner sonach ein Kreosot ist desto mehr nähert es sich dem spec. Gew. des aus dem Steinkohlentheer dargestellten Productes, ja es kann dasselbe sogar übertreffen. Die Krystallisirbarkeit der Phenylsäure und die Eigenschaft des Kreosots noch bei Temperaturgraden flüssig zu bleiben, bei welchen die Carbolsäure erstarrt, kann ebenso wenig zur Unterscheidung des aus dem Handel bezogenen aus Holztheer gewonnenen Kreosots benützt werden, weil die Carbolsäurekrystalle an der Luft durch Aufnahme einer Spur Wasser, die auf das Resultat der Analyse kaum einen Einfluss nimmt, zerfliessen und in diesem Zustande gleichfalls nicht mehr die Eigenschaft haben wieder zu erstarren. Endlich können auch die Siedepunkte des Kreosots und der Carbolsäure keine zuverlässigen Unterscheidungsmerkmale bieten; das Kreosot erleidet unter dem Einfluss der Wärme und insbesondere in der Nähe seines Siedepunktes verschiedene Umsetzungen, und bedingt dadurch ein beständiges Schwanken des Temperaturgrades, so dass sich eigentlich ein constanter Siedepunkt nicht

feststellen lässt. Wird eine grössere Menge Kreosot destillirt, so beginnt schon bei 100° ein schwaches Kochen, das bei 195° stärker wird, worauf sich dann schnell das Thermometer auf 200° erhebt und dann langsam steigt, so dass bis 208° der grösste Theil des Kreosots übergeht. Die Carbonsäure siedet nach Laurent bei $187-188^{\circ}$, nach Runge bei 197.5° , somit bei Temperaturen, bei welchen auch das Kreosot bereits zum Kochen kommt. Destillirt man kleine Mengen Kreosot, so geht das meiste ohne Zersetzung über und die Schwankungen des Thermometers erstrecken sich nur auf einige Grade, so dass dadurch die Anhaltspunkte zur Beurtheilung noch unzuverlässiger werden. Wie wenig endlich aus den Resultaten der Elementaranalyse ein gültiger Schluss auf die Abstammung des Kreosots gezogen werden könne, geht schon aus den sehr differenten Zahlenverhältnissen hervor, welche bei der Analyse des Kreosots erhalten wurden, und von denen sich nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge nicht entscheiden lässt, welche als die richtigsten zu gelten hätten, es muss diess durch weitere Versuche festgestellt werden. Es scheint, dass Völkel's Untersuchungen mit dem reinsten Materiale angestellt wurden, aber gerade die Resultate dieses Chemikers weichen von jenen, die Ettling und Gorup erhalten haben, sehr bedeutend ab. Gorup führt 8 Analysen von Kreosot an, die sich auf Material von verschiedenen Bereitungen beziehen, er erhielt eine zwischen 74.68 und 75.82 schwankende Menge Kohlenstoff. Ettling fand in Reichenbach's Kreosot $74.50-75.70$ Kohlenstoff. Völkel erhielt bei seinen Analysen $72.35-72.53$ Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als die vorgenannten Analytiker, denn während Gorup zwischen 7.98 und 7.84 , Ettling 7.77 Wasserstoff erhielten, fand Völkel nur zwischen $7.04-7.16$ Wasserstoff. Gorup berechnet aus seiner Formel für das Kreosot den Kohlenstoff auf 76.47 , den Wasserstoff auf 7.84 . Laurent fand die Carbonsäure (Phenylhydrat) aus 77.13 Kohlenstoff und 6.64 Wasserstoff, Gerhardt fand 76.04 Kohlenstoff und 6.58 Wasserstoff. Angesichts solcher Zahlen-differenzen wird man wohl Anstand nehmen, von einer Elementaranalyse eine Auskunft zu erwarten, welche von beiden Verbindungen man unter den Händen habe.

Aus dieser langen Erörterung geht hervor, dass es bis nun an zuverlässigen Unterscheidungsmerkmalen zwischen Kreosot und Carbonsäure fehle, ein Umstand, der viele Chemiker bewogen hat, diese Körper nicht für verschieden, sondern für identisch zu halten. Ob dem wirklich so sei, ist durch die bisherigen Untersuchungen noch nicht ent-

schieden. Eine Vergleichung von Völkel's Analyse des reinen Kreosots mit jenen von Laurent und von Gerhardt bei der Analyse der Carbonsäure erhaltenen Zahlen sprechen mehr für einen Unterschied als für die Identität der beiden Substanzen, denn eine nahe 5 Procent betragende Differenz des Kohlenstoffgehaltes kann nicht leicht einer Annahme zu Liebe vernachlässigt werden. Wenn wir demungeachtet im Vorstehenden die analytischen Resultate als nicht massgebend für die Entscheidung, ob eine vorliegende Waare Kreosot oder Carbonsäure sei, erklärten, so geschah diess aus dem Grunde, weil ein so reines Präparat, wie Völkel analysirte, sich im Handel nicht findet, und es denn doch zu weit gegangen wäre, wenn man den Pharmaceuten beim Einkauf seiner Waare verpflichten wollte, zunächst eine grössere Partie derselben erst einer Reinigung, dann der Analyse zu unterziehen und nach den hierbei erhaltenen Resultaten über die Verwendbarkeit seiner eingekauften Waare zu arzeneilichen Zwecken zu entscheiden. Zu Untersuchungsmethoden, welche Apparate und Geräthe erfordern, die allerdings in gut eingerichteten, für wissenschaftliche Untersuchungen bestimmten, aber nicht mehr in pharmaceutischen Laboratorien sich finden, kann der Apotheker nicht verpflichtet werden.

Um der Forderung der Pharmacopöe zu genügen, bleibt für den Apotheker nur ein Mittel, er muss sich einer zuverlässigen Bezugsquelle versichern. Ob die abgelieferte Waare wirklich aus Buchentheer gewonnen sei, kann allerdings durch einige qualitative Reactionen bis zu einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit, aber durchaus nicht über alle Zweifel erhoben werden. Die anwendbarste Reaction auf Kreosot aus Buchentheer, ist neutrales Eisenchlorid, das in der Regel im Kreosot keine Veränderung hervorbringt. Wird statt Eisenchlorid schwefelsaures Eisenoxyd genommen, so ändert sich das Verhalten, es entsteht allmählig ein rothbraunes klebendes Gemisch von verharztem Kreosot und schwefelsaurem Eisenoxydul, enthält das Kreosot brenzliche Oele, so entsteht auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zur wässerigen Lösung des Kreosots ein schwarzbrauner Niederschlag. Alle übrigen sind weniger verlässlich. Tränkt man einen Fichtenspahn in Kreosotwasser, taucht ihn hierauf einen Augenblick in verdünnte Salzsäure und lässt ihn an der Sonne trocken werden, so wird er entweder gar nicht oder nur grünlich gefärbt, wogegen Carbonsäure unter diesen Umständen in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eine tief blaue Färbung hervorbringt. (Gorup, der diesen Unterschied hervorhebt, nimmt die Reaction in etwas geänderter Weise vor, er befeuchtet den Holzspahn mit Salzsäure, lässt ihn trocken

werden, und zieht ihn dann durch Kreosot.) Der eigenthümliche rauchartige Geruch wird gleichfalls als zuverlässiges Kriterium des aus Buchentheer dargestellten Kreosots angeführt. Die Carbolsäure riecht aber auch rauchartig, dem Kreosot äusserst ähnlich! Nur wer beide Producte zur Hand hat, wird also einen Unterschied herausriechen können. Ich habe ein Kreosot vorliegen, das mit Eisenchlorid schön blau wird, und auf einem Fichtenspahn keine Färbung erzeugt.

Die im rohen Kreosot vorkommenden Beimengungen sind: Beimengungen im rohen Kreosot.

1. Wasser, man entdeckt dieses beim Erwärmen einer Probe bis 100° , wo sich an den kälteren Stellen des Gefässes Thautropfen bilden. Die letzten Spuren von Wasser können aber in dieser Weise nicht erkannt werden. Man müsste eine grössere Probe des Kreosots mit gepulvertem Chlorcalcium einige Tage stehen lassen, durch das Feuchtwerden oder Zerfliessen des Chlorcalciums wird die Anwesenheit von Wasser entdeckt. 2. Essigsäure ertheilt dem Kreosot eine saure, dagegen 3. Ammoniak eine alkalische Reaction; eine ammoniakalische Kreosotlösung färbt sich an der Luft. 4. Eupion. Beim Auflösen des Kreosots in Kalilauge und nachfolgendem Zusatz von Wasser scheidet sich das Eupion als ölige, specifisch leichtere Schichte ab. 5. Kapnomor, das häufigste Zersetzungsproduct des Kreosots. Es destillirt aus einer concentrirten alkalischen Lösung des Kreosots ab, das Destillat erhält dadurch einen eigenthümlichen Geruch, ist milchig trübe und wird auf Zusatz einer verdünnten Kalilauge nicht klar. Eine Probe des Destillats in concentrirte Schwefelsäure gegossen, färbt diese purpurroth. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe. (Indess soll nach Reichenbach Kreosot mit mehr als $\frac{1}{20}$ Vitriolöl versetzt ebenfalls ein purpurrothes, nach Gorup ein purpurvioletes und bei überschüssiger Schwefelsäure ein schwarzrothes Gemisch geben.) Zuweilen wird Kreosot mit Weingeist verfälscht, solches Kreosot gibt beim Schütteln mit der 6fachen Menge von reinem Oel bei $20-30^{\circ}$ ein trübes Gemisch.

Um ganz reines Kreosot aus dem käuflichen zu gewinnen, Darstellung von reinem Kreosot. befolgt Völkel folgendes Verfahren. Das Kreosot wird in überschüssiger concentrirter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser vermischt, es entsteht hierbei eine Trübung und nach einigem Stehen sammelt sich eine kleine Menge Oel auf der alkalischen Lösung ab, dasselbe wird getrennt, darauf die alkalische Lösung in einem Destillirgefässe längere Zeit gekocht, mit dem Wasser destillirt Kapnomor und wenig Kreosot über, das Kochen wird so lange fortgesetzt bis

kein Kapnomor in dem Destillate zu finden ist, also das Destillat auf Zusatz von verdünnter Kalilauge wieder vollkommen klar wird. Die in der Destillirblase zurückbleibende Verbindung des Kreosot mit Kali ist dunkel gefärbt, sie wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aber von derselben weniger genommen, als zur völligen Zersetzung nothwendig ist, damit nicht die dem Kreosot hartnäckig anhängende flüchtige fette Säure, welche sich auch im Holzessig findet, vom Kali getrennt werde. Die ganz schwach alkalische Flüssigkeit wird destillirt, man erhält das Kreosot farblos, entwässert es durch Behandeln mit Chlorcalcium und rectificirt es bei einer 208° nicht übersteigenden Temperatur. Sehr unreines Kreosot verlangt eine 2 — 3malige derartige Reinigung.

Fabrikmässige Gewinnung. Zur Gewinnung des Kreosots eignet sich am besten Simon's nicht wesentlich von Reichenbach's Verfahren abweichende Darstellung. Er destillirt Buchentheer, welcher gewöhnlich 20 — 25 Procent Kreosot enthält, aus einer geräumigen Blase und sammelt insbesondere jenen Antheil des Destillats, der stark sauer reagirt und mit Wasser vermischt einen ölartigen Körper ausscheidet, die Destillation setzt er so lange fort, bis sich graue Dämpfe von Paraffin zeigen. Das saure Destillat wird mit Kali nahe neutralisirt und mit Wasser gemischt neuerdings der Destillation unterworfen. In dem ersten Antheil des hierbei erhaltenen Destillates finden sich zunächst Oele, die specifisch leichter oder fast nur ebenso schwer als das Wasser sind, er wird für sich gesammelt. Zeigt sich im Verlaufe der Operation ein in Wasser untersinkendes Oel, so wird die Vorlage gewechselt und dieses als kreosothältig für sich gesammelt, das mit übergehende Wasser giesst man von Zeit zu Zeit in die Blase zurück. Sämmtliches Oel wird dann mit Kalilauge von 1.12 spec. Gew. gemischt. Es bleibt Eupion als Oelschichte ungelöst zurück, sie vermehrt sich, wenn man der alkalischen Flüssigkeit Wasser zusetzt; man hebt sie von der wässerigen Lösung ab und unterwirft diese einer neuen Destillation. Destillirt kein Eupion mehr ab, so giesst man in die Blase so viel Schwefelsäure, dass ein Drittheil vom verbrauchten Kali neutralisirt wird und setzt die Destillation weiter fort. Es destillirt nun anfangs Kreosot, aber kapnomorhändig, später so rein ab, dass seine alkalische Lösung durch keinen auch noch so grossen Zusatz von Wasser getrübt wird. Man wechselt die Vorlage, gibt Schwefelsäure bis zur schwach sauren (nach Völkel wäre es besser weniger zu nehmen) Reaction in die Blase und destillirt weiter, wobei man aber das übergegangene Wasser von

Zeit zu Zeit in die Blase wieder zurückgibt. Das Kreosot, welches man nun erhält, wird durch Erwärmen vom Wasser befreit, und dann für sich destillirt.

Von den Eigenschaften, die nicht schon im Vorstehenden Eigenschaften. besprochen wurden, ist noch Folgendes anzuführen. Das reine Kreosot ist eine farblose, ölige, selbst nach langem Stehen an der Luft nicht dunkler werdende Flüssigkeit, die äusserst beissend schmeckt, nach Bibergeil und geräuchertem Fleische riecht, auf der Zunge einen weissen Fleck erzeugt, in Wasser wenig, dagegen in Essigsäure, Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist. Auf Papier erzeugt es einen verschwindenden Fleck. Unter dem Einflusse oxydirender Mittel verharzt es leicht. Aetzkali und Kalk zersetzen es in höherer Temperatur, wässrige alkalische Lösungen nehmen das Kreosot auf, sind die Lösungen concentrirt, so scheiden sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen ab; an der Luft färben sich diese Lösungen unter Sauerstoff-Aufnahme braun.

Das Kreosot löst Schwefel, Phosphor, Jod, die meisten Lösungs-
vermögen des
Kreosot. krystallisirten Pflanzensäuren, mehrere, insbesondere essigsaure und salpetersaure Salze, Pflanzenalkaloide, fette Oele, Campher, Harze, Farbstoffe auf. Die eiweissartigen Körper werden coagulirt und widerstehen der Fäulniss, selbst faulendes Fleisch wird mit Kreosotwasser getränkt, vor dem weiteren Faulen geschützt. Es wirkt giftig.

† 458. Lactucarium.

Lactucarium. (Thridax.)

Der an der Luft verhärtete Milchsaft von *Lactuca sativa* Linn., der unter den Culturpflanzen bekanntesten Compositee. Er wird während der Fruchtreife von der noch nicht verblühten Pflanze gesammelt, indem Morgens die Oberhaut des Stengels und der Blätter quer eingeschnitten und in den Nachmittagsstunden die sich verdickenden Thränen gesammelt, hierauf bei gelinder Wärme völlig ausgetrocknet werden.

Es kommt in unregelmässigen, erbsen- oder haselnussgrossen, gelbbraunen und schmutzig grün gefärbten, undurchsichtigen, brüchigen, am Bruche weissgelblichen Stücken vor. Der Geruch ist eigenthümlich, entfernt dem Opium ähnlich, der Geschmack etwas scharf, bitter.

Mit Wasser gibt es eine trübe Mischung, in Aether und Weingeist ist es nur zum Theile löslich.