Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0001-7
DFG

Dr 1148/1

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0002-3
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Medizinische Abt. –
DÜSSELDORF
V 2368

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0003-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0004-5
DFG

Die österreichische

LANDES-PHARMAKOPÖE.

Fünfte

im Jahre 1855 erschienene Ausgabe.

Nach dem gegenwärtigen Stande der bezüglichen Wissenschaften

für

Aerzte und Pharmaceuten

erläutert von

Vincenz Kletzinsky,

k. k. Professor und Landesgerichts-Chemiker.

Erster Band.

Neue Ausgabe.

Wien, 1860.

Wilhelm Braumüller,

k. k. Hofbuchhändler.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0005-1

DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0006-6
DFG

Vorrede.

Dieser Commentar der neuen österreichischen Pharmakopoe, ist für Mediziner und Pharmazeuten bestimmt; dem Fachgelehrten und Laien wird und soll er, dem beabsichtigten Plane nach, nichts bieten. Seine Aufgabe, um derentwillen ich ihn verfasste, ist die ganz bescheidene, die Materia medica technisch und wissenschaftlich zu interpretiren und namentlich für Mediziner und Aerzte im Vereine mit dem Compendium der Biochemie, das gleichzeitig von mir unter der Presse sich befindet, eine einheitliche Skizze des für die heutige Medizin unentbehrlichen, chemischen Wissens zu liefern. Eben desshalb ist die Einleitung zum Commentare in dieser und keiner anderen Form geschrieben worden; eben desshalb wird jedem Arzneimittel, soweit diess bei der Unreife der Experimentaltherapie möglich war, eine therapeutische Kritik vom physikalisch-chemischen, dem einzig gültigen Standpunkte beigefügt. Diese Kritik der Heilmittel ist keine Kritik der Pharmakopoe, als kommissioneller, legislatorischer Leistung, denn bei ihrer Abfassung und Formulirung müssen sehr komplizirte administrative, lokale, pekuniäre und traditionelle Verhältnisse, (kurz viele, ausserwissenschaftliche,) berücksichtigt werden, von denen die Theorie, die schonungslos reformirende Wissenschaft leicht Umgang nehmen darf, während der ruhige nüchterne Geist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0007-2 DFG

praktischer Gesetzgebung ihnen selbst nach Erkenntniss ihrer Nichtigkeit peremtorische Rechnung zu tragen gebunden ist. Ich bemerke diess ausdrücklich, um mich vor den nur zu beliebten Verketzerungen und Missdeutungen apriorisch zu schützen.

Kurz die Pharmakopoe muss sich nach dem Usus der ärztlichen und pharmazeutischen Generation bequemen, — aber die Wissenschaft und ihre Kritik muss diess nicht nur nicht, sondern soll es vielmehr gar nicht. Die Chemie ist trotz ihres immer mehr steigenden maassgebenden Einflusses auf alle Realwissenschaften, doch in der Medizin noch immer entweder die unverstandene, scheel angesehene, verstossene Stiefschwester, oder die zwar gleich unverstandene aber mit dem Nimbus des Märtyrerthums bekleidete, überschätzte Circe einer sinnlosen Chemiatrie; Beides soll und darf sie nicht sein. Formen-, Kraft- und Stofflehre, Organologie, Biophysik und Biochemie bilden die erschöpfende Terne alles medizinischen Real-Wissens, sie sind gleich ebenbürtig, gleich unentbehrlich; jede maasslose einseitige Richtung, so Grosses sie schaffen mag, trägt in sich den Keim des Absurden; die nüchterne Forschung hat daher die heilige Pflicht, sowohl der Unter- als der Ueberschätzung ihres wissenschaftlichen Faches den festen Damm (als gleich gefährlichen Irrthümern) ruhiger nüchterner Kritik entgegen zu bauen; dieses Streben hat den Commentar der Pharmakopoe und die biochemische Skizze veranlasst. Zweck und Streben will ich mir gewahrt und unverleumdet wissen, über die Ausführung mag die Kritik verdientermassen ihre scharfe Geissel schwingen; ich weiss nur zu wohl, wie schwer die Aufgabe und wie schwach meine Kraft war. — Man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0008-8 DFG

wird in Technicismen jedes Detail und im ganzen Buche die xylografische Ausstattung vermissen: nun ich muss offen erklären, dass ich, ohne den Werth guter origineller Abbildungen zu verkleinern, von der modernen Unentbehrlichkeit dieser Vignetten nicht im mindesten überzeugt bin.

Man kann eine Theorie jedes Handwerks schreiben, einen, jedem Mechaniker verständlichen Grundriss der komplizirtesten Apparate entwerfen; aber eine Detailbeschreibung pharmazeutisch chemischer Operationen wie derer eines jeden anderen Handwerks, scheint mir eben so nutzlos und absurd, als die bekannte ominöse Literatur: die Kunst des Reitens, des Schwimmens, des Fechtens, des Billardspielens, jener müssigen Brochüren, die aus dem Trugschlusse wuchern: es könne „der Kopf" für „die Hand," „diene Ketniss für „die Fertigkeit" vikariiren. Der Mann der Praxis hat eben aus solchen Missgriffen der Theorie sein trotziges „Ecquidem autem" geschöpft: „aus Büchern könne man nichts lernen." Was von der Fertigkeit gilt, gilt kaum minder von der Anschauung. Originelle, genaue Zeichnungen hätten, wenn ich sie überhaupt zu liefern versucht hätte, den Preis des Werkchens unverhältnissmässig vertheuert und einen tausendundeinten Abklatsch eines zur Stereotype aller „Chemieen" gewordenen antiken Holzschnittes, d. h. ein Bilderbuch für Kinder, schöne Porträts von Berzelius-Lampen, Trichtern, Oefen, Cylindern, Retorten und wie der Kram aller heissen mag, in sauberer Schraffirung darstellend, das hab' ich, bei meiner Ehre, dem Leserkreise, auf den ich rechne, anzubieten nicht den Muth gehabt. „Soyons sinceres." Liegt nicht in der Manufaktur der Folianten, (wenn sie nicht Sammelwerke betreffen) und in dem „Machen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0009-6 DFG

in Holzschnitten" von denen mancher eben so treu einen Markschwamm des Hodens, als einen Felsblock der Martinswand darstellen könnte, recht oft eine feine heuchlerische Lüge? Der theure Foliant bleibt ungekauft — und ungelesen: und das Bilderbuch? — nun das hätte allerdings für einen Abnehmer von Nowa Zembla etwa einigen Werth. An Orten aber, wo der Besuch der Apotheken und Laboratorien nicht nur jedem frei steht, sondern jedem Mediziner und Pharmazeuten zur Pflicht gemacht ist, an solchem Orte wird ein aufmerksamer Gang durch die Werkstätte des Chemikers oder Apothekers, mehr, weit mehr, Besseres und Richtigeres leisten, als eine gesammte Alexandrinische Bibliothek solcher moderner Bilderbücher unserer Wissenschaft. Ohne also dem wirklich Originellen und Scharfzeichnenden in der xylografischen Ausstattung irgend etwas von seiner hohen Bedeutung zu verkümmern, glaube ich für meinen Fall, mich über diese Unterlassungssünde gerechtfertigt (in den Augen des intelligenten Lesers) zu haben. Ausser den grösseren lexikonischen Sammelwerken, deren Benützung bei derlei Arbeiten unumgänglich ist, habe ich namentlich aus den Meisterwerken von Dulk, Duflos und Mohr geschöpft; ich glaube mich aber nirgends des grössten Verrathes eines Autors an seinem Leser schuldig gemacht zu haben: nämlich des gedankenlosen Abschreibens; selbst da wo Positives, Numerisches einfach zu referiren war, liess ich keine mir zugängliche Controlle unversucht.

Die Gliederung des Werkchens ist folgende:

Der allgemeine Theil enthält nach einer kurzen theils geschichtlichen theils begriffbestimmenden Einleitung eine gedrängte Physiographie der jetzt geltenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0010-7 DFG

chemischen Elemente und ihre wissenschaftliche Gruppirung, die Theorie des Salzes, des Radikals und des Typus, die chemische Nomenklatur und, in fünf Hauptstücke gegliedert, die Casuistik der Affinität, die Stöchiometrie, die physikalische und chemische Charakteristik chemischer Verbindungen, die Pharmakotechnik in einer gedrängten Reihenfolge alphabetischgeordneter Technicismen und endlich die Pharmakonomik, oder die Wirkungslehre der Arzneien in einer wie nicht anders möglich bloss roh kontourirten Skizze, die in dem Compendium der Biochemie eine etwas weitere Behandlung, namentlich in fasslich-tabellarischer Hinsicht finden wird. Der spezielle Theil enthält den Commentar der neuen österr. Pharmakopoe in Nummern und in der im Eingange der Vorrede angedeuteten Weise; die bedeutungs- und zwecklose Ueberzahl dieser Nummern, den leidigen Ballast des modernen Arzneischatzes, ein halbes Pendant zu einem „gewissen Augiasstalle", trifft entweder die herbe lakonische Kritik oder das „schweigende" Urtheil des Commentators, der die Fülle des eigentlichen wissenschaftlichen Commentars auf das ebenmässige Gliederskelett der wichtigen Artikel zu übertragen und zu vertheilen bemüht war.

Dem speziellen Commentare folgt ein im Ganzen aus 50 Nummern bestehender Tabellencyclus; da der trotz möglichst angestrebter Kürze denn doch angewachsene Umfang des Werkchens eine Gliederung in 2 Abtheilungen wünschenswerth machte, so wurde der allgemeine Theil mit dem speziellen Commentar bis Artikel „Atropin" als erste Abtheilung gebunden, und derselben eine Reihe von 23 Tabellen angehängt, die vorzüglich dem Verständnisse des allgemeinen Theils

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0011-3 DFG

sich anpassen. Der übrige spezielle Commentar ist mit dem Reste der Tabellen von speziellerem und offizinellem Inhalte als zweite Abtheilung gebunden, welcher die neue österreichische Arzneitaxe sammt der bezügl. Minist. Verordnung und schliesslich eine polizeilich-chemische Skizze, 40 Analysen von Geheim-Mitteln und ähnlichem angehängt ist.

Die theoretisch-praktische Berechtigung der Tabellen steht, wie ich glaube so zweifellos da, dass ich wohl keines besonderen Rechtfertigungsgrundes ihrer Aufnahme wegen bedarf. Die Tabelle ist das kaufmännisch angelegte, revidirte Hauptbuch unseres Wissens: sie bringt in unwiderleglicher und klar geordneter Weise unser „Haben" zum Bewusstsein, zeigt uns aber nicht minder in schonungsloser Blösse unser „Soll," die Lücken unserer Kenntnisse, den Bankrott unserer Theorieen.

Die Arzneitaxe dient selbstverständlich der täglichen ärztl. und pharmazeutischen Praxis.

Die analytische Skizze der Geheimmittel mag in dem Umstande ihre Berechtigung finden, dass sie einerseits ein Paar Dutzend Köpfe der lernäischen Hyder moderner Charlatanerie abschlug und als gewöhnliche „Schafsköpfe" alle sezirte und nachwies, und dass sie anderseits dem Ungeübten manchen Haltpunkt, manchen analytischen Wink bei Vornahme derartiger Untersuchungen bieten könnte. Ich habe dem Leser gesagt, was ich biete, warum ich es biete, und wie ich es biete. Möge nun Er die Mängel entschuldigen, auch aus dem Ganzen einigen Nutzen ziehen: möge das Werkchen seinen bescheidenen praktischen Zweck erfüllen.

Wien, im Mai 1857.

V. Kletzinsky.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0012-9
DFG

Inhaltsverzeichniss der I. Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0013-5 DFG

Seite

Spezieller Theil.

Die treu nach der Pharmakopoe gehaltene rein alphabetische Anordnung des Commentars macht jedes weitere Sachregister völlig überflüssig, da die Raschheit, Leichtigkeit und Sicherheit des Auffindens gewünschter Artikel eben durch diese Anordnung gewährleistet ist.

Tabellen für den allgemeinen Theil.

Inhaltsverzeichniss der II. Abtheilung.

Tabellen zur österreichischen Pharmakopoe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0014-0
DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0015-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0016-2
DFG

I. Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0017-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0018-4
DFG

EINLEITUNG.

Das erste umfassende Werk über Chemie stammt von Geber oder Dschafar, einem Araber, welcher im 9. Jahrhunderte nach Christum schrieb. Dieser Umstand und die geschichtliche Thatsache, dass sich die Chemie wie alle verwandten Naturwissenschaften zu jener Zeit vorwaltend in den Händen der Araber und Mauren befanden, endlich die spätere Geläufigkeit des Namens Alchemie, in welchem dem Worte Chemie der arabische Artikel Al praeponirt wird, gaben Veranlassung zu der irrthümlichen Meinung, als sei die Chemie als wissenschaftliches Ganze arabischen Ursprunges; irrthümlich, denn bereits um die Hälfte des 5. Jahrhunderts schrieb Zosimos von Panopolis seine χημεντικη. Ja wir wissen aus den Werken von Súidas, der im 11., und Johann von Antiochia, der im 7. Jahrhunderte schrieb, dass Kaiser Diocletian schon im 3. Jahrhunderte n. C. auf öffentlichem Markte die Bücher der Aegypter περι την χημιάν τυ χρυσυ και τυ αργυρυ verbrennen liess. Ein neuer Beweiss, dass schon so frühe Name und Begriff dieser Wissenschaft fertig war, liegt in dem astrologischen Werke, das Julius Firmicus Maternus Constantin dem Grossen am Anfange des 4. Jahrhunderts unter dem Titel „Mathesis" widmete, und worin er unter Anderem sagt: „Si häc fuerit domus Veneris, dabit cantilenas et lätitiam etc. etc. Si fuerit Saturni, dabit scientiam chemiae." In diesen authentischen alten Texten wird der Name immer Chemia geschrieben und nicht Chymia, welche fehlerhafte Schreibart im Mittelalter aufkam, um für immer in manche romani-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0019-2 DFG

sche Dialekte überzugehen. Dieser Lesart wurde die ganz irrige Etymologie von χυμος, succus unterschoben. Aber auch für die richtige Schreibart Chemia hat man sich beeilt, eine falsche, etymologische Wurzel zu finden, in dem Wörtchen χεω, ich schmelze, exinde Chemia, die Schmelzkunst, während uns doch Herodot, der das Griechische besser verstand als die Interpretatoren des Mittelalters sagt, dass die Aegypter ihr Land, die muthmassliche Wiege unserer Wissenschaft, wegen der schwarzen Erde, mit welcher der Nil jahrjährlich es befruchtete, wie das Schwarze im Augapfel Chemia genannt haben, Μελαγγειαν Αιγυπτον, ὁςπερ το μελαν τυ οφθαλμυ χημιαν καλυσι, was in der Folge auf den ganzen Complex ihrer magischen Wissenschaften, der geheimen Doktrinen ihrer intelligenten Priesterkaste, unter dem Collectivnamen Chemia übergegangen sein mochte, womit sich etwa auch die uralte deutsche Benennung derselben als Schwarzkunst vereinbaren liesse. Die Geschichte dieser Wissenschaft, die von Kopp in genialer Weise geschrieben wurde, zerfällt in drei grosse Abschnitte, in die ältere Periode, die sich mit ihren Wurzeln bis in die altägyptische Magie verliert, und bis zum 4. Jahrhundert n. Chr. reicht, in die mittlere Periode, die wieder zwei grosse Phasen der Entwicklung begreift, die alchemische Richtung vom 4. bis zum 16. Jahrhundert, wo die Chemie in gänzlicher Verkennung ihres Zweckes dem „edlen Werk der Sonne," dem Hirngespinnste der Adepten diente und unmittelbar hierauf die chemiatrische Richtung vom 16. bis zur 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts, wo sie in gleicher Weise der unreifen Medizin dieser Epoche sich unterordnete, an der Darstellung der Panacee, der Lebensessenz und des Homunkels arbeitete, aber neben all' diesen abenteuerlichen Uebergriffen und Verirrungen die ersten Bausteine zur Grundlegung der heutigen Pharmacie zusammentrug. Von da an zählten die Apotheker, vom Staate mit Privilegien ausgestattete Pharmaceuten, unter die grössten Gelehrten und die höchsten Intelligenzen ihrer Zeit, welche die neuere Lehre der Chemie vorbereiteten, einleiteten und fortsetzen, die mit der 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts nach dem Sturze des Stahl'schen Phlogiston begann, von Lavoisier zuerst offen verkündet wurde, und deren erste und entscheidende That es war, die Wage und das Maass in die Wissenschaft des Stoffes einzuführen.

Die Gegenwart unserer Wissenschaft bildet einen Abschnitt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0020-3 DFG

dieser fortdauernden neueren Aera, in der der Sturz des Muriums durch die Entdeckung des Chlors, die Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs durch Wöhler, die Vollendung der organischen Elementaranalyse durch Liebig und die Entdeckung der gepaarten Ammoniake durch Wurz, Hoffmann und Falkland, die Bildung der Metallbasen durch Reiset, Löwig und noch manches Andere ebenso viele Höhepunkte der immer wachsenden Erkenntniss darstellen.

Was nun die Definition dieser Wissenschaft anbelangt, so ist sie ebenso selbstverständlich, als schwierig formulirbar. Man hat sie die Lehre genannt, wie die Körper zusammengesetzt sind, und wie sie zusammengesetzt werden, um ihrer dualistischen Methode der Analyse und Synthese, der Scheidung und Bildung Rechnung zu tragen. Man hat sie die Lehre von den Elementen und ihren Verbindungen genannt, aber bei der logischen Purification dieser Definition hat man das wesentliche Merkmal: „Element" nicht objektiv und immanent, sondern nur subjektiv und transitorisch als den mageren Begriff eines bisher noch nicht zerlegten Stoffes zu bestimmen vermocht. Die modernen Elemente sind nicht die unverrückbaren Axiome einer scharfen, durch innere Nothwendigkeit starken Theorie, sondern die wandelbaren hypothetischen Postulate einer zwar ewig weiter sich entwickelnden, aber ihrer gegenwärtigen Schwäche bewussten Praxis, die sich nicht für unfehlbar hält. Man hat die Chemie von den blos beschreibenden Wissenschaften (Physiographie) als erklärende Wissenschaft getrennt, sie aber auch nicht in ein blosses Kapitel der erklärenden Naturlehre (Physik) eingezwängt, sondern sie als die Lehre von den wesentlichen Substanzveränderungen der Materie der Physik, unabhängig und selbstständig gegenübergestellt. Ja, der Drang der Forscher dieses Faches, die Geheimnisse der stofflichen Bezüge zu ergründen, die engen Gränzen, wie sie die Natur für die präformirten Verbindungen des Mineral-, Pflanzen- und Thierreiches gezogen hat, kühn zu durchbrechen, die gegebenen Verbindungen nach individuellen scharfsinnigen Hypothesen zu spalten, die bekannten Grundstoffe in neuen erzwungenen Kombinationen an einander zu kuppeln, wobei häufig die Thatsache auf dem Götzenaltar individueller Laune geschlachtet wurde, gab Laurent, diesem kaustischen Re-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0021-9
DFG

formator der modernen Chemie, das Recht zu sagen: „La chimie est une science, dont le but est l'étude des corps, qui n'existent pas," und allerdings ist auch in gewisser Beziehung die Chemie eine Wissenschaft deren Zweck es ist, Verbindungen darzustellen und zu erforschen, deren Möglichkeit zwar in der Natur gegeben sein muss, die aber, ohne die souveraine Willkür des Menschen, in ihr sich nie gebildet haben würden. Die Lehre von den Zersetzungsprodukten organischer Körper ist jener Abschnitt unserer Wissenschaft, auf den die Laurent'sche Definition völlig passt, wenn man seinen satyrischan Ausdruck „Existenz der Verbindungen" mit Präformation zu übersetzen sich herbeilässt.

In der Ueberzeugung, dass der letzte Grund das Einfachste aller Dinge und Wissenschaften, das, man möchte fast sagen, instinktmässig Erfasste, und im dunkeln Bewusstsein Gegebene, zu allerletzt wissenschaftlich erkannt, und scharf formulirt wird, behaupten wir, dass eine vollkommene präcise und erschöpfende Definition der Chemie heut zu Tage zu den Unmöglichkeiten gehöre. Die Chemie des heutigen Tages ist ein massenhaftes mehr weniger gücklich geordnetes, durch den praktischen Zweck gerechtfertigtes Aggregat von Thatsachen, Gesetzen, Hypothesen und Beschreibungen; aber zur systematischen Einheit, d. h. zur wirklichen logischen Wissenschaft, die aus Einem logischen Prinzipe alle ihre Consequenzen ableitet, hatte sie es noch nicht gebracht und konnte sie es noch nicht bringen.

Die Chemie hat ihre Arithmetik, die Stöchiometrie, sie hat ihre Physik, die sehr dünne und unvollständige Erklärungswissenschaft der Gesetze und Wirkungsweise der chemischen Affinität, sie hat ihre Naturgeschichte, ihre Physiographie, die beschreibende Eigenschaftslehre der Elemente und ihrer Verbindungen, so dass man fast versucht wäre, die gesammte Mineralogie zu einem Kapitel der Chemie zu stämpeln; wie will man nun das heterogene Accumulat spezifisch verschiedener Wissenschaften in die Zwangsjacke einer einzigen Definition pressen? — Nur soviel ist gewiss, dass die Chemie als Kraftlehre die Erforschung der Wirkungsweise der Affinität (eines Unterfalls der allgemeinen Molekularaktion) ebenso zu leisten habe, als die physiographische Charakteristik und Nomenklatur ihrer Grundstoffe und Verbindungen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0022-5 DFG

Die Affinität, chemische Verwandtschaft, chemische Tension, ist eine Molekularaktion, welche die kleinsten Theilchen heterogener Substanzen auf einander ausüben, und wodurch sie sich zu einem dritten gleichartigen Ganzen vereinigen. Sie unterscheidet sich dadurch von der Kohäsion, dass sie zwischen heterogenen Massentheilchen wirkt; von der Adhäsion, einer andern Molekularkraft dadurch, dass ihre Wirkung ein homogenes Produkt und nicht eine mechanische Mengung darstellt; von der Attraktion aber, der Gravitation, und allen übrigen fernwirkenden Kräften durch ihre unmessbar kleine Brennweite, wodurch sie sich in die Klasse dsr Molekularkräfte einreiht. Der Name chemische Affinität oder Verwandtschaft ist sehr unglücklich gewählt und das antike Erbtheil längst vergessener alchymischer Anschauungsweisen. Es lag im Sinne der alten anthropomorphistischen Theorie, die Stoffe zu beseelen und in Allem, was sich verband, eine gewisse Wahl, Neigung und Verwandtschaft zu sehen; in diesem Sinne konnte Albertus Magnus sagen: Sulfur propter affinitatem naturae metalla adurit. Nunmehr aber wissen wir, dass dieser Begriff nicht ad verbum zu nehmen sei, und dass die Stoffe, die sich am wenigsten verwandt sind, und am unähnlichsten scheinen, am allerstärksten sich anziehen und verbinden.

Die Angriffspunkte, das materielle Substrat dieser ihrem Wesen nach kaum gekannten chemischen Grundkraft sind die Elemente des Chemikers. Ein Element im modernen Sinne ist ein für die derzeitigen Mittel der Wissenschaft unzerlegbarer Stoff. Ein und dasselbe Element vermag öfter unter ganz veränderten physikalisch-chemischen Eigenschaften aufzutreten, und derartige Veränderungen selbst in seine Verbindungen mit hinüberzunehmen. Ein solches Element ist dann in Folge seiner verschiedenen Merkmale scheinbar ein ganz anderer Körper geworden, ohne dass es eine ponderable Masse aufgenommen oder abgegeben hätte, ohne sich also im Sinne des Chemikers elementär verändert zu haben. Man benennt diese Erscheinung mit dem Namen der Allotropie (von *αλλοτροπος*, anders beschaffen.) So sehen wir in der reinsten Kohle, im Graphit und Diamant, im wachsgelben, rothen und schwarzen Phosphor, im Sauerstoff und Ozon derartige Allotropien des Karbon-Phosphor- und Oxygenelementes. Da die völlig gleiche Ursache ohne anderweitige Störungen zufolge des unerbittlichen Causalgesetzes immer dieselbe Wirkung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0023-0 DFG

haben muss, so ist es klar, dass die wissenschaftliche Erklärung allotroper Zustände bei völlig gleicher stofflicher Qualität des Elementes in anderweitigen Störungen in verschiedenem inponderablen Substrate, in verschiedenen Cohäsionszuständen, kurz in verschiedenen Molekularverhältnissen gesucht werden müssen.

Man hat die Elemente in Ametalle, in Metalloide und in Metalle eingetheilt; die Ametalle oder Oxygenoide sind: 1. Der Sauerstoff; 2. Das Fluor oder Phthor; 3. Der Schwefel und 4. Das Selen. Diese vier begreift man auch unter dem Namen der amphigenen Elemente zusammen, weil sie ebensowohl Säuren als Basen mit den Metallen und Metalloiden zu bilden vermögen. 5. Das Chlor; 6. Das Brom und 7. Das Jod. Die letzten drei nennt man auch halogene Elemente, weil sie mit Metallen verbunden zwar nur binäre, aber den Salzen in Allem ähnliche Verbindungen, Haloide erzeugen. Diese Unterscheidung in amphigene und halogene Elemente kann sich vor der wissenschaftlichen Strenge nicht behaupten, weil die neuere Chemie viele Verbindungen von Jodiden, Bromiden und Chloriden untereinander kennen lernte, worin sich das eine Jodid elektronegativ als wahre Säure und das andere elektropositiv als wahre Base verhielt; so ist der Platinsalmiak ein solches Chlorosalz, worin das Platinchlorid die Chlorosäure und das Ammoniumchlorid oder der Salmiak die Chlorobase darstellt.

Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas von dem spezif. Gewichet 1,1075, (1,1026) er afficirt die Pflanzenfarben nicht, bildet in seiner wahrscheinlich elektrischen Allotropie das Ozon, welches kräftig bleicht, desinfizirt und oxydirt, unterhält den Verbrennungs- und Athmungsprozess, bildet einen Bestandtheil in dem Luftgemenge der Athmosphäre (zu 23%) und des Wassers (88,9%) wurde von Scheele und Pristley 1774 zuerst erkannt, von Lavoisier als wesentlicher Bestandtheil der meisten Säuren, Oxygen (von *οξυς* und *γενναω* erzeugen) genannt. Sein chemisches Symbol ist O, seine Aequivalentzahl 100 oder 8. In seinem merkwürdigen elektrisch-allotropen Zustande als Ozon, in den sogenannten Hyperoxyden scheint er nach Osann's neuesten Forschungen das Aequivalent 75 oder 6 zu besitzen.

Fluor ist in reiner Form noch unbekannt und am meisten in der Verbindung mit Calcium als Flussspath vertreten, der seinen Namen von seiner Verwendung bei hüttenmännischen Schmelz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0024-6 DFG

prozessen bezog. Seine Verbindung mit Wasserstoff, die Flusssäure greift alle Glas- und Porzellangefässe heftig an, wesshalb sie zum Glasätzen benützt wird; von den Metallen verschont sie nur Platin, Gold und in etwas auch Blei. Das freie Fluor scheint aber auch die letztgenannten Metalle nicht zu verschonen, worin eben die grösste Schwierigkeit seiner Reindarstellung bisher lag, die nur Knox in kostbaren, flussspathenen Gefässen gelungen sein soll, und wesshalb ihm auch Ampère den Namen Phthor (von φθορος, zerstörend) beilegen wollte. Es ist das einzige Element, von dem wir keine Sauerstoffverbindung kennen, man hat aus diesem Grunde Einwendungen gegen seine elementäre Natur erhoben, und es für ein Oxyd halten wollen, allein man vergisst, dass auch Chlor, Jod und Brom nur im freien Zustande oxydirt werden können, und dass die Versuche, Fluor frei zu machen an der sogleichen Zersetzung unserer Gefässe scheitern. Fluor hat zum Symbol F, zum Aequivalent 235,43 oder 18,7.

Schwefel hat mehrere allotrope Zustände; er krystallisirt entweder als α Schwefel in durchscheinenden, hellgelben, wachsglänzenden, rhombischen Octaedern oder in bräunlich gelben, schiefen, rhombischen Säulen des monoklinischen Systems als β Schwefel, endlich erscheint er amorph im γ Schwefel als weiche, zähe braune durchscheinende Masse. Er schmilzt bei 112° C. und siedet bei 400° C, das spezifische Gewicht von S α ist 2,066, von S β: 1,962, und von S γ 1,987. Er ist brennbar mit blauer Flamme, wobei sich schweflige Säure SO_2 in erstickenden Dämpfen bildet, er ist in freiem und gebundenen Zustande sehr verbreitet, bildet mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden die Schwefellebern oder Hepata, verräth durch grünliche Färbung Selen-, durch orangerothe Arsengehalt und erzeugt mit den schweren Metallen die Kiese, Glanze und Blenden der Mineralogen. Sein Symbol (Sulfur, θειον) ist S, sein Aequivalent 200 oder 16.

Das Selen ist ein starres, in feinvertheiltem Zustande rothes, in compakten Massen bleigraues Element von den spezifischen Gewichte 4,32, dem Schmelzpunkte 100 und dem Siedepunkte 700° C. Sein Dampf ist gelb, nach faulem Rettig riechend und mit violettblauer Flamme brennbar, es ist im Ganzen sehr selten, und wurde in dem Schlamme der Schwefelsäurefabriken 1817 von Berzel entdeckt. Als Begleiter des Tellurs (tellus, Erde)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0025-2 DFG

wurde es Selen (σελήνη, Mond) genannt. Sein Symbol ist Se, sein Aequivalent 494,58 oder 39,6.

Das Chlor von χλωρος, grünlich gelb) ist ein grünlich gelbes, eigenthümlich riechendes, unathembares durch Druck und Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas von dem spezifischen Gewichte 2,44, das in Wasser nur wenig löslich ist (Chlorina liquida), nicht brennt, Farben, Gerüche und Miasmen zerstört, die Verbrennung der kohlenstoffhältigen Brenner (der Kerzen etc.) nur sehr unvollkommen, die vieler Metalle aber, z. B. des Antimons sehr kräftig unterhält; in der Natur ziemlich häufig, meist im Kochsalze an Natrium gebunden, aber nie frei vorkömmt. Es wurde 1774 zuerst von Scheele dargestellt, 1809 und 1810 aber von Gay-Lussac, Thénard und Humphry-Davy, den Gründern der jetzigen chlorinistischen Phase der Chemie zuerst als Element erkannt. Sein Symbol ist Cl, sein Aequivalent 442,65 oder 35,4.

Das Brom mit dem metallischen Quecksilber das zweite und letzte flüssige Element (von βρωμος, Gestank) stellt eine dunkelbraunrothe, chlorähnlichriechende, zu Thränen reizende, erstickende in Wasser etwas löslichere, Farben und Gerüche zerstörende Flüssigkeit dar, von dem spezifischen Gewichte 3, die bei — 28° C erstarrt und bei 47° C siedet, deren Dampf dunkelorange- unathembar, unbrennbar ist, und dessen spezifisches Gewicht, die Luft als Einheit, 5,393 beträgt. Seine Verbreitung ist im Ganzen gering, an Natrium und Magnesium gebunden begleitet es das Kochsalz, es ist nie frei zugegen; 1826 wurde es von Balard im Meerwasser entdeckt. Sein Symbol ist Br, sein Aequivalent 978,31 oder 78,2.

Das Jod ist ein starres, in rhombischen Octaedern krystallisirendes, dunkelgraumetallglänzendes graphitartiges Element vom spezifischen Gewichte 5, von schwachem chlorähnlichen Geruche und geringer Löslichkeit im Wasser. Es schmilzt bei 107° C und siedet bei 180° C, sein Dampf ist prachtvoll violett, daher sein Name ιοδης, veilchenblau. Es begleitet in ähnlicher Weise wie Brom das Kochsalz, seine im Ganzen seltenere Verbreitung trifft es nie im freien Zustande an. Es wurde 1811 von dem Salpetersieder Courtois in Paris entdeckt. Sein Symbol ist J, sein Aequivalent 1580,92 oder 165,2.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0026-8 DFG

Die Metalloide sind einerseits die Träger der Säuerung und zeichnen sich andrerseits als Radikalbilder aus, d. h. sie bilden durch ihre Vereinigung untereinander Substanzen von binärer oder ternärer Zusammensetzung, welche in ihrem chemischen Verhalten Nachahmer der Metalle und Ametalle, gleichsam höhere Wiederholungen der Elemente vorstellen und zusammengesetzte Radicale genannt werden. Es sind folgende sechs: 1. Wasserstoff; 2. Stickstoff; 3. Kohlenstoff; 4. Phosphor; 5. Kiesel und 6. Bor.

Der Wasserstoff, Hydrogenium (von ὕδωρ und γεννάω Wassererzeuger) ist ein permanentes farb- geruch- und geschmackloses Gas, in reinem Zustande nicht giftig, aber irrespirabel, von dem spezif. Gewichte 0,0691 also 14 ½ Mahl leichter als die athmosphärishe Luft. Es ist sehr brennbar, und verpufft, mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas gemischt als sogenanntes Knallgas unter heftiger Explosion und Wasserbildung. Es wurde 1781 von Cavendish und Watt entdeckt und brennbare Luft genannt. Sein Symbol ist H. Sein Aequivalent 12,5 oder 1.

Der Stickstoff, Nitrogenium ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses permanentes Gas, er ist sehr verbreitet, nicht brennbar, nicht giftig, unterhält aber auch weder den Athmungs- noch den Verbrennungsprocess, woher sein deutscher und der griechische Name Azot (von α privativo und ζωη das Leben); als Bestandtheil der Salpetersäure und des Salpeters (νιτρον) wurde er auch Nitrogen genannt. Er ist in der athmosphärischen Luft als Gemengtheil zu 77 % enthalten aber in wenig affinem, sehr indifferenten und trägen Zustande. Seine Entdeckung und bestimmte, Erkennung verdanken wir Rutherford, sein spezif. Gewicht ist 0,972, er ist also nur wenig leichter als die athmosphärische Luft; sein Symbol ist N. (bei Einigen auch A.) sein Aequivalent 175 oder 14.

Der Kohlenstoff, (Carbonium) besitzt drei Allotropien, kömmt als α C in Octaedern (Diamant), im hexagonalen Systeme als β C (Graphit) und als γ C amorph in der Kohle vor. Ausser dem ist er sehr verbreitet im gebundenen Zustande theils als Kohlensäure, die mit Kalk und Bittererde vereinigt ganze Berge bildet, theils in allen organischen Körpern, in welchen er nie fehlt. In allen seinen Allotropien ist er sehr feuerbeständig und brennbar, während aber der Diamant das spezifische Gewicht 3,5 herrlichen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0027-3 DFG

Glanz, Durchsichtigkeit, die höchte Härte 10 und das Vermögen besitzt, durch Reiben elektrisch zu werden (Idioelektricismus), hat der Graphit das spezifische Gewicht 2, ist undurchsichtig, schwarz metallglänzend, abfärbend weich, und besitzt, ohne idioelektrisch zu sein, eine dem isolirenden Demant gänzlich fremde ausgezeichnete Leitungsfähigkeit für Elektricität. Die amorphe Kohle (Carbo, woher der Name Carbonium) besitzt hinwiederum ein ausgezeichnetes elektromotorisches Vermögen, was sie zur Anwendung in galvanischen Batterien geschickt macht. Das Symbol des Kohlenstoffs ist C, sein Aequivalent 75 oder 6.

Der Phosphor von (φως und φέρω, Lichtträger) ist ein starres Element, das sich in drei Allotropien darstellt, man kennt ihn gelblichweiss, amorph, mit Wachsglanz, durchsichtig, aus seinen Lösungen in Rhombendodekaëdern krystallisirend. Von einem spez. Gewichte 2,089, bei 40° C schmelzend und bei 290° siedend; allein er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, ist sehr entzündlich und brennbar und in hohem Grade giftig. An kühler Luft verwandelt er sich durch latente Oxydation in ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure: die phospathische Säure der Alten, während er entzündet an trockner Luft zu wasserfreier Phosphorsäure verbrennt, die als weisser Rauch in Schneeflocken sich sammelt und mit Zischen im Wasser sich auflöst. Die phosphorige Säure ist ein ziemlich heftiges Gift, ihre Bildung zugleich mit dem Verdampfungsprocesse des Phosphors scheint die Ursache des Leuchtens und des knoblauchartigen Geruchs zu sein; wenigstens besitzt weder der reine, an Oxydation und Verdampfung gehinderte Phosphor, noch die reindargestellte fertige phosphorige Säure diesen charakteristischen Geruch. Die zwei Allotropien des Phosphors sind rother und schwarzer Phosphor, welche durch protrahirte Erhitzung unter Wasser und plötzliche tiefe Abkühlung aus dem gewöhnlichen Phosphor hervorgehen und sich durch Schmelzen und allmähliges Erkalten in denselben wieder zurück verwandeln lassen. Der rothe Phosphor namentlich ist so wenig entzündlich, dass seine Verpackung, Versendung und Aufbewahrung ohne alle Feuersgefahr, wie bei andern Waaren-Vorräthen gehandhabt werden kann. Er verpestet auch den Raum seiner Aufbewahrung nicht mit jenen gefährlichen Gasen und Gerüchen, welche als die Ursache der fürchterlichen Phosphornekrose betrachtet werden müssen; er

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0028-9 DFG

ist nicht einmal im Stande, die über ihn wegstreichende Luft zu ozonisiren, wie dies doch der gewöhnliche Phosphor in so ausgezeichnetem Grade thut. Auch durch den Einfluss des direkten Sonnenlichts und unter Wasser verändert der gewöhnliche, wachsgelbe durchsichtige Phosphor Farbe und Beschaffenheit, er wird entweder roth oder er überzieht sich mit matter weisser Rinde. Diese Zustände scheinen aber weniger in die Klasse der Allotropie zu gehören, sondern in chemischer Verbindung mit Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser ihre Erklärung zu finden. Dieses Element findet sich, wie begreiflich, nie frei, aber sehr verbreitet, namentlich in den Sämereien der Pflanzen, in den Knochen der Thiere und den phosphorsauren Salzen des Mineralreichs. Er wurde im J. 1669 von Brandt in Hamburg entdeckt. Sein Zeichen ist P, sein Aequivalent 39,2 oder 31,5.

Der Kiesel, Silicium (von silex der Kieselstein) stellt ein starres dunkelbraunrothes Pulver ohne Metallglanz dar, das feuerbeständig und in verschiedenem Grade brennbar ist, jenachdem es im verschlossenen Raume bei seiner Bildung eine höhere oder niedere Temperatur zu erleiden hatte. Seine Verbreitung ist gross, sein Vorkommen in der Natur aber auf seine Verbindung mit Sauerstoff, die Kieselsäure beschränkt. Es wurde zuerst 1823 von Berzelius frei dargestellt. Sein Symbol ist Si, sein Aequivalent 277,31 oder 2,22.

Das Bor, Boron stellt ein starres braunes Pulver mit einem Stiche ins Grüne dar, es ist höchst feuerbeständig und brennbar. Sein im Ganzen sehr seltenes Vorkommen ist nur auf seine Sauerstoffverbindung, die Borsäure beschränkt, woher sein Name. Sein spezifisches Gewicht ist, so wie das des Siliciums jedenfalls grösser als 1,85, nähere Bestimmungen fehlen. Das Bor wurde von Davy, Gay-Lussac und Thenard 1087 und 1808 entdeckt. Sein Symbol ist Bo, sein Aequivalent 136,2 oder 10,9.

Die Metalle (nach Plinius μετ'αλλα, hintereinander nach der Art der Gänge und dem bergmännischen Vorkommen) die sich im Allgemeinen elektropositiver verhalten und die Radikale fast aller Basen und einiger Säuren bilden, hat man zur leichtern Uebersicht zuvörderst in Leichte und Schwere oder Erzmetalle abgetheilt.

Die Leichtmetalle sind leichter oder höchstens viermal

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0029-8 DFG

schwerer, als Wasser, sie zerfallen in 2 Gruppen, in die Alkali- und Erdmetalle.

Die Alkalimetalle zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandeln sich dabei unter Oxydation in ein im Wasser lösliches Oxyd (Alkali oder alkalische Erde) dessen Auflösung scharf laugenhaft und ätzend schmeckt, rothes Lackmus bläut, Veilchensaft grünt, Curcuma bräunt. Es sind folgende sieben: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, denen sich als achtes das hypothetische zusammengesetzte Metall, Ammonium NH_4 anreihen würde.

Kalium, Potassium, stellt ein zinnweisses unter 0 sprödes, ober 0 weiches, krystallinisches Metall dar, von dem spez. Gewicht 0,865 und Schmelzpunkte von 55° C. Es verdampft in der Rothglühhitze mit grünen Dämpfen, ist leicht, sogar im Wasser entzündlich. Seine Verbreitung, natürlich nie im freien Zustande, sondern als Oxyd und Haloid ist ziemlich gross, besonders als Silicat in den Kalifeldspathgesteinen, die ihre eigene Flora und Fauna besitzen. Es wurde von Davy 1807 zuerst aus Aetzkali, dem Kalihydrate dargestellt, der arabische Name Kali, Alkali, bedeutet soviel als Lauge Lixiva, daher der eine Name; der andere rührt von der Pottasche, die ein Carbonat dieses Oxydes enthält. Sein Symbol ist K, sein Aequivalent 490 oder 39,2.

Das Natrium, Sodium, stellt ein dem Kalium äusserlich ähnliches Metall von dem spez. Gewichte 0,972 und dem Schmelzpunkte von 90° C. dar. Es glüht brandgelb, während das Kalium violett glüht, Entzündlichkeit und Verdampfbarkeit werden schwieriger. Namentlich sein Chlorid im Kochsalze, sein Silicat in den Natronfeldspathen, sein Carbonat als Soda, Natron, woher der Name, Kelp und Vareck in der Asche der Pflanzen jeder Littoralflora repräsentiren hauptsächlich seine Verbreitung. Es wurde von Davy 1807 dargestellt, sein Symbol ist Na, sein Aequivalent 2,92 oder 2,33.

Lithium, ist im Ganzen seinen Vorgängern ähnlich, besitzt eine sehr seltene Verbreitung in Petalit, Spodumén und Lepidolith, worin es 1817 von Arfvedson erkannt und dargestellt wurde. Sein Name stammt von λιθος, Stein, weil es bis jetzt nur im Mineralreiche aufzufinden ist, es glüht und färbt die Flamme purpurn. Sein Symbol ist Li sein Aequivalent 80,37 oder 6,34.

Das Baryum stellt ein silberweisses, sehr dehnbares

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0030-9 DFG

schwerflüchtiges Metall dar, das vor seinem Glühen schmilzt, aus dem Baryt, den Scheele 1774 zuerst im Schwerspath erkannt 1808 durch Davy dargestellt und wegen seines hohen Gewichts unter den Erden von βαρυς, schwer, so genannt. Seine Verbreitung beschränkt sich fast auf die mineralogische Familie der Baryte: auf schwefelsauren Baryt oder Schwerspath und den kohlensauren Baryt oder Witherit, dem gebräuchlichsten Rattengifte von England. Sein Symbol ist Ba, sein Aequivalent 856,85 oder 68,6.

Das Strontium ist etwas schwerer schmelzbar, sonst in Allem dem Baryum ähnlich. Sein Oxyd, die Strontianerde von dem schottischen Fundorte benannt, ist im Coelestin an Schwefelsäure und im Strontianit an Kohlensäure gebunden, worin sie 1792 von Hope entdeckt wurde. Des Metall stellte, so wie das folgende Calcium 1808 zuerst Davy dar. Sein Symbol ist Sr, sein Aequivalent 547,3 oder 43,9.

Das Calcium in Allem dem Vorhergehenden ähnlich, bildet als Oxyd mit Kohlensäure verbunden im Kalkstein, calx, daher sein Name, ganze weitverbreitete Gebirgsmassen der Erde, und ist im organischen Reiche nicht minder vertreten, ja ausgedehnte terrestrische Bildungen scheinen die weiten Kalklager, aus denen sie bestehen, der Thätigkeit kleiner Thierchen, der Polypen und Foraminiferen zu danken, wie die Atols der Südsee und das Sandmeer der gelehrten Lindenstadt. Sein Symbol ist Ca, sein Aequivalent 250 oder 30.

Magnesium, Talcium bildet ein silberweisses, stark glänzendes hämmerbares Metall, das Bussy 1829 zuerst aus dem Oxyd, der Magnesia dargestellt, deren Name von dem asiatischen Fundorte entlehnt ist, und die von Black im Jahre 1755 zuerst als eigenthümlich erkannt wurde. Sie bildet mit Kohlensäure den Dolomit, mit Kieselsäure den Talk, welche mächtige Bestandtheile der Erdrinde darstellen. Ihr Symbol ist Mg, ihr Aequivalent 158,35 oder 12,7.

Die Erdmetalle zersetzen das Wasser erst bei Siedhitze und verwandeln sich unter Sauerstoffaufnahme hiebei in ein im Wasser unlösliches, folglich geschmackloses Oxyd (Erde). Hierher sind folgende acht zu zählen: 1. Alumium; 2. Beryllium; 3. Zirkonium; 4. Norium; 5. Thorium; 6. Yttrium; 7. Terbium; 8. Erbium.

Aluminium, Argillium (von Alumen, Alaun, Argilla, Thon) bildet ein graues, unter dem Polirstahle zinnweissen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0031-4 DFG

Metallglanz annehmendes Pulver, das zuerst von Wöhler 1828 dargestellt wurde, dessen Oxyd, die Alaun — oder Thonerde 1754 von Margraf erkannt wurde und deren (Sulfat und) Silicat im Thon erscheint. Es besitzt eine gewaltige mineralogische Bedeutung und Wichtigkeit, ohne sich wesentlich am organischen Reiche zu betheiligen, denn mit Ausnahme von Lycopodium complanatum und einigen andern wenigen Pflanzen sind fast alle Thier- und Pflanzenaschen Thonerdefrei. Wichtig wird es aber auch für das organische Reich durch seine Verbindung: den Thon, von dessen Vorkommen, Schichtung und Lagerung die Quellenbildung und Bewässerung einer Gegend abhängt. Sein Symbol ist Al, sein Aequivalent 171,17 oder 13,7.

Das Beryllium oder Glycium, wurde 1828 von Wöhler aus dem Berylle (woher der Name) in welchen 1798 schon Vaucquelin, so wie im Smaragde die Beryllerde entdeckt hatte, als ein schwarzgraues, unter dem Polirstahl dunkelmetallglänzendes Pulver dargestellt. Das seltene Vorkommen des Silicats seines Oxydes in den beiden genannten Edelsteinen stellt seine ganze Verbreitung dar. Die Sulfate der meisten Erden dieses Abschnitts haben einerseits ein Bestreben Doppelsalze, i. e. Alaune zu bilden, anderseits einen süsslichen zusammenziehenden Geschmack mit ihrem Hauptrepräsentanten: der Thonerde gemein, letztere Eigenschaft besitzt im hohen Grade das Beryllium, daher es den Beinamen Glycium erhielt von γλυκυς, süss. Sein Symbol ist Be, sein Aequivalent 87,12 oder 6,5.

Zirkonium wurde als schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahl Eisenglanz annimmt aus der zuerst 1789 von Klaproth erkannten Zirkonerde, seinem Oxyde von Berzelius 1824 dargestellt. Das Vorkommen dieses höchst seltenen Elementes ist auf den Zirkon, die kieselsaure Verbindung beschränkt, daher der Name. Sein Symbol ist Zr, sein Aequivalent 420,20 oder 33,6.

Das Norium fand Svanberg neben der Zirkonerde in oxydirtem Zustande als Norerde in einigen norwegischen Zirkonen. Der Name stammt von Nore, dem Genius von Norwegen. Weitere von ihm im Eudialith entdeckte Oxyde hat er noch nicht benannt.

Das Thorium wurde aus dem Silicate seines Oxydes dem Thorit, (daher der Name: von Thor Wodan einem Gotte) und Pyrochlor

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0032-0 DFG

als dunkelbleigraues Pulver von Berzelius im Jahre 1828 dargestellt; sein Symbol ist Th, sein Aequivalent 745 oder 59, 6.

In dem bei Ytterby in Schweden brechenden Minerale dem Ytterit (Gadolinit), wies Gadolin 1794 die Yttererde nach, aus welcher 1828 Wöhler das Yttrium in metallglänzenden Schuppen darstellte; Mosander zeigte aber, dass diese Yttererde ein Gemenge dreier basischer Oxyde sei, die er, da sie sich graduell in ihrem basischen Charakter unterschieden, nach der Methode der fraktionirten Fällung trennte; das Metall des schwächst basischen Oxydes nannte er Erbium, das des mittelbasischen Terbium und dem des stärksten basischen Oxydes beliess er den alten Namen Yttrium. Alle drei Namen sind, wie man sieht, anagrammatisch aus dem Namen des Fundortes Ytterby gebildet.

Die Schwer- oder Erzmetalle sind mindestens viermal, aber auch bis 23male schwerer, als Wasser. Man unterscheidet sie in drei Gruppen, in die Gruppe der basischen, der säurebildenden und der amphoteren Schwermetalle.

Die basischen Schwermetalle, d. h. solche, welche mit Sauerstoff vorwaltend Basen bilden, sind folgende achtzehn: 1. Cer; 2. Lanthan; 3. Didym; 4. Zink; 5. Cadmium; 6. Blei; 7. Wismuth; 8. Uran; 9. Kobalt; 10. Nikel; 11. Kupfer; 12. Quecksilber; 13. Silber; 14. Platin; 15. Palladium; 16. Iridium; 17. Rhodium; 18. Ruthenium.

Klaproth, Berzelius und Hiesinger entdeckten 1803 in einem Minerale der Bastnäsgrube, Riddarhyttan in Westmoreland ein Oxyd, welches zuerst wegen seiner bräunlichen Farbe Ochroit, dann aber wegen des gleichzeitig entdeckten Planeten Ceres, Cerit und Cererde genannt wurde. Das aus diesem Oxyde dargestellte Metall war braun pulverig, unter dem Polierstahle Metallglanz annehmend. Allein abermals zeigte Mosander im Jahre 1831, dass hier noch ein anderes Oxyd neben dem Ceroxyde zugegen sei, das er wegen seiner langen Verborgenheit Lanthan, von λανθανειν, verborgen sein, nannte; ja es zeigte sich ein drittes Oxyd, dem er wegen seiner hartnäckigen Begleitung des Lanthan's den Namen Didym (von διδυμοί, Zwillinge) gab.

Das Zink wird bereits im 16. Jahrhunderte von Paracelsus Theophrastus erwähnt. Es ist ein bläulichweisses glänzendes Metall von grossblätterigem zackig krystallinischen Gefüge, ist bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0033-6 DFG

gewöhnlicher Temperatur sehr brüchig; zwischen 100 und 150° C. aber so zähe und geschmeidig, dass es sich prächtig verarbeiten lässt, hierauf wird es wieder ungemein spröde und pulverisirbar, bis es endlich erweicht und bei 412° C schmilzt. Es siedet in der Weissgluth und lässt sich destilliren, seine Dämpfe sind bei Luftzutritt mit blendend weissem Lichte zu Zinkoxyd verbrennlich, das in schneeweissen Flocken aufstiebt (Tutia, Kadmia fornacum, Nihilum album, lana philosophorum). Das spezifische Gewicht dieses Metalls ist 6,8 bis 7,2, kein Metall dehnt sich beim Erwärmen so rasch und so stark aus, wie das Zink; es kömmt in der Natur nie gediegen vor, findet sich aber ziemlich häufig als Carbonat und Silikat (Galmey) und als Sulfuret (Blende). Sein Symbol ist Zn, sein Aequivalent 412,5 oder 33.

Kadmium 1818 im Galmey (καδμεια der Alten) von Herrmann und Stromeyer nachgewiesen, stellt ein weisses zähes ziemlich weiches und geschmeidiges Metall dar, dessen spezifisches Gewicht 6,8 beträgt, das nie frei, im Ganzen ziemlich selten als Oxyd und Sulfuret vorkömmt. Es ist ein Begleiter des Zinks von dem es zufolge seiner grössern Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit durch Destillation getrennt wird. Es ist überhaupt unter den bei gewöhnlicher Temperatur starren Schwermetallen das flüchtigste. Seine Eigenschaft aus seinen sauren farblosen herbschmeckenden giftigen Salzen durch Hydrothion gelb zu fallen, liess es mit dem Arsen, das vielemale giftiger ist, verwechseln, verspricht ihm aber auch eine technische Zukunft im Coloratursfache, da die verwandten Bleiverbindungen durch Schwefelwasserstoff gebräunt und geschwärzt werden. Sein Symbol Cd, sein Aequivalent 696,77 oder 55,8.

Das Blei ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes, stark glänzendes, an der Luft rasch erblindendes, sich mit einem glanzlosen Suboxydhäutchen bedeckendes, bis zum Abfärben weiches, geschmeidiges Metall von dem spezif. Gewichte 11,4 und dem Schmelzpunkte von 322° C. Seine Verbreitung, die ziemlich ausgedehnt ist, tritt in der Form des Sulfurets (Bleiglanz) und der Oxydsalze (Bleibaryte) auf, sein Symbol (Plumbum) ist Pb, sein Aequivalent 1294,5 oder 103,7.

Das Wismuth wurde im Jahre 1846 zuerst von Agricola vom Blei unterschieden, es stellt ein röthlichweisses, sprödes, nicht sehr hartes, in Würfeln krystallisirendes Metall vom spe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0034-2 DFG

zif. Gewichte 9,8 und Schmelzpunkte 246° dar, das mit Zinn und Blei die Rose'schen Metalllegirungen, Schnelllothe, Sicherheitsventile darstellt, deren Schmelzpunkte unter jedem aller drei Bestandtheile, bei einigen selbst nahe oder unter dem Siedpunkte des Wassers liegen. Zu Dampf-Sicherheitsventilen eignen sich diese Legirungen aber dennoch nicht, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass bei lange andauernder Erhitzung sie zerlegt werden; leichter schmelzbare Verbindungen saigern aus und strengflüssige bleiben zurück, bei steigender Hitze und Spannung des Dampfes schmilzt das Ventilloth nicht ab, der Dampf erfährt keinen Abzug und die Explosion erfolgt so wie im geschlossenen Kessel. Das Wismuth findet sich nicht sehr häufig theils gediegen, theils als Sulfuret im Wismuthglanze, sein Symbol ist Bi (Bismuthum), sein Aequivalent 1330,3 oder 106.

Das Uran, nach dem Planeten gleichen Namens benannt, wurde 1789 von Klaproth entdeckt und 1840 von Peligot rein dargestellt. Es ist ein silberglänzendes, etwas hämmerbares. sehr strengflüssiges Metall, das nur sehr selten und zwar immer nur im oxydirten Zustande vorkommt, als Oxyd im Uranocher und als Oxyduloxyd in der fälschlich sogenannten Pechblende. Seine Oxyde dienen als Farben der Encaustik oder Porzellanmalerei, sein Symbol ist U, sein Aequivalent 750 oder 60.

Kobalt ist ein von Brandt 1733 zuerst regulinisch erhaltenes, stahlgraues, starkglänzendes, hartsprödes, attraktorisch-magnetisches Metall, von dem spez. Gewichte 8,7, das erst in der Weissglühhitze schmilzt. Es kömmt mit Arsen und Schwefel als Speiskobald und Kobaldkies, noch seltener als kohlensaures Oxydul in der Kobaldblüthe vor. Sein künstlich ausgeschmolzenes Silicat ist die Smalte, in der Malerei, Encaustik, als Streusand und Waschblau gebraucht. Sein Symbol ist Co, sein Aequivalent 367 oder 29,5.

Das Nikel wurde 1751 im sogenannten Kupfernikel (Nikelsulfuret) entdeckt. Es stellt ein silberweisses, geschmeidiges, höchst strengflüssiges, magnetisches Metall vor, von dem spez. Gewichte 8,8, ist mit Arsen und Schwefel ein häufiger Begleiter des Kobalds und ein fast nie fehlender Bestandtheil der Meteorsteine, es dient zur Fabrikation des Argentan's, Neusilbers, und ähnlicher Legirungen. Sein Symbol ist Ni, sein Entdecker Cronstedt, sein Aequivalent 369,68 oder 29,6.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0035-8 DFG

Das Kupfer seit den ältesten Zeiten bekannt und nach der durch ihren Kupferbergbau berühmten Insel Cypern aes cypricum, cuprum benannt, ist ein braunrothes, stark glänzendes, sehr geschmeidiges Metall, das in der Weissglühhitze schmilzt und mit grüner Farbe verbrennt. Es besitzt das sp. Gewicht 8,8 bis 8,9 und einen widerlichmetallischen eckelerregenden Geschmack und Geruch, wird bei gleichzeitiger Berührung mit der Luft von vielen Salzen, selbst schwachen organischen Säuren und allen Fetten heftig angegriffen, oxydirt und aufgelöst, welche Lösungen auf den thierischen Körper sehr giftig einwirken. Diese Umstände treten bei Gegenwart eines andern Metalls in Folge der sich äussernden elektromotorischen Kräfte noch intensiver auf wesshalb bei Verzinnung der Kupfergeschirre, namentlich auf Continuität und Lückenlosigkeit des Zinnüberzuges gesehen werden muss. Sein Vorkommen ist eben nicht selten, theils gediegen, theils noch weit häufiger durch Schwefel- und Sauerstoff vererzt, selbst im Pflanzenreiche bildet es einen spurenweisen Bestandtheil, was wohl von der lokalen Bodenbeschaffenheit abhängen dürfte. Sein Symbol ist Cu, sein Aequivalent 395,7 oder 31,7.

Das Quecksilber (von quecken, beben oder zittern), Hydrargyrum (von ὕδωρ und ἀργύρος, flüssiges Silber), auch nach dem Planeten Mercur benannt, ist sehr lange bekannt, ihm wiederfuhr die Ehre, als Repräsentant einer ganzen Klasse von Abstraktionen unter die damaligen Elemente gezählt zu werden. Es ist silberweiss, flüssig, von dem sp. Gewichte 13,55, erstarrt bei — 39° C. und siedet bei † 356° C. Im erstarrten Zustande lässt es sich prägen wie Blei, im flüssigen Zustande diente es namentlich zur Correction des Begriffes Befeuchtung, indem es trotz seines flüssigen Aggregalzustandes aus Mangel aller und jeder Adhäsion die thierische Haut, das Glas, das Eisen etc. nicht benetzt, Gold und Silber etc. hingegen benetzt und durchfeuchtet, und so das baroke Beispiel einer relativ trockenen Flüssigkeit bietet. Es kömmt nur im Mineralreiche und auch da ziemlich selten, theils gediegen, als Silberamalgam und Jungfernquecksilber theils durch Schwefel vererzt, als Zinnober, peritome Rubinblende vor. Insoferne es sich in der gewöhnlichen Athmosphäre nicht oder nur bei erhöhter Temperatur und sehr allmälig oxydirt, (Mercurius ruber praecitipatus per se) und aus seinem Oxyde durch blosse Erwärmung wieder in den regulinischen Zustand überführt wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0036-3 DFG

beginnt es den Reigen der sogenannten edlen Metalle. Seine löslichen Salze sind heftige Gifte, verhindern die Gährung und Fäulniss, wesshalb sie zur Aufbewahrung thierischer Präparate und zur Mumificirung verwendet werden. Sein Symbol ist Hg, sein Aequivalent 1250 oder 100.

Das Silber ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes sehr weisses, geschmeidiges und glänzendes Metall, ziemlich schwer nicht schmelzbar, von den sp. Gewichte 10,47 bis 10,6, an der Luft, glühend, (Silberblick) nicht rostend, Wärme und Elektricität gut leitend, von hellem Klange. Sein Vorkommen ist nur auf das Mineralreich beschränkt und nicht sehr häufig, theils gediegen, theils vererzt; spurenweise will man es auch im Weltmeere nachgewiesen haben. Seine im Wasser löslichen Salze sind ätzende Gifte. Bei seiner Verwendung zu Münzen bestimmt man deren absolutes Gewicht als Schrott und den Feingehalt der verwendeten Legirung als Korn. Eine Mark = 16 Loth ist eine feine Mark, wenn sie aus 16 Lothen Silber besteht, 13löthig, wenn die Mark der Legirung aus 13 Lothen Silber und 3 Lothen Kupfer zusammengesetzt ist. Sein Symbol Ag (Argentum) sein Aequivalent 1350 oder 108.

Das Platin wurde zuerst im Jahre 1741 von Wood aus Amerika nach Europa gebracht und 1762 von Scheffer als Element erkannt und beschrieben. Es ist ein grauweisses, sehr geschmeidiges, in der Weissglühhitze gleich dem Eisen schweissbares Metall vom sp. Gewichte 21,4 bis 21,5 im gehämmerten Zustande selbst bis 23, das für sich im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar ist, mit Arsen aber eine über der gewöhnlichen Lampe schmelzbare Legirung gibt, aus der bei stärkerer Hitze das Arsen als Rauch sich verflüchtigt, während das Platin als poröse durch Hämmer verdichtbare Masse zurückbleibt. Aus der Lösung der Platinerze im kochenden Königswasser schlägt Ammoniak krystallinischen gelben Platinsalmiak nieder, der bei Glühen feinvertheiltes Platin als schwarzen Platinamohr oder Platinaschwamm zurücklässt. In diesem Zustande übt das Metall merkwürdige Molekularwirkungen auf Gase aus, so bildet es namentlich Sauerstoffgas, um es an oxydirbare Körper rasch und energisch wieder abzutreten). (Essigbildung aus Alkohol; Döbereiner's Wasserstoffzündmaschine. Es findet sich seltten, aber nur gediegen, meistens mit kleinen Beimengungen von Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Eisen und Kupfer in Amerika und im Seifengebirge des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0037-9 DFG

Urals. Sein Name stammt von Platina, dem Diminutiv des spanischen Wortes plata, Silber. Durch seine Unangreifbarkeit in der Hitze und durch viele der stärksten chemischen Agenzien bei grosser Dünne, Leichtigkeit und Wärmeleitung eignet es sich unübertrefflich zu chemischen Geräthschaften. Mit den Chlorverbindungen dieses Metalls und Ammoniak gelang die erste Darstellung der künstlichen Metallbasen, die ein grosses theoretisches Interesse besitzen (Reiset's, Raëwsky's Platamine). Sein Symbol ist Pt, sein Aequivalent 1233,5 oder 98,9.

Das Palladium, das 1803 von Wollaston entdeckt und nach dem Planeten Pallas benannt wurde, könnte man seinen Eigenschaften nach das Silber der Platinagruppe nennen. Es hat das sp. Gewicht 11,8 bis 12, es wird von der Salpetersäure unter Entbindung von salpetriger Säure oxydirt und gelöst (während die übrigen Metalle Stickoxyd entbinden) und dieses salpetersaure Palladiumoxydul ist ein empfindliches Reagens der quantitativen Jodbestimmung. Sein Vorkommen beschränkt sich auf die Begleitung des seltenen Platins; Socoloff studierte die den Reiset'schen Platinbasen ähnlichen Palladamine. Sein Symbol ist Pd, sein Aequivalent ist 665,9 oder 63,3.

Das Iridium ist ein von Tennant 1803 entdecktes selbst im Knallgasgebläse unschmelzbares, silberweisses, stahlglänzendes, nicht schweissbares Metall vom spezifischen Gewichte 18,65 bis 23,5. Es bildet einen seltenen Begleiter des Platins. Sein Name von Iris, Regenbogen, wurde ihm wegen des ausgezeichneten Farbenwechsels einiger seiner Salzlösungen gegeben. Sein Symbol ist Jr, sein Aequivalent 1233,5 oder 98,8.

Das Rhodium (von ῥόδος, rosenroth wegen der schönrothen Farbe einiger Salze) ist ein von Wollaston 1804 entdecktes silberweisses, sehr sprödhartes, nicht schweissbares Metall, von dem spezifischen Gewichte 11, noch strengflüssiger als Platin, dessen Begleiter es darstellt. Sein Symbol ist Rd, sein Aequivalent 651,4 oder 52,1.

In neuester Zeit wurde in den Platinrückständen noch ein weissgraues glänzendes Metall von Klaus in Kasan entdeckt und Ruthenium benannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0038-5 DFG

Die säurebildenden Schwermetalle bilden mit Sauerstoff kein Oxyd von deutlich ausgeprägtem basischen Charakter, wohl aber sogenannte Metallsäuren. Hierher gehören folgende zehn: 1. Gold; 2. Osmium; 3. Tellur; 4. Arsen; 5. Antimon; 6. Titan; 7. Tantal; 8. Niobium; 9. Pelopium; 10. Wolfram.

Das Gold, seit sehr lange bekannt, stellt ein gelbes, höchst geschmeidiges, strengflüssiges Metall dar, welches auch als schwarzes und bräunlichrothes Pulver erhalten werden kann, sehr ductil das heisst zu den feinsten haardünnen Dräthen sich ausziehen lässt, sehr malleabel d. h. unter dem Hammerschlage und dem Klopfbeil zu dünnen Blättchen austreibbar ist. Dieses Blatt- oder Schlaggold kann so dünn geschlagen werden, dass es einen smaragdgrünen Lichtschimmer durchlässt, während das fein suspendirte, aus seinen Lösungen durch Reduktion molekulär ausgeschiedene Gold bei auffallendem Lichte braunroth und bei durchgelassenem Lichte blau violett erscheint. Es besitzt das spezifische Gewicht 19,2 bis 19,36. Seine Verbreitung ist ziemlich gross, aber an Masse ziemlich sparsam. Im Flusssande, im aufgeschwemmten Lande, im Seifengebirge, in dendritischen Drathgewöllen auf Quarz- und Baneolstein. Es findet sich nur gediegen, theils frei, theils mit andern Metallen legirt.

Es liefert den Purpur der Encaustik, und auch der echte orientalische Amethyst soll einem Goldgehalte seine Farbe verdanken. Bei seiner Anwendung zu Münzen erfährt es eine weisse Legirung mit Silber und eine gewöhnliche rothe Legirung mit Kupfer. Nur wird die Mark = 16 Lothen wie beim Silber, hier in 24 Karate getheilt. 24 Karate Gold bilden eine feine Mark, und z. B. 22 Karate Gold mit 2 Karat Kupfer eine Mark von 22 karatigen Korne. Das Gold wird nach dem Zerpochen und Abschlemmen des tauben Gesteins von dem tauben Schlich durch Amalgamation in rotirenden, mit Quecksilber angefüllten Fässern getrennt; das goldhältige Quecksilber durch Beutel gepresst, wobei das freie Quecksilber abfliesst, und das Goldamalgam zurückbleibt. Dieses Amalgam wird nun nach dem Vorgange der sogenannten absteigenden Destillation in Schaalen auf einem Roste eines Kuppelofens erhitzt, wobei das Quecksilber sich in Dämpfe verwandelt, die, da sie keinen Ausweg finden, sich im kaltgehaltenen Sperrwasser des untergestellten Wassergefässes verdichten müssen. Auf nassem Wege wird das Gold vom Silber sehr häufig in die Quart geschieden; da aber ein Goldüberschuss

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0039-3 DFG

den legirten Silberzuschlag vor der Auflösung in Salpetersäure schützt, so hat die Voroperation dieses Verfahrens den Zweck einen Ueberschuss von Silber hervorzubringen, so, dass wenigstens drei Viertheile Silber auf ein Viertheil Gold kommen. Eine solche Legirung gibt an kochende Salpetersäure all' ihr Silber ab, das sich als salpetersaures Silberoxyd auflösst, während das in Salpetersäure unangreifbare Gold regulinisch im feinvertheilten Zustande zurückbleibt. Wegen dieser Scheidung in die Quart wird die Salpetersäure auch Goldscheidewasser oder schlechtweg Scheidewasser genannt. Sein Symbol ist Au (Aurum) sein Aequivalent 1243 oder 99,6.

Das Osmium ist ein sprödes, unschmelzbares Metall im Gefolge des Platins von bläulich grau weisser Farbe und dem spezifischen Gewichte 10. Sein Name stammt von ὀσμή, Geruch da es der Entdecker Tennant wegen des heftigen Geruches, seines Oxydes der Osmiumsäure 1803 also benannte. Diese Osmiumsäure dürfte als Reagens in der organischen Chemie eine Zukunft haben, da sie an einige Gruppen der organischen Körper Sauerstoff abtritt und sich zu blauen oder violetten Lösungen reducirt. Das Symbol des Osmiums ist Os, sein Aequivalent 1244,5 oder 99,7.

Das Tellur ist in Farbe, Gewicht, Glanz, Gefüge und Schmelzbarkeit dem Antimon sehr ähnlich, lässt sich in Rothgluth destilliren, seine Dämpfe sind mit blauer Flamme brennbar; es findet sich ziemlich selten, theils gediegen, theils Sulfurete und Metalle begleitend, namentlich in den siebenbürgischen Golderzen, in welchen es 1782 von Müller von Reichenstein zuerst entdeckt, und 1795 von Klaproth näher bestimmt, und zur Vervollständigung der modegewordenen planetarischen Nomenclatur (Erde, tellus) Tellur genannt wurde. Sein Symbol ist Te, sein Aequivalent 802,12 oder 64,2.

Das Arsen, dessen Verbindungen schon lange bekannt waren, wurde im 16. Jahrhundert zuerst regulinisch erhalten. Es stellt eine stahlgraue, stark glänzende, blättrigkrystallinische Masse dar, die eben so weich, als spröde ist das spezifische Gewicht 5,7 besitzt und sich bei 180° C. noch unter ihrem Schmelzpunkte verflüchtigt. Es macht die Flamme weissleuchtend und verbreitet einen weissen Rauch von arseniger Säure, bei deren Bildung und Reduktion Knoblauchgeruch auftritt. Seine Verbreitung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0040-4 DFG

ist eben nicht gering, theils regulinisch, als sogenannter Scherbenkobald, theils mit andern Metallen und Sulfureten als Misspickel, theils selbst an Schwefel gebunden als Operment und Realgar in der natürlichen Familie der Schwefel nach Mohs, theils endlich an Sauerstoff gebunden frei und mit Basen, welche letztere Verbindungen zu den heftigsten Giften des Mineralreichs zählen. Sein Symbol ist As, sein Aequivalent 470 oder 37,6.

Das Antimon gleichfalls schon lange gekannt wurde, regulinisch erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius, Valentinus dargestellt. Es bildet einen silberweissen, sehr spröden, blättrig-krystallinischen Regulus, besitzt das spezifische Gewicht 6,8, beginnt bei 425° C. zu schmelzen, und in der Weissgluth zu destilliren. Es findet sich sowohl frei, als mit Metallen legirt, als Sulfuret und selbst in oxydirtem Zustande, im Ganzen nicht selten. Sein Symbol ist Sb (Stibium): den Namen Antimon sucht eine Anekdote durch den Umstand zu erklären, dass die Entdeckung dieses Metalls und seine chemische Verarbeitung, zu-Folge des sonderbaren Experimentes eines mittelalterlichen Priors den Tod von einem Dutzend seiner geistlichen Obhut anvertrauter Mönche veranlasst habe, nachdem es doch kurz vorher von Schweinen ganz trefflich vertragen worden war; daher soll nun von anti monachum, gegen den Mönch, der sonderbare Name stammen. Sein Aequivalent ist 806,45 oder 64,6.

Das Titan ist ein kupferrothes, sprödes, höchst strengflüssiges in stark glänzenden Krystallen erscheinendes Metall von dem spezifischen Gewichte 5,3, höchst seltener Verbreitung; im oxydirten Zustande von Gregory 1797 im Menakan oder titansaurem Eisenoxydul und 1794 von Klaproth im Rutil (Titansäure) entdeckt. Sein Symbol ist Ti, sein Aequivalent 303,66 oder 24,3.

Das Tantal oder Columbium (mythologische Nomenclatur nach Tantalus, der andere Name nach dem amerikanischen Bezirke Columbia) ist 1801 von Hatchett und das Jahr darauf von Eggeberg in dem neu aufgefundenen Tantalit und Yttrotantalit, (Verbindungen der Tantalsäure mit Eisen- und Manganoxydul, Yttererde und Uranoxyd) entdeckt und als schwarzes, unschmelzbares Metallpulver dargestellt worden; besitzt in der Tantalsäure ein seltenes Vorkommen. Sein Symbol ist Ta, sein Aequivalent 1153,72 oder 92,4.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0041-0 DFG

Niobium und Pelopium sind von Rose neuerlichst als Oxyde sauren Charakters in dem Tantalit von Bodenmais in Baiern entdeckt und durch fractionirte Fällung geschieden worden. Die Niob- und Pelopsäure sind in ihren Eigenschaften charakteristisch von der reinen Tantalsäure geschieden. Die Nomenclatur hielt sich streng an die mythologische Familie des Tantalus, indem die beiden Metalle nach Niobe, der Tochter und Pelops, dem Sohne des Tantalus benannt wurden.

Wolfram ist zuerst von den Brüdern D'Elhuyart metallisch aus der von Scheele 1784 in dem Tungsteine oder Wolfram (Wolframsaure Kalkerde) entdeckten Wolframsäure als ein eisengrauer, spröder, sehr harter Regulus von dem spez. Gewichte 17,6 und höchster Strengflüssigkeit dargestellt worden. Das Vorkommen der Wolframsäure repräsentirt seine ganze seltene Verbreitung. Sein Symbol ist Wo, sein Aequivalent 1183 oder 94,8.

Die dritte und letzte Gruppe der amphoteren Schwermetalle von *αμφοτερος*, beiderseitig begreift jene Metalle, welche mit Sauerstoff sowohl basische, als saure Oxyde bilden. Es sind folgende sechs: 1. Zinn; 2. Molybdän; 3. Vanadin; 4. Chrom; 5. Mangan und 6. Eisen.

Das Zinn (dessen Name vielleicht seinem Klange zufolge eine Onomatopoie darstellt) war als Kassiteros auf den alten Kassiterideninseln den Griechen und Römern schon bekannt. Noch heute sind England und Ostindien (neben Schlackenwald) die bedeutendsten Fundorte. Es ist ein weisses, sehr weiches, sehr geschmeidiges, schon bei 228° C. schmelzendes, hingegen sehr schwer flüchtiges Metall, das einen ecklen sehr haftenden Geruch und Geschmack, ein spezifisches Gewicht von 7,3 besitzt, und beim Biegen ein eigenthümliches Knirschen, das sogenannte Zinngeschrei hören lässt. Es findet sich nie gediegen, als Oxyd im Zinnsteine (ostindisches Holzzinn, pyramidales Zinnerz,) seltener als Sulfuret im Zinnkies. Sein Symbol ist Sn, sein Aequivalent 735,3 oder 58,9.

Das Molybdän ist aus einem bis 1778 auf Scheele mit dem Graphit verwechselten Minerale (Wadgraphit) von Hjelm zuerst als weisser, spröder, stark glänzender Regulus dargestellt worden. Sein spez. Gewicht ist 8,6, es ist schwer schmelzbar, von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0042-6 DFG

höchst seltenem Vorkommen, nie gediegen, sondern theils an Sauerstoff gebunden: im Gelbbleierz (Molybdänsauren Bleioxyde theils als Sulfuret im Molybdänglanz vertreten. Sein Name μολυβδαινα bedeutet im Griechischen den Graphit, mit dem es so lange verwechselt wurde. Sein Symbol ist Mo, sein Aequivalent 598,52 oder 97,9.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström als Bestandtheil eines schwedischen Stabeisens entdeckt. Wöhler wies dessen Identität mit dem schon längst wieder aufgegebenen Erythronium nach (ερυθρος, roth), das 1801 Del Rio im Rothbleierze vom Ximapan (Vanadinsaures Bleioxyd) aufgefunden hatte. Berzelius untersuchte es näher, und nannte es dem ältesten scandinavischen Gotte, Vanadis zu Ehren: Vanadium. Es stellt einen spröden, weissen, höch strengflüssigen Regulus dar, kömmt in der Natur nie frei, meist oxydirt und überhaupt höchst selten vor. Sein Symbol ist Va, sein Aequivalent 855,84 oder 68,6.

Das Chrom, von χρωμα, Farbe wegen der schönen Färbung seiner Verbindungen benannt) bildet ein weissgraues, sehr spröd-hartes, zwischen 5 und 6 spezifisch schweres Metallpulver, das im Essenfeuer kaum in Fluss geräth. Es ist 1797 von Vaucquelin im sibirischen Rothbleierz (chromsauren Bleioxyde) entdeckt worden. Es kömmt nur im oxydirten Zustande, und zwar nicht eben selten als Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul) und als Bestandtheil das Serpentins vor. Sein höchstes Oxyd, die Chromsäure, ist eines der gewaltigsten Oxydationsmittel, namentlich für organische Substanzen. Sein Symbol ist Cr, sein Aequivalent 328 oder 26,3.

Das Mangan, dessen Hyperoxyd Scheele im Braunstein zuerst erkannte, wurde von Gahn als ein grauweisses, wenig glänzendes, strengflüssiges, sprödes mehr als stahlhartes, 8 spezifisch schweres Metall erhalten. Theils weil die ältern Chemiker den Braunstein Magnesia nigra nannten, theils weil er noch jetzt in den Glashütten, wo er zur Entfärbung der Glasmasse angewandt wird, Glasmachermagnesia heisst, blieb ihm der Name Mangan. Es ist höchst verbreitet aber nie gediegen, fast immer oxydirt, ein treuer Gefährte des Eisens, das es auch auf seinen Wanderungen im organischen Reiche fast überallhin begleitet. Sein Symbol ist Mn, sein Aequivalent 345,9 oder 27,7.

Das Eisen (Mars, ferrum, σιδηρον, iron) ist ein sehr zähes hämmer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0043-2 DFG

bares graues Metall von dem spezifischen Gewichte 7,8, in der Glühhitze schweissbar, (attractorisch) magnetisch; in reinem Zustande höchst strengflüssig, sein Vorkommen ist ziemlich häufig aber höchst selten regulinisch als Gediegeneisen und Meteoreisen, meistens als Oxyd und Sulfuret. Wie schon bemerkt wurde, behauptet es unter den Metallen im organischen Reiche die höchste Wichtigkeit. Das Eisen zeigt einen Zustand höchster Kohlenstoffarmuth als sehr weiches, höchst strengflüssiges Schmiedeeisen; einen Zustand höchsten Kohlenstoffreichthums als sehr sprödes leichtflüssiges Gusseisen, und endlich einen Zustand mittleren Carbongehaltes als Stahl; dieser lässt sich aus beiden früheren Eisensorten darstellen; aus Schmiedeeisen durch Puddeln, Gärben, Glühen in einer Kohlenschicht und aus Gusseisen durch den Frischprozess, partielle Entkohlung durch Gebläseluft: Gussstahl; weiches Eisen wird durch Glühen im Ferrocyankaliumpulver sehr rasch und vollständig in Stahl verwandelt, chalybdifizirt. Uebrigens scheinen kleine regulinische Beimengungen anderer Elemente auf Güte und Eigenschaften des Stahles viel Einfluss zu haben, so Vanadin, Silicium, Mangan, die ihn besser, Phosphor, Kupfer, die ihn faul und rothbrüchtig machen sollen. Das Symbol des Eisens ist Fe, sein Aequivalent ist 358 oder 28.

Hiezu würden noch folgende vier problematische Elemente zu zählen sein:

1. Das Donarium Dn., nach dem germanischen Gotte Donar, dem nordischen Thor benannt, soll sich nach Bergemann als Silicat seines orangegelben Oxydes in dem norischen Breviger Minerale Orangit vorfinden, er selbst aber und mit ihm gleichzeitig Damour und Berlin halten nunmehr diese problematische Donarerde für unreine Thorerde und den Orangit für wasserärmeren Thorit.

2. Das Ilmenium zur Tantalgruppe gehörig, wurde von Hermann im Ittroilmenit gefunden, in dem es die Tantalsäure des Ittrotantalits ersetzt. Glüht man Ilmenchlorammonium (die dem Platinsalmiak analoge Verbindung) in einer Ammoniakathmosphäre, so bleiben schwarze poröse Massen zurück, die das Wasser nicht zersetzen, von Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen werden, beim Erhitzen an der Luft aber zu einem sauren Oxyde, der Ilmensäure verbrennen. Der Name rührt von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0044-7 DFG

dem Ilmen-See- und Gebirge bei Miask in Sibirien, der Fundstätte her. Symbol: Il.

3. Donium von Aberdonia, dem lateinischen Namen der schottischen Stadt Aberdeen, als dem Fundorte des Davidsonit's benannt, in welchem es nach Richardson enthalten sein sollte. Aber schon Breithaupt Plattner und Lampadius erklärten den Davidsonit für Beryll und Smith wies mit der grössten Bestimmtheit nach, dass das Richardson'sche Donoxyd eine mit Eisenoxyd verunreinigte Thonerde sei.

4. Aridium von Ares, dem griechischen Namen von Mars (ferrum oder Eisen) mit dem es in seinen Eigenschaften grosse und fast durchgängige Uebereinstimmung zeigt und nur durch den einzigen (?!) Umstand von ersterem unterschieden wäre, sich als durch Ammoniak gefälltes weissgraues Oxydul an der Luft sogleich lichtbraun zu färben, ohne das Farbenspiel des Eisenoxyduls durchzumachen. Ullgren arrogirt es als neues Metall, konnte es aber bisher aus dem Jemptländer Stabeisen und Chromeisenstein von Röras in Norwegen nur als Oxyd erhalten. Sein Symbol: Ar.

Von allen vieren dieser problematischen, vielleicht theilweise nicht existirenden Körpern sind die Aequivalente unbestimmt.

Schon das Grundprincip der hier entwickelten Eintheilung der Elemente, der oberste Eintheilungsgrund, lässt sich nicht mit voller wissenschaftlicher Schärfe behaupten. Die Natur, in unendlichen Nüancen den Uebergang und die Verschmelzung grellster Widersprüche und feindlichster Gegensätze vermittelnd, bietet nur eine stetige Reihe ab- und anschwellender Formen, steigender und fallender Erscheinungen, ohne je der schroffen Trennung eines künstlichen rubrizirenden Systems Stich zu halten. So lässt sich denn auch hier die genaue scharfe und konstante Gränze zwischen Metallen und Ametallen nicht festhalten. Da die Ametalle in einem negativen Begriffe erscheinen, so müsste die Demarkation durch die Merkmahle des positiven Begriffs der Metallicität gelingen: versucht man aber den geläufigen Begriff der Metallicität casuistisch zu prüfen, so entschlüpft eines seiner Merkmahle nach dem andern. Die Metalle sind undurchsichtig; nun gibt es aber unter den entschiedensten Nichtmetallen Elemente, welche, wie der Graphit und die amorphe Kohle, das Bor und Silicium zu den allerundurchsichtigsten Substanzen zählen, während man andrerseits Silber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0045-3 DFG

so dünn zu schlagen vermag, dass es gelbroth, Gold, smaragdgrün und Kupfer violblau durchscheinend wird, drei Metalle, die zu den entschiedensten Repräsentanten ihrer Gruppe gehören. — Die Metalle sind treffliche Wärmeleiter. Allein die neuere Forschung hat gezeigt, dass dies nicht von ihrer chemischen Stofflichkeit, sondern einzig und allein von ihrem physikalischen Molekulargefüge abhängt. So sind Metalle, die man in pulverförmigem Zustande darstellt, wie das Alumium, der Platinamohr, sehr schlechte Wärmeleiter, obwohl gerade das letztere Metall nach seiner malleablen oder ductilen Verarbeitung in Platten und Drähten zu den souverainsten Wärmeleitern zählt; die Ursache der Wärmeleitungsfähigkeit kann daher keine an das chemische Atom gebundene sein, und ist selbe daher nicht berechtigt, einen Eintheilungsgrund im chemischen Systeme abzugeben. — Die Metalle besitzen eigenthümlichen Glanz und Färbung. Allein auch dieser Umstand ist molekulärer Natur, da man viele Metalle glanzlos darzustellen vermag, während andrerseits Elemente und Verbindungen von entschieden nicht metallischer Natur mit dem sogenannten Metallglanze geschmückt sind, der überhaupt nur der optische Ausdruck eines gewissen Lichtreflexionsvorganges und die von der chemischen Qualität der Atome unabhängige Folge einer eigenartigen Lagerung der Molecüle ist. So zeigen das Selen, der Graphit, die Flügeldecken mancher Käfer, die Fischschuppen, die Iris mancher Thieraugen, das Fasergewebe thierischer Sehnen, die Krystalle des Murexids, des Herapath'schen Chininsalzes und mancherlei chemisch reine Pflanzenpigmente die schönsten Metallfarben und den entschiedensten Metallglanz. — Die Metalle sind ausgezeichnete Leiter des elektrischen Stroms, der sich in ihnen mit geringen Widerständen bewegt, daher keine Isolatoren, nicht idioelektrisch nach dem Reiben, hingegen bei gegenseitigem Contacte in flüssigen Leitern gewaltige Elektromotoren: Errreger des Volta'schen oder galvanischen Stroms. Allein pulverförmig dargestellte Metalle bleiben in dieser Leitungsfähigkeit ebenso zurück, wie für Wärme; der cohärenten Drath- und Plattenform gebührt auch hier wiederum die Steigerung dieses Vermögens. Anderseits entwerthet diesen Eintheilungsgrund die allotropische Terne des Kohlenstoffelements, das sicherlich nicht metallischer Natur im Demant idioelektrischer Isolator, im Graphit souverainer Leiter des galvanischen Stroms, in der amorphen Kohle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0046-9 DFG

endlich ein trefflicher Elektromotor wird, ohne ausser molekulären Differenzen irgend eine chemische Qualitätsänderung erfahren zu haben. Es trifft also auch dieses Merkmal der Fluch einer ausserchemischen Ursächlichkeit. — Die Metalle sind harte und dichte Elemente, sie widerstehen mechanischen Einwirkungen mit grosser Kraft und besitzen ein hohes spezifisches Gewicht. Dieser einst sehr beliebte Unterscheidungsgrund ist längst völlig diskreditirt, seit man die nicht metallische Natur des härtesten Körpers, des Demants erkannt, und die Metalle der Alkalien entdekt hat, in denen obwohl sie weich wie Butter und nicht viel schwerer, als Kork sind, obwohl sie wie Wachs schmelzen und auf Wasser schwimmen, trotz alledem die chemische Qualität des Metalls am prägnantesten und schlagendsten hervortritt. Da ferner Spröde und Dehnbarkeit, leichte und schwere Oxydirbarkeit, Magnetismus (Eisen, Nikel, Kobalt, Mangan: axiale Stellung) und Diamagnetismus (fast alle übrigen Metalle mit äquatorialer Stellung zwischen den Polen des Elektromagneten) nur sehr relative theils den Metallen, theils den Nichtmetallen gebührende Eigenschaften darstellen; — so ist die Wissenschaft zu dem Schlusse gelangt: dass bei der Ordnung der chemischen Grundstoffe jeder Versuch eines künstlichen Systems ebenso scheitern müsse, wie er im Thier- und Pflanzenreiche gescheitert ist und dass ein solcher höhstens ein Erforderniss des forschenden und arbeitenden Menschengeistes, nicht aber der Ausdruck der Natur sein könne.

Der Vorgang der Elektrolyse, dem Davy die folgenschwere Entdeckung der Alkalimetalle verdankte, führte Berzelius nicht so sehr zu einer Eintheilung, als vielmehr zu einer neuen Anordnung der chemischen Grundstoffe: zur elektrochemischen Reihe.

1. Sauerstoff	11. Chrom	21. Titan
2. Schwefel	12. Vanadium	22. Silicium
3. Selen	13. Molybdän	23. Wasserstoff
4. Stickstoff	14. Wolfram	24. Gold
5. Fluor	15. Bor	25. Osmium
6. Chlor	16. Kohlenstoff	26. Iridium
7. Brom	17. Antimon	27. Platin
8. Jod	18. Tellur	28. Rhodium
9. Phosphor	19. Tantal	29. Palladium
10. Arsen	20. Niobium	30. Quecksilber.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0047-5 DFG

31. Silber	41. Mangan	51. Erbium
32. Kupfer	42. Uran	52. Beryllium
33. Wismuth	43. Didym	53. Magnesium
34. Zinn	44. Cerium	54. Calcium
35. Blei	45. Lanthan	55. Strontium
36. Kadmium	46. Thorium	56. Baryum
37. Kobalt	47. Zirkonium	57. Lithium
38. Nikel	48. Aluminium	58. Natrium
39. Eisen	49. Yttrium	59. Kalium.
40. Zink.	50. Terbium.	

In dieser Reihe stellt Sauerstoff den negativen Pol und Kalium den positiven Pol dar. Die Electrolyse ist die Zersetzung einer chemischen Verbindung durch Elektricität. Die Elektricitätsmenge, die hinreicht, um ein Aequivalent Wasserstoff in der Wasserzersetzungszelle frei zu machen, reicht auch hin, von allen übrigen Elementen, deren Verbindungen überhaupt zerlegt werden können, gerade ein Aequivalent auszuscheiden, d. h. mit andern Worten: die Mengen mehrerer durch Elektrolyse aus Verbindungen abgeschiedenen Elemente verhalten sich gerade proportional mit den Aequivalentzahlen. Jede chemische Verbindung kann in der Theorie Elektrolyt genannt werden, weil, die Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom vorausgesetzt, ein hinreichend starker elektrischer Strom jede chemische Verbindung zerlegen würde; die Bestandtheile des Elektrolyten heissen Jonen. Denkt man sich formell den völlig geschlossenen elektrischen Strom vom positiven Pole der Erregungsbatterie ausgehend und mittelst des Leitungsdrahts durch den eingeschalteten Elektrolyten zum negativen Pole seiner Erregungsbatterie zurückkehrend (Hinweg und Rückweg, Anode und Kathode) so wird der an der Anode auftretende Bestandtheil Anion und der an der Kathode auftretende Kathion genannt. Unterwirft man nun, was immer für ein Oxyd, dessen allgemeine Formel RO ist, worin O den Sauerstoff und R jedes andere beliebige Element bedeutet, der elektrolytischen Aktion, so erscheint der Sauerstoff unter allen Umständen am positiven Pol. Elektrolysirt man andrerseits welche immer Kaliumverbindung, deren allgemeine Formel KR ist, wobei K das Kalium und R jedes andere beliebige Element bedeuten kann, so tritt das Kalium unter allen Umständen am negativen Pole auf. Da nun die Physik den Satz ausspricht, dass sich die entgegengesetzten Elektricitäten anziehn und die gleichnamigen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0048-1 DFG

abstossen, so muss man in der Sprache des Elektricisten den Sauerstoff höchst negativ, negativen Pol, das Kalium höchst positiv, positiven Pol benennen. Alle übrigen Elemente-zeigen kein solch' absolutes Verhalten, sondern treten in relativer Weise je nach dem Charakter ihres Begleiters bald als Anion bald als Kathion auf. Je weiter zwei Elemente in obenentworfener Tabelle von einander entfernt sind, um so polarer ist ihr Gegensatz, um so schärfer im Allgemeinen ihre Affinität.

So richtig nun auch diese Anordnung der Elemente für die Affinitätsgrösse in der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Elektrolyse ist, so wenig günstige Seiten bietet sie für das organische Studium der Chemie und die folgerichtige Entwicklung der Verbindungen. Das Schwankende der Affinitätsgrösse überhaupt, ihre noch später zu erläuternde Abhängigkeit von den manigfaltigsten ausser ihr liegenden Umständen rechtfertigt die scheinbare Willkühr nicht, mit der die elektrochemische Reihe allem Anscheine nach zusammengehörige Elemente zerreisst und im Systeme weit von einander stellt. —

Um diese fühlbaren Mängel in etwas zu versöhnen, ist von den neueren Chemikern eine *natürliche* Ab- und nicht Eintheilung der Elemente, eine Rangirung in eilf natürliche Sippen versucht worden, von denen die je letzten und ersten Glieder gleichsam natürliche Uebergänge darstellen, wobei die früher für Metalle gehaltenen Arsen und Antimon entschieden zu metalloidischen Gruppen hinübersiedelten, während der Wasserstoff gleichsam an der Markscheide der Metalle als gasförmiges Metall zu stehen kommt. Diese Sippen sind folgende:

1. Sippe der Amphigene. Sie bilden in den eigentlichen Salzen, den quaternären Verbindungen zu drei Bestandtheilen das amphotere Element; ihre Quaterne umfasst den Sauerstoff, den Schwefel, das Selen und das Tellur.

2. Die Sippe der Halogene. Ihre binären Verbindungen mit Metallen, (Elementen vom Kaliumpol) bilden die zweite Abtheilung der Salze im weitern Sinne des Worts, die Haloide, Chlor, Brom, Jod, Fluor bilden ihre Quaterne.

3. Die Sippe der Amphoteren. Sie bilden sämmtlich mit drei und fünf Atomen Sauerstoff zwei Säurereihen, von deren die erstere die giftigere ist; mit drei Atomen Wasserstoff aber basische oder subbasische Gase von sehr giftiger Beschaffenheit;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0049-9 DFG

Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon bilden ihre Quaterne.

4. Die Sippe der Diametalle, den Uebergang zu den Metallen gleichsam bildend. Ihre Quaterne begreift Kohlenstoff, Bor, Kiesel und Wasserstoff.

5. Die Sippe der Polyxene, von dem gleichnamigen Vorkommen ihrer Metalle im Seifengebirge, Vielgast benannt. Sie umfasst Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium und Gold.

6. Zinnsippe umfassend Zinn, Titan Tantal, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob, Pelop, Ilmen, Uran und Arid, die auch vorwaltend als Sippe der Säurenmetalle betrachtet werden kann, da ihre Elemente die Radikale sogenanter Metallsäuren bilden.

7. Die Kupfersippe mit Kadmium, Kupfer, Wismuth, Quecksilber und Silber.

8. Die Eisensippe, Sippe der Magnete mit Zink, Mangan, Eisen, Nikel, Kobalt, Chrom.

9. Die Erdsippe mit Aluminium, Beryllium, Yttrium, Erbium, Terbium, Zirkonium, Thorium, Norium, Donarium, Cerium, Lanthanium, Didymium.

10. Sippe der alkalischen Erden mit Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium als Quaterne.

11. Sippe der Alkalien mit Kalium, Natrium, und Lithium (wenn nicht das hypothetische zusammengesetzte Ammonium die Quaterne ergänzt).

Was das Verhalten der Metallsippen zu Wasser betrifft so vermag die fünfte sechste und siebente Sippe mit Ausnahme etwa des Aridiums und Kadmiums das Wasser auf keine Weise zu zersetzen. Die achte Sippe zersetzt in glühendem Zustande den Wasserdampf und bei prädisponirender Gegenwart einer Säure auch das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Die neunte Sippe zersetzt siedendes, die zehnte laues und die eilfte selbst eiskaltes Wasser. Die Affinität zum Oxygen des Wassers ist daher gegen den Kaliumpol zu in fortwährendem Steigen begriffen. Von Salpetersäure werden mit Ausnahme der fünften Gruppe alle Metalle in der Weise oxydirt, dass Stickoxyd (NO_2) entweicht, das in sauerstoffhaltiger Luft die braunrothen Dämpfe der salpetrigen Säure (NO_3) bildet. Nur das Palladium macht durch seine Oxydirbarkeit von der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0050-0 DFG

durch Salpetersäure unangreifbaren fünften Sippe eine Ausnahme es macht aber auch eine solche von den oxydirbaren Metallen durch die Art seiner Oxydation, da es das einzige Metall ist, welches die Salpetersäure sogleich unter Abscheidung von salpetriger Säure zersetzt. Die übrigen Metalle der fünften Sippe sind theils in kaltem theils in kochendem Königswasser als Chloride löslich, theils können sie nur durch Schmelzen mit salpetersauren und doppelt schwefelsauren Kali, also nicht auf nassem, sondern auf sogenannten trocknen Wege oxydirt werden. Unter den durch Salpetersäure oxydirbaren Metallen löst sich beim Zinne (und Antimon) das neugebildete weisse Oxyd in der überschüssigen Säure nicht auf. Die eilfte, zehnte, neunte, achte Sippe sammt dem Kadmium der siebenten Gruppe eignen sich unter Abscheidung freien Wasserstoffes das Chlor der zersetzten Salzsäure an.

Eine endliche vierte und zwar künstliche Gruppirung der Elemente enthält selbstredend die beigefügte analytische Tabelle zur Ermittlung der Basen.

Ein Körper nun, welcher *nicht allen* von der Wissenschaft bisher gekannten Zerlegungsmitteln trotzt, sondern sich unter ihrem Einflusse in zwei oder mehrere Elemente trennt, wird eine chemische Verbindung genannt, vorausgesetzt, dass er bei der vorausgegangenen mechanischen und optischen Prüfung sich als homogenes Ganzes erwiesen hat und aus gleichartigen Molecülen besteht. Der Granit z. B. hat nicht das Recht, eine chemische Verbindung zu heissen weil die mechanische Vorprobe des Schlämmens und die optische Prüfung mittelst der Lupe in ihm drei heterogene Gemengtheile nachweist: den Glimmer, den Quarz und den Feldspath. Letzterer aber z. B. lässt, wenn er gleich zum verstäubenden Pulver verschlämmt ist weder durch unterbrochene Schichtung seiner Suspensionen noch, auf dem Objectivglase des Mikroskops irgend welche Ungleichartigkeit in seinen Molecülen erkennen; nichtsdestoweniger weist die Chemie das homogene Molekül des Feldspaths als zusammengesetzt aus differenten Atomen, aus Kieselsäure, Thonerde und einem Alkali, und somit trotz oder eben wegen seiner Ungemengtheit als chemische Verbindung nach. Kann man auch wegen der physisch postulirten Undurchdringlichkeit der Materie sich das Einswerden zweier Elemente in der chemischen Verbindung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0051-6 DFG

nicht wohl anders, als eine Juxtaposition derselben denken, so muss doch eben diese Juxtaposition sich in den unnahbaren und unsichtbaren kleinsten Raum geflüchtet haben, weil die nothwendige Folge derselben: die Ungleichartigkeit der juxtaponirten Massen jedem unserer Sinne mit allen Schärfungsmitteln derselben entgeht. Es wäre dann die chemische Verbindung trotz ihrem augenfälligen Unterschiede vom Gemenge doch eigentlich nichts Anderes, als ein von den Gesetzen der Zahl beherschtes viel tausendmahl feineres mikrothetisches Gemenge. Die numerische Gesetzmässigkeit der chemischen Verbindung als ihr bezeichnendes Merkmahl anzunehmen, ist desshalb nicht völlig statthaft, weil auch viele Gemenge eine gewisse Gesetzmässigkeit nicht verkennen lassen, namentlich da, wo sie Diffusionsvorgängen ihre Entstehung verdanken. Während wir also die Mengung in dem formellen Schema der Addition oder Summe a+b symbolisiren, acceptiren wir zum Unterschiede für den Akt der Affinität oder die chemische Verbindung das Schema der Multiplication oder des Produktes durch Nebenschreiben oder Interpunktiren: ab oder a. b.

Es handelt sich nunmehr um die Entwicklung der Formen und Gesetze der chemischen Verbindung.

Man hat die chemischen Verbindungen in binäre, ternäre, quaternäre, quinäre, senäre unterschieden und Beispiele dafür im Ammoniak, der Essigsäure, der Harnsäure, dem Caseïn und dem Eiweiss gegeben, in welch letzterem die sechs vorwaltend organischen Elemente C, N, H, O, S und P, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor verbunden sind, ja man hat sogar die binären dem Mineralreiche, die ternären dem Pflanzenreiche, die quaternären und höheren dem Thierreiche zugewiesen. Allein die neuere Forschung hat aus dem aufgespeicherten Schatze von Thatsachen so viel wiedersprechende Beweise gegen diese Ansicht ausgezogen, dass sie auch dann ganz verlassen werden muss wenn, wie es leider noch immer der Fall ist, auch keine der neueren Ansichten zur unumstösslichen Wahrheit geworden wäre. Die beiden neueren Ansichten nun, deren Streit noch fortdauert, sind die Radikalien- und Substitutionstheorie. Die Radikalientheorie hat ihre Stärke in der anorganischen oder sogenannten Mineralchemie und sucht die organisch-chemischen Erscheinungen in die Sprache der ersteren zu übersetzen, die Substitutionstheorie hat ihre Stärke in den Entdeckungen der organischen Chemie jüngster Zeit und ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0052-2 DFG

eben daran zu beweisen, dass ihre Sprache und Anschauungsweise auch mit den Phänomenen der weit älteren Mineralchemie völlig vereinbar sei. Die Radikalientheorie ist ein Binarismus, der von der Polarität des Sauerstoffs und Kaliums ausgeht und in K O die formelle Erschöpfung aller Verbindungsgesetze schematisirt. Sie ist nicht im Stande, von der Affinitätsgrösse, der polaren Qualität der Elemente abzusehen und setzt die reale Stofflichkeit wesentlich über Formverhältnisse. Die Substitutionstheorie schafft einfache Typen, gleichsam hohle formalistische Gerüste, die sie in buntester Weise mit den verschiedenartigsten Elementen fast, ohne Rücksicht auf Polarität und Qualität füllt und aufbaut. Sie setzt die Form über die Realität des Inhalts und trotz dieses baroken Formalismus lässt es sich nicht läugnen, dass die Theorie der Typen, oder die Metalepsie in den neuesten Entdeckungen grosse Triumphe gefeiert hat. So viel verheissend aber auch ihre Zukunft sein möge, so besitzt für die unmittelbare Gegenwart ihre Gegnerinn die Legitimität und allgemeine Gebräuchlichkeit, Vielleicht, dass Radikal und Type zugleich sich an der Gesetzgebung der Affinität betheiligen und ein metaleptischen Binarismus das künftige Princip der chemischen Verbindungen sein wird.

Wenn sich ein *Element* nur mit einem andern vereinigt, so heisst dies binäre Verbindung, so ist Ammoniak NH_3 die binäre Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoffe. Die binären Verbindungen, die einfachsten der ganzen Chemie können sich nach der Radikalientheorie nicht mit Elementen, sondern nur wieder mit binären Verbindungen vereinigen zu quaternären Verbindungen. Solche quaternäre Verbindungen, in denen ein Element beiden binären Componenten gemeinschaftlich ist, also: quaternäre Verbindungeu zu drei Bestandtheilen heissen Salze im engern streng wissenschaftlichen Sinne oder Amphidsalze; das schwefelsaure Kali SO_3. KO ist eine quaternäre Verbindung, bestehend aus den zwei binären, der Schwefelsäure SO_3 und dem Kali, KO, enthält aber nur die drei Bestandtheile: Kalium, Schwefel und Oxygen, da das letztere der Schwefelsäure und dem Kali gemeinschaftlich ist.

Nach eben diesem letzteren wird das Salz benannt, das schwefelsaure Kali ist also ein Oxysalz. Das Schlippe'sche Salz Sb S_5. Na S besteht aus Goldschwefel Sb S_5, Antimonsulfid und Schwefelnatrium, Na S; es ist somit ein Sulfosalz. Die gelbe Fällung, die Platinchlorid in Digestivsalzlösungen hervorruft, das Platinchlorkalium;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0053-7 DFG

$Pt\,Cl_2$. K Cl besteht aus Platinchlorid $Pt\,Cl_2$ und Kaliumchlorid K Cl, und ist somit ein wahres Chlorosalz etc. Die elektronegative Componente eines wahren Amphidsalzes bildet im streng wissenschaftlichen Sinne die Säure, so ist im schwefelsauren Kali die Schwefelsäure die Oxysäure, im Schlipp'schen Salze der Goldschwefel die Sulfosäure und im Platinchlorkalium das Platinchlorid die wahre Chlorosäure. Alle früheren und sonstigen Merkmahle des Begriffes Säure sind völlig durch die Fortschritte der Wissenschaft entwerthet. Der saure Geschmack kann wirklichen Säuren abgehen, wie der süsslichen Borsäure, dem geschmacklosen Goldschwefel und der unlöslichen Kieselerde. Andrerseits kann er sauren Salzen zukommen. Pigmentreactionen wie das Röthen von Lakmus und Veilchenpigment und das Gilben der gebräunten Curcuma sind eben so wenig stichhältig, da viele saure Salze sie gleichfalls biethen, die unlöslichen Säuren sie entbehren und die Borsäure, die namentlich in höherer Temperatur zu den stärksten Säuren zählt, ähnlich einem Alkali Curcuma bräunt und den Veilchensirup grünt.

Die elektropositive Komponente eines Amphidsalzes heisst Base, so ist im schwefelsauren Kali das Kali die Oxybase, im Schlipp'schen Salze das Schwefelnatrium die Sulfobase und im Platinchlorkalium das Chlorkalium die Chlorobase. Auch hier sind alle älteren Angaben und Merkmahle längst entwerthet, denn der laugenhafte Geschmack, die ätzende Wirkung, und die Pigmentreaktionen (Bräunen des gelben Curcumas, Restituiren des gerötheten Lakmus in Blau und Grünen des Veilchenblaus) kommen nur den stärksten, in Wasser löslichen, aber durchaus nicht allen entschiedenen Basen zu, ja theilweise bilden sie selbst Eigenschaften der Säuren, so wie denn überhaupt Basicität und Acidität mit Ausnahme der letzten Endglieder und Pole jeder Reihe für die neuere Wissenschaft zu relativen Begriffen geworden sind. Man hat Verbindungen dargestellt, in welchen die Thonerde und das Bleioxyd zwei der Schwefelsäure gegenüber ganz entschiedene Basen, gegen das Kali sich als Säuren verhalten, Verbindungen, in welchen die arsenige Säure dem Kalk, Kupferoxyde, Kali gegenüber eine ausgesprochene Säure für die organische Weinsäure eine vollkommene Base abgibt.

Verbindungen, welche sich gegen die stärkeren bekannten Säuren nicht als Basen und gegen die stärkern bekannten Basen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0054-3 DFG

nicht als Säuren verhalten, nennt man indifferente Verbindungen. Obwohl man sagt, dass im Amphidsalze die Säure von der Base ganz oder theilweise neutralisirt sei, so hat man doch Verbindungen zweier Amphidsalze kennen gelernt, und namentlich sind die Specialformeln der Mineralogie reich an solchen Beispielen, wie im Alaune, in welchem die schwefelsaure Thonerde als elektronegative Halsäure sich mit dem schwefelsauren Kali als elektropositiver Halbase nach inviolablen Zahlengesetzen zu einer oktaëdrisch kristallisirenden chemischen Verbindung vereinigt. Da in der chemischen Verbindung die Bestandtheile in gegenseitiger Spannung, chemischer Tension, durch eine gewisse messbare Affinitätsgrösse zusammengehalten werden müssen, weil sie sonst unter Zersetzung auseinander fielen, so kann man nach dem vorhergehenden Beispiele des Alauns trotz der erfolgten Neutralisation von Säure und Base, die Amphidsalze nicht mehr für völlig indifferent, d. h. für affinitätslos erklären. Wirklich indifferente Körper im strikt logischen Sinne dürfte es überhaupt in der chemischen Welt der Erscheinungen nicht geben und wo man sie bisher für bewiesen hielt, haben plötzlich spätere Forschungen die in solchen Körpern schlummernde Affinität gezeigt, die nur besonderer Umstände harrt, um geweckt zu werden, und in überraschender Weise hervorzutreten. Wollte man aber auch hier die Indifferenz mit dem Curcuma- oder Lakmuspapiere bestimmen, so würde man sich in die schreiendsten Widersprüche verwickeln, da die freie Kieselerde, eine wahre und namentlich in hoher Temperatur sehr kräftige Säure neben dem Zucker zu den indifferentesten Verbindungen gezählt werden müsste. Einen gleichen Irrthum hat man früher bei der Bestimmung der Neutralität der Salze begangen, indem man dem Reagenzpapiere eine Entscheidung überliess, die ihm nicht zukommen konnte. Viele der ältern sauren und basischen Salze hat die heutige Wissenschaft als neutrale erklärt. Ein saures Salz im wissenschaftlichen Sinne kann heutzutage alkalisch reagiren, weil das Princip der Neutralität in den unveränderlichen Zahlengesetzen der chemischen Verbindung, nicht aber in den Eigenschaften mancher Pflanzenfarben begründet sein muss.

Neutrale Salze sind solche, welche auf ein Sauerstoffatom der Base ein Atom Säure enthalten, SO_3 KO, NO_5 Na O, Si O_3 Ca O, 3 (SO_3). Fe_2 O_3, 3 (NO_5). Bi_2 O_3 etc. sind in ganz glei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0055-9 DFG

cher Weise neutrale Salze, obwohl die beiden letztern gegen Lakmus sauer reagiren. 2 (CO_2). Na O ist ein saures Salz, da es nur ein Sauerstoffatom in der Base, und zwei Säureatome enthält, nichts destoweniger reagirt es schwach alkalisch. 2 (NO_5). $Bi_2 O_3$ ist ein basisches Salz, da es auf die drei Sauerstoffatome seiner Base nicht die zur Neutralität nöthigen drei, sondern nur zwei Säureatome einschliesst, nichts destoweniger vermag es noch Lakmus zu röthen.

Aus diesem Zahlengesetze der Salzneutralität lässt sich die sogenannte Sättigungscapacität der Säuren ableiten; da ein Atom Schwefelsäure im schwefelsauren Neutralsalze immer nur soviel eines Basenradikals fordert, als sich von diesem mit einem Atom Sauerstoff zu verbinden vermag (nach der Formel SO_3 RO), so steht in ihren Salzen das Aequivalent der Schwefelsäure $S+3O = 16+24 = 40$ zum Sauerstoffäquivalente $= 8$ in konstantem Verhältniss; mit andern Worten: 40 Theile Schwefelsäure verlangen zum Neutralsalze so viele Theile Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Eisen, Kupfer, Blei, Silber etc. als sich mit 8 Theilen Sauerstoff zu verbinden vermögen. Dieses Verhältniss (wegen der Veränderlichkeit der Säurenäquivalente) ein für allemahle procentuell berechnet, wird Sättigungscapacität der Säure genannt. $40:8 = 100:X$ $X = 20$. 20 ist also die Sättigungscapacität der Schwefelsäure.

Wenn man Salzsäure, die sich in Allem, wie eine wahre Säure verhält, mit der starken Base Aetznatron vermischt, so entsteht das Prototyp der Salze des gewöhnlichen Lebens, das Kochsalz; untersucht man aber dieses Salz im reinen trocknen Zustande, so sieht man, dass es nicht nach dem Typus der Amphidsalze, als quaternäre Verbindung gebaut, sondern binär aus Chlor und Natrium zusammengesetzt ist. Cl H, Salzsäure und Na O, Natron, bildeten Cl Na, Kochsalz und HO, Wasser, welches letztere bei dem Krystallisations- und Trocknungsgeschäfte davon ging. Diesen und ähnliche Körper, die bei binärer Zusammensetzung salzartigen Charakter zeigen, nannte man Haloide. Sie entstehen durch die Vereinigung eines Metalls (Elements vom Kaliumpole) mit einem einfachen oder zusammengesetzten Halogene. Die einfachen Halogene sind: Chlor, Brom, Jod und Fluor, die zusammengesetzen sind weit zahlreicher:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0056-5 DFG

Cyan, Rhodan, Nitroprussid, Amid etc. mögen als Beispiele gelten.

Um nun diese dem menschlichen, nach Consequenz strebenden Geiste störende Abweichung der Haloidsalze nach der Binaritätshypothese auszugleichen und zu versöhnen, hat Davy seine Sulfantheorie geschaffen. Vorerst muss erwähnt werden, dass die Halogene mit dem Wasserstoff binäre Verbindungen acider Natur geben, die man gemeinhin Wasserstoffsäuren nennt; das einzige Amid bildet hievon eine Ausnahme, da es mit Wasserstoff das nie saure, im Hydratzustande aber stark basische Ammoniak bildet ($NH_2 + H = NH_3$). Nennt man schematisch die Halogene oder Salzbilder Sz so ist Sz H die allgemeine Formel der sogenannten Wasserstoffsäuren, die mit Sauerstoffbasen MO die Haloide Sz M und Wasser HO bilden. Um nun die Analogie zu retten, erklärt Davy (und Liebig ist ihm auf organischem Gebiete gefolgt) alle Sauerstoffsäuren im Hydratzustande gleichfalls für Wasserstoffsäuren, indem er die Formel der Sauerstoffsäuren um das Oxygen ihres Hydratwassers vermehrt und den resultirenden neuen Körper zu den hypothetischen Halogenen rechnet. Schwefelsäurehydrat SO_3 HO ist ihm SO_4. H Sulfanwasserstoff, die neue Wasserstoffsäure des neuen Halogenradikals: Sulfan. Salpetersäurehydrat, NO_5 HO wird zum Nitranwasserstoff NO_6 H etc. So wie nun die Salzsäure Cl H bei der Haloidbildung ihren Wasserstoff einfach mit einem anderen, positiveren Metalle vertauscht, so thut dies auch die Hydrosulfansäure Davys. SO_4 H + KO geben SO_4 K, HO und die Analogie ist dadurch gerettet, dass die Amphidsalze als Haloidsalze mit zusammengesetzten Halogenen dargestellt sind. Die Sättigungscapacität der Säure würde sich nun nach der Menge substituirbaren Wasserstoffs richten. Säuren die ein Aequivalent Wasserstoff für den Austausch mit positiven Metallen disponibel haben, wären einbasische, die deren zwei besitzen, zweibasische, und die deren drei enthalten dreibasische Säuren. Bei allem Anziehenden dieser scharfsinnigen und formell ganz richtigen Hypothese vermag sie sich aus der Welt der Thatsachen nur mit dem Umstande zu rechtfertigen, dass wirklich nur die Oxysäurenhydrate acide Rolle spielen, während die völlig wasserfrei dargestellten Säuren (Anhydrite) wie das Eisöhl der Alten (Oleum vitrioli glaciale, SO_3), oder die jüngst erst durch Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes mit-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0057-0 DFG

telst Chlor krystallinisch erhaltene wasserfreie Salpetersäure sich zwar mit gleichfalls wasserfreien Basen, namentlich Ammoniakgas verbinden aber mit ihnen durchaus nicht die allgemein bekannten Salze geben. Die ganze übrige Praxis aber steht im Streite mit obiger Theorie und vielleicht der wichtigste Einwurf besteht darin, dass es trotz den mannigfaltigsten Versuchen nicht gelingen wollte, diese hypothetischen Körper auf „an" die Davy'schen Halogene, in insolirtem Zustande darzustellen, während doch Synthese und Analyse die Schwefeläure und das Kali im schwefelsauren Kali nachzuweisen und darzustellen vermag.

Man hat sich überhaupt und mit Recht gegen die Abgränzung und Gruppirung der sogenannten Wasserstoffsäuren erklärt, in soferne sie den Sauerstoffsäuren entgegengesetzt wurden. In der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorsäure bilden Schwefel, Phosphor Stickstoff und Chlor den relativ positiven gesäuerten und verbrannten, der Sauerstoff in allen hingegen den negativen, säurenden, zündenden Bestandtheil; eben desshalb werden sie Oxysäuren oder Sauerstoffsäuren genannt, eben deshalb (*οξυς* und *γενναω*) hat der Sauerstoff den Namen und Rang eines Säure erzeugenden Principes erlangt. Stellt man nun in diesem Sinne eine Gruppe von Wasserstoffsäuren auf, so müsste der ihnen allen gemeinschaftliche Wasserstoff das Säurende, Zündende und Negative in ihnen sein, dies lauft aber allen Fundamentalansichten über Affinität und Polarität und allen experimentellen Ergebnissen schnurstracks zuwider. Berücksichtigt man vielmehr die submetallische Rolle des ziemlich positiven Wasserstoffs, seine leichte und schlagende Substituirbarkeit durch alle Kaliumpolelemente, ferner die negative oxygenoide Rolle der Halogene, Fluor, Chlor, Brom und Jod und ihre ausnahmslose Substitutionsfähigkeit für Oxygen, ihre Nähe am Oxygenpole, so drängt sich die Ueberzeugung auf, dass in den genannten Säuren eben der gemeinsame Wasserstoff analog dem Schwefel und Phosphor in Schwefel- und Phosphorsäure das verbrannte gesäuerte positive Princip und Fluor, Chlor, Brom, Jod etc., als eben so viele Substitutionstypen des Sauerstoffs die zündenden, säurenden und negativen Principe darstellen. Die Salzsäure Cl H ist dann nicht eine Chlorwasserstoffsäure, sondern eine Chlorosäure H Cl, ein saueres Wasserstoffchlorid, das bei positiverem Charakter seines Radikals, bei Substitution des Wasserstoffs durch Kalium zum

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0058-6 DFG

basischen Kaliumchloride zur Chlorobase des schon früher erwähnten Chlorsalzes, des Platinchlorkaliums geworden wäre. Es dürfte somit vielleicht ungerechtfertigt sein, den theoretischen Glanzpunkt der Mineralchemie, die Gruppe der Amphidsalze dem hypothetischen Sulfan zur Sühne eines vielleicht nur imaginären Widerspruchs zu opfern, und dürfte gerathener erscheinen, diesen präjudiciellen Widerspruch dadurch zu unterdrücken, dass man in den Haloiden nur salzartige Chlorobasen (geringerer Energie) zu sehen sich gewöhnte.

Dieser binäre Typus, der im Haloidsalz einfach und im Amphidsalze doppelt auftritt und von dem Dualismus der elektrischen Anschauungsweise als unumgänglich nöthig und einzig möglich für die chemische Verbindung vorausgesetzt wird, drohte seinen eben errungenen Einfluss völlig einzubüssen, als die neuere Forschung eine grosse Anzahl procentueller Analysen von organischen Substanzen producirte. Im Cyankalium C_2 NK, in der Essigsäure C_4 H_3 O_3, im Harnstoff C_2 N_3 O_2 H_4 ist offenbar und augenscheinlich die polare dualistische Binartheorie arg verletzt. Um sie zu retten, schufen Berzelius und Liebig den Begriff zusammengesetzter Radikale.

Radikale sind nichts anderes, als Wiederholungen der Elemente in binären und höheren Typen. C_2 N, Cyan, gasiger doppelt Kohlenstickstoff spielt die Rolle der Halogene Chlor, Brom, und Jod in ganz vortrefflicher Weise, ohwohl es kein Element, sondern eine binäre Verbindung darstellt. Es verbindet sich mit Wasserstoff zur Blausäure, Hydrocyansäure, mit Sauerstoff zur Oxycyansäure, mit Kalium, Quecksilber und andern positiven Metallen zu Haloiden ganz wie Chlor. Ebenso ist in der Essigsäure C_4 H_3 das Radikal, Acetyl, Ac, welches ähnlich dem Schwefel-Phosphorelemente mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden, eine Säure, die Essigsäure darstellt. Nicht immer wie beim Cyan, sondern vielmehr höchst selten, vermag man das Radikal zu isoliren. Die Existenz der meisten Radikale ist daher noch immer eine höchsthypothetische; die Annahme eines zusammengesetzten Atomenkomplexes als Radikal wird unter der Voraussetzung seiner Nichtisolirbarkeit nur dadurch einigermassen gerechtfertigt, dass er gleichsam seinen eigenen unverrückbaren Schwerpunkt besitzt und sich mit einer ganzen Reihe von Elementen zu homologen Verbindungen vereinigt. Die Radikale zugegeben, so sind Dua-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0059-5 DFG

lismus und Binartheorie gerettet, die früher ternäre unfügsame Essigsäure ist nunmehr eine binäre regelrechte Verbindung geworden, ein saures Acetyloxyd, eine Acetylsäure. Im Acetyl sind allerdings zwei Elemente, Kohlenstoff und Wasserstoff vertreten, allein sie sind gleich den Doppelsternen der Astronomie so innig mit einander verbunden, dass sie nur einen chemischen Schwerpunkt nur eine nach Aussen thätige Tension besitzen.

Leider ist auch diese an und für sich selbst noch hypothetische Anschauungsweise nicht einmal auf die meisten, geschweige auf alle organischen Verbindungen angewendet; die Radikale vieler organischer Säuren, der Zucker- und Stärkearten, und vor allem, der Proteinverbindungen sind heutzutage noch gänzlich unbekannt.

Der Typus ist das formelle Gerüste einer chemischen Verbindung, so zu sagen der schematische Grundriss eines Atomenkomplexes. Er abstrahirt als ein Formalismus völlig von der Qualität der Elemente. Verbindungen, bei welchen der Typus gleich ist, werden Homologien genannt, besonders dann, wenn sie zugleich ein Element gemeinschaftlich haben; ungleicher Typus selbst mit absoluter Gleichheit der Elemente, heisst Heterologie, so sind Kupferjodür und Calomel, Cu_2 J, Hg_2 Cl, und in noch strikterer Weise Calomel und Protojoduretum Hydrargyri Hg_2 Cl und Hg_2 J, Homologien, weil sie im Allgemeinen nach dem Typus K_2 O gebaut sind, wobei K ein beliebiges Element vom Kaliumpol und O jedes beliebige Element vom Oxygenpol bedeutet. Da auf ein Kaliumäquivalent hier gleichsam nur ein halbes Aequivalent des Oxygenoids kömmt, so kann man diese Zusammensetzung Hemitypie nennen. In ähnlicher Weise sind Thonerde Chromoxyd und Eisenoxyd Homologien, u. zw. als sogenannte Sesquitypien, weil auf ein Kaliumäquivalent anderthalb (sesqui) Aequivalente des Oxygenoids entfallen. Eisenoxydul und Eisenoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd sind trotz der absoluten Gleichheit ihrer Elemente unter sich heterolog, weil ein Monoxyd, (Monotypie K_1 O_1, Fe O, Hg O) theils einem Sesquioxyde Fe_2 O_3, theils einem Hemioxyde Hg_2 O gegenübersteht. Die gleichwerthige idiopolare Qualität der Elemente bedingt die Homogenëität, — die Gleichheit des Typus: die Homologie der Verbindung. Homologe Verbindungen sind heterogene und homogene Verbindungen können he-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0060-6 DFG

terolog sein. In der Mineralchemie repräsentiren die Oxyde den Typus aller übrigen Verbindungen, oder mit andern Worten, die meisten Chloride, Jodide, Bromide, Sulfurete u. s. w. der Elemente sind Homologien ihrer Oxyde, in welchen daher alle Typen binärer Verbindungen skizzirt werden können. Als Beispiel wollen wir zuerst die Verbindungen des Mangans mit dem Sauerstoffe wählen.

Suboxyd, Hypoxyd	$Mn_2\ O$	$Mn\ O^1/_2$	indiff. = nicht salzfähig	O
Monoxyd, Oxydul, Oxür	$Mn_2\ O_2$	$Mn\ O$	starkbasisch	+
Sesquioxyd, Oxyd	$Mn_2\ O_3$	$Mn\ O_1{}^1/_2$	schwachbasisch	+
Superoxyd, Hyperoxyd	$Mn_2\ O_4$	$Mn\ O_2$	indiff. = nicht salzfähig	O
Mangansäure	$Mn_2\ O_6$	$Mn\ O_3$	stark sauer	—
Ueber- oder Hyper-Mangansäure.	$Mn_2\ O_7$	$Mn\ O_2{}^1/_2$	schwach sauer	—

Das blanke regulinische Manganmetall überzieht sich an der Luft mit einem blinden Hauche, einem dünnen Häutchen von Suboxyd, als mindester Oxydationsstufe $Mn_2\ O$ oder Hemioxyd. Sammelt man mehr von diesem Stoffe und bringt ihn abwechselnd mit Säuren und Basen zusammen, so zeigt sich zuerst, dass er mit keinerlei Art ein Salz zu bilden vermöge, während er aber gegen Basen ganz indifferent bleibt, zerfällt er mit Säuren, erwärmt in regulinisches Metall und die nächste Oxydationsphase, in Monoxyd, Oxydul (oder Oxür, wie es consequent in Folge der Analogie mit Chlorür etc. heissen sollte,) nach folgendem Schema: $Mn_2\ O = Mn + Mn\ O$. Weil also derartige Oxyde gleichsam zu wenig Sauerstoff unter der zur Salzfähigkeit und Basicität erforderlichen Menge besitzen, werden sie von sub, ὑπο, unter, Sub- oder Hypoxyde genannt. Die nun folgenden Mono- und Sesquioxyde des Mangans vereinigen sich zwar nicht mit den Basen, wohl aber mit den Säuren zu Salzen, in denen sie den elektropositiven Bestandtheil bilden. Sie sind daher basische Oxyde, und sind gegen den ersten Indifferenzpunkt der Oxydreihe, gegen die Suboxyde, reicher an Sauerstoff. Die folgende Verbindung $Mn\ O_2$, abermals sauerstoffreicher bildet den zweiten Indifferenzpunkt der Oxydreihe, da sie abermals weder mit Basen, noch Säuren Salze zu bilden vermag. Bringt man aber derartige Oxyde, die gegen Basen auf alle Fälle indifferent sind, mit Säuren unter Erhitzung zusammen, so verwandeln sie sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0061-1 DFG

in Oxygen und Oxydul nach dem Schema: $Mn\ O_2 = Mn\ O + O$. Auf diesen zweiten Indifferenzpunkt der Oxydreihe folgen unter abermaliger Sauerstoffbereicherung zwei Oxyde des Mangans, welche mit Säuren sich nicht, wohl aber mit Basen zu Salzen verbinden lassen, in denen sie den elektronegativen Bestandtheil bilden. Obwohl nicht jedes Element diese bipolare Reihe von Oxyden zeigt, so ist ebendesshalb das Mangan als umfassendes und allgemeines Beispiel gewählt worden.

Mit Uebergehung der Hyp- und Hyperoxyde, deren Typus sehr wechseln kann, deren Salzunfähigkeit und Zerlegung mit Säuren immer dieselbe bleibt, sollen jetzt für die übrigen Oxyde basischer und saurer Natur die allgemeinsten Regeln ihrer wissenschaftlichen Nomenclatur gegeben werden. Die sauertoffärmere Base erhält bei stärkerem basischen Charakter den Namen Oxydul oder Oxür, wenn nicht der Typus der Verbindung genau benannt wird: als Hemioxyd, Monoxyd etc. Das sauerstoffreichere basische Oxyd, meist auch von schwächer basischem Charakter wird Oxyd schlechtweg oder Peroxyd genannt, wenn nicht auch wieder sein Typus als Monoxyd, Sesquioxyd, Bioxyd oder Tritoxyd näher bestimmt wird. So bildet $Fe\ O$ aus der Reihe der Monoxyde unter den Namen Eisenoxydul eine kräftige Salzbase, $Ee_2\ O_3$ hingegen aus der Reihe der Sesquioxyde bildet unter dem Namen Eisenoxyd oder Eisenperoxyd eine weit schwächere Base; in ähnlicher Weise: $Hg_2\ O$, Quecksilberoxydul (Hemioxyd) starke Salzbase; $Hg\ O$, Quecksilberoxyd oder Peroxyd (Monoxyd) schwächere Salzbase. $Cu_2\ O$, Kupferoxydul (Hemioxyd) hier die schwächere Salzbase: $Cu\ O$ (Monoxyd) Kupferoxyd, hier die stärkere Salzbase. $Pd\ O$, Palladoxydul (Monoxyd) stärkere Salzbase: $Pd\ O_2$ (Bioxyd), Paladiumoxyd, schwächere Salzbase.

Was nun die sauren Oxyde betrifft, so hat man sie früher mit steigendem Oxygengehalte als unter—ige, —ige, —Säure und Ueber—säure bezeichnet:

z. B. $S_2\ O_2$ unterschweflige Säure.
$S\ O_2$ schweflige Säure.
$S\ O_2$ Schwefelsäure.
$Mn_2\ O_7$ Uebermangansäure.
$Cl\ O_7$ Ueberchlorsäure etc.

Die neueren Entdeckungen haben aber eine solche Vermehrung der Säureglieder bei manchen Elementen gelehrt, dass die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0062-7 DFG

alte Nomenclatur nicht mehr ausreichend war. Man griff desshalb zu folgender Bezeichnung, die man namentlich Berzelius verdankt.

Dithionige Säure	$S_2\ O_2$	unterschweflige Säure.
Trithionsäure . .	$S_3\ O_5$	geschwefelte Unterschwefelsäure.
Tetrathionsäure .	$S_4\ O_5$	zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure.
Pentathionsäure .	$S_5\ O_5$	dreifach geschwefelte Unterschwefelsäure.
Monothionige Säure	$S\ O_2$	schweflige Säure.
Dithionsäure . .	$S_2\ O_5$	Unterschwefelsäure.
Monothionsäure .	$S\ O_3$	Schwefelsäure.

Man sieht auf den ersten Blick, dass, um die sesquipedalen Bezeichnungen: „dreimal geschwefelte Unterschwefelsäure" zu vermeiden, das Prinzip der Nomenclatur hier nicht blos vom Oxygen, sondern zugleich vom Schwefel, dem Säureradikal entnommen ist. Die griechischen Zahlworte und die Silbe „thion" (*δειον*, Schwefel,) bilden den Stamm, der die Schwefelatomzahl, und der Ausgang auf „ige" bildet die Flexion, welche den geringeren Sauerstoffgehalt anzeigt. Im Lateinischen wird jedes Oxyd basischer Natur als Adjektiv aus dem substantiven Elemente geformt; ist es Oxydul mit dem Ausgang auf „osus" z. B. ferrosum, Eisenoxydul. Dieser Ausgang bezeichnet im etymologischen Sinne eine Fülle, hier von Eisen und wirklich ist das Eisenoxydul relativ reicher an Eisen, als das Oxyd, welches durch den Ausgang auf „icus" gebildet wird, z. B. ferricum, Eisenoxyd. Wenn bei Säuren nicht das Substantivum „acidum" beigesetzt wird, wo die adjektive Bildung ganz die obige wäre (acidum sulfurosum, acidum sulfuricum,) formirt die lateinische Nomenclatur aus der Stammsilbe des Elements und der Flexionssilbe „as" für die sauerstoffreichen und „is" für die sauerstoffarmen mit Zuhilfenahme von hypo und hyper ein Hauptwort, dem in der Nomenclatur des Salzes die Base als Beiwort nachfolgt, während es im Teutschen gerade umgekehrt ist. $S_2\ O_2\ KO$ ist unterschwefligsaures Kali, dithionigsaures Kali, Hyposulfis kalicus, Dithionis kalicus, Kalisulfit — oder Dithionit. $SO_3\ FeO$, triviell Eisenvitriol heisst wissenschaftlich, schwefelsaures Eisenoxydul, monothionsaures Eisenoxydul, Sulfas ferrosus, Monothionas ferrosus, Eisenoxydulsulfat oder Monothionat. Bezeichnun-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0063-3 DFG

gen, wie Sulfas ferri und ähnliche sind abgeschmackt und verwerflich, weit besser ist es dann, die gang und gebe Trivialbenennung beizubehalten, wie etwa Vitriolum Martis.

Ist nun Fe O Eisenoxydul oder Oxür, so ist in analoger Weise Fe Cl Eisenchlorür, Fe J, Eisenjodür, Fe Cy Eisencyanür, Fe S Eisensulfür. Dem $Fe_2 O_3$, dem Eisenoxyde steht in gleicher Weise $Fe_2 Cl_3$, Eisenchlorid, $Fe_2 J_3$, Eisenjodid $Fe_2 Cy_3$, Eisencyanid gegenüber. Der Hemitypie des Kupferoxyduls $Cu_2 O$ entsprechen als homologe Hemitypien das Kupferjodür $Cu_2 J$, das Kupferchlorür $Cu_2 Cl$, dem Quecksilberoxydul $Hg_2 O$ und Quecksilberoxyd Hg O entsprechen in gleicher Weise Jodür und Jodid, Sulfür und Sulfid, Chlorür und Chlorid. Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel sind selten und betreffen meist nur das Fehlen oder Ausfallen einer Homologie. Die Choride, Jodide, Bromide, Fluoride, Sulfurete der starkbasischen Metalle und überhaupt die an Chlor etc. ärmeren Chorüre, Jodüre, Bromüre, Fluorüre, Sulfüre sind grösstentheils die entsprechenden Chloro-, Jodo-, Bromo-, Fluoro- und Sulfobasen, während die homologen und namentlich an negativem Elemente reichern Verbindungen der weniger basischen und aciden Metalle die sauren Chloride, Jodide, Bromide, Fluoride und Sulfide oder die entsprechenden Chloro-, Jodo-, Bromo-, Fluoro- und Sulfosäuren darstellen. Während die Muriate oder salzsauren Salze der ältern antechlorinistischen Ansicht keine eigentlichen (Amphide) Salze, sondern binäre Haloide darstellen, sind die Bimuriate oder sauren salzsauren Salze der älteren Anschauung wahre und eigentliche Amphidsalze im neueren Sinne, bestehend aus dem sauren Wasserstoffchlorid H Cl als Chlorosäure und einem Metallchlorür als Chlorobase. Ganz dasselbe gilt von den sogenannten doppelt-jodwasserstoffsauren, doppelt-bromwasserstoffsauren Salzen etc. Die Chloride, Jodide, Sulfurete etc. vermögen sich auch mit ihren homologen Oxyden zu vereinigen zu Oxychloriden, Oxyjodiden, Oxysulfiden etc. So z. B. verbindet sich $Bi_2 Cl_3$ mit $Bi_2 O_3$ zu Wismuthoxychlorid; solche Verbindungen wurden nach der früheren irrigen Ansicht für basische Salze gehalten, obiges Beispiel nannte man basischsalzsaures Wismuthoxyd (blanc d'Espagne oder weisse Schminke). Im Lateinischen pflegt man die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen folgender Weise auszudrücken: Hydrargyrum chloratum, jodatum, bromatum, was wörtlich übersetzt in ganz rich-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0064-9 DFG

tiger Weise gechlortes, gejodetes und gebromtes Quecksilber, also die binäre Vereinigung des Quecksilbers mit den genannten Halogen bedeutet.

Nur hätte man sich dann vor der Verwechslung mit Chloras, Jodas und Bromas hydrargyricus und hydrargyrosus, d. h. mit chlorsaurem, oxyjod- und oxybromsauren Quecksilber-Oxyd und Oxydul zu hüten und es müsste aufs Neue vor dem gedankenlosen Schlendrian gewarnt werden, der Chloras, Jodas, Bromas Hydrargyri zu sagen pflegt. Da aber einerseits der ähnliche Ausgang in „at" für ganz verschiedene Verbindungsreihen immer störend bleibt, und er andrerseits nicht einmal die höhere oder niedere Chlorungs- etc. Stufe auszudrücken vermag, so wäre es vielleicht besser, die französische Nomenclatur mit Chlorid und Chlorür beizubehalten und ohne hier am ganz unrechten Orte lateinischer Purist zu sein, den Sublimat, das Quecksilberchlorid, Hg Cl,: Chloridum Hydrargyri; das Calomel hingegen, das Quecksilberchlorür Hg_2 Cl,: Chloruretum Hydrargyri: den Kermes antimonialis, das Antimonsulfür Sb S_3 Sulfuretum Stibü, und den Goldschwefel, das Antimonsulfid, Sb S_5 Sulfidum Stibü zu nennen, Wenn auch in praktischen für grosse Kreise bestimmten Büchern neben der strengwissenschaftlichen, konsequent durchgeführten Nomenclatur, selbst die altherkömmliche Trivialsynonimik, wie: Calomel, Sublimat, Schwefelleber, Vitriol etc. ihre volle Berechtigung haben mag, so muss man sich doch von jedem Standpunkte aus gegen jene verwirrenden und planlosen Zwitternamen eines halb gelehrten, halb triviellen Schlendrians auflehnen, mit denen weder die Tradition, noch die Wissenschaft sich einverstanden erklären kann, wie Sulfas ferri, Cuprum aceticum, Plumbum sulfuricum etc.

Was die Nomenclatur höherer Atomencomplexe betrifft, so ist sie zugleich mit dem Stoffe, den sie taufen soll, noch immer im Werden. Der Ausgang auf „yl" von ὕλη, Materie, der Stoff, bezeichnet im Allgemeinen alle jene binären und ternären (?) Atomencomplexe, welche trotz ihrer Zusammengesetztheit die Rolle von Elementen und zwar vorwaltend von Elementen des Kaliumpols spielen, somit Basenradikale darstellen. Ihre Oxyde werden Halidbasen (Aether,) ihre Oxydhydrate Alkohole genannt, sie selbst substituiren den Wasserstoff im Ammoniak und Ammoniumoxyde und bilden hiebei die grosse und interessante Klasse der Aether-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0065-5 DFG

basen oder Aethylamine. Auch mit Metallen selbst lassen sie sich zu interessanten Radikalen vereinigen, wie im Stibmethylium, in den Stannäthylen, deren Oxyde wieder basische Rollen spielen.

Die Körper, deren Name die Endsilbe „an" trägt, stellen sich als complexere Wiederholungen der einfachen Halogene, Jod, Chlor, Brom, dar; sie spielen also trotz ihrer Zusammengesetzheit die Rolle der Elemente vom Sauerstoffpole, als elektronegative Radikale, ihre Oxyde sind meist aciden, oder subaciden Charakters, z. B. Cyan, Rhodan, Flavean, Rubean, Polyan etc.

Die Substanzen, deren Namen sich auf „én" endigen, sind Kohlenwasserstoffe in den mannigfaltigsten Multipeln von CH, $C_5 H_4$, CH_2 etc., wie Terebén, Carvén, Cymén, Toluén, Cinnamén, Camphén. Ihre Oxyde sind häufig amphoteren, bald subbasischen bald subaciden Charakters und bilden Campher und Harze; sie selbst stellen die sauerstofffreien ätherischen Oehle dar, während die sauerstoffhaltigen aetherischen Oehle die Körper auf „ol" oder Abkömmlinge der Benzoësäuregruppe, hypothetische Yl-Wasserstoffe darstellen: gibt man nämlich der Benzoësäure, $C_{14} H_5 O_3$ die Formel Benzoyloxyd; $\underbrace{C_{14} H_5 O_2}_{Bz} \cdot O$, so steht ihr das Bittermandel Kirschlorbeeröhl gegenüber, in dem es sich $C_{14} H_5 O_2$ als Benzoylwasserstoff $\underbrace{C_{14} H_5 O_2}_{Bz} \cdot H$ betrachten lässt, somit als Hydrür desselben Radikals*), dessen Oxyd die Benzoësäure darstellt. In ähnlicher Weise entspricht der Weidensäure $C_{14} H_5 O_5$ als Salicyloxyde $\underbrace{C_{14} H_5 O_4}_{Sa} \cdot O$, das Gaultheriaöhl (Oil of Wintergreen) $C_{14} H_6 O_4$ als Salicylwasserstoff $\underbrace{C_{14} H_5 O_4}_{Sa} H$, und so fast jeder Säure dieser Gruppe (Zimmt- Kümmel- Tolu- Anis- Tonka- Säure) ein zugeordnetes ätherisches Oehl (Cinnamyl- Cumyl- Toluyl- Anisyl- Cumaryl-Wasserstoff als Zimmtöhl, Kümmelöhl, Oehl des toluitanischen und peruvianischen Balsams, Sternanisöhl, und Oehl der Tonkabohne, der Frucht von Dipterix odorata (Cumarin) welche die Tabakschnupfer als Parfum in ihre Dosen zu legen pflegen. —

*) Anmerkung. Nunmehr glaubt man nicht mehr an sauerstoffhältige Radikale und schreibt Benzoyl = $C_{14} H_5$ = Bz; Bönzoësäure als Bz O_3 und Bittermandelöl als Bz O, HO.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0066-0 DFG

Die Körper auf „on“ scheinen grösstentheils Glieder der Alkoholreihe zu sein, haben aber das gemein, dass sie bei der Destillation organischsaurer Kalksalze entstehen. Destillirt man essigsauren Kalk (calx acetica) so bleibt kohlensaurer Kalk als Retortenrückstand und Aceton geht über, das also formell einer Essigsäure minus Kohlensäure gleichgesetzt werden kann. Die meisten organischen Säuren auf diese Weise als Kalksalze trocken destillirt, liefern unter Verlust von einem oder zwei Atomen Kohlensäure, die an den Kalk übertritt, ein derartiges „Keton“. So liefert buttersaurer Kalk das Butyron, Benzoësäure Benzon, Margarinsäure Margaron, Stearinsäure Stearon.

Die Körper auf „in“ haben die grösste Verwirrung aufzuweisen, indem sie einerseits sogenannte indifferente in ihren nähern Bestandtheilen ungekannte Substanzen des Thier- und Pflanzenreiches darstellen, wie: Dextrin, Inulin (Wurzelstärke) Lichenin (Moosstärke) Lignin (Holzstoff) Albumin, Legumin (Bohnenstoff) etc., andrerseits in kleiner Anzahl eine Reihe von Zersetzungsprodukten der trocknen Destillation: Naphtalin, Paraffin, Fagin etc. enthalten, ferners ein Heer von sogenannten Pigmenten und krystallisirbaren Extractivstoffen und Lipoiden des Pflanzen- und Thierreichs, wie z. B.: Orcein, Rhein, Hämatoxylin, Brasilin, Rhamnin, Aloetin, Digitalin, Ambrin, Castorin, Cantharidin, Cholesterin etc. begreifen, — um endlich in ihrer striktwissenschaftlichen Tragweite die Klasse der Alkaloide oder wie man sie zum Unterschiede von den stickstofffreien Halidbasen auch genannt hat: die Klasse der Aminbasen zu bezeichnen, von denen die Fixen alle sauerstoffhältig, und die Sauerstofffreien alle flüchtig sind, deren basische Sättigungscapacität von ihrem Stickstoffgehalte abhängt und die man vielleicht alle als Substitutions- und Paarungstypen des basischen Ammoniumoxydes und Ammoniaks betrachten dürfte, um so mehr, als die Untersuchung der Trockendestillationsprodukte stickstoffhältiger Substanzen in den Aether- und Thierbasen solche Paarungen zweifellos kennen gelehrt hat, wodurch sogar die Hoffnung einer einstmaligen künstlichen Darstellung der Alkaloide Möglichkeit und Raum gewinnt. Nicotin, Coniin, Daturin, Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Emetin sind aus der Klasse der Pflanzenalkaloide gegriffene Beispiele dieser Nomenklatur. Bei der Benennung der künstlichen Aeter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0067-6 DFG

und Thierbasen erheischt es das hohe Interesse dieses Gegenstandes, dass wir näher in die Principien derselben eingehen.

$NH_3 = N.\begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ Ammoniak.	Amine oder sauerstoffreie (flüchtige) Alkaloide.		$NH_3HO = NH_4O = N.\begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \\ H \end{Bmatrix}O.$ Ammoniumoxyd.	Aethylammoniumoxyde oder sauerstoffhältige (fixe) Alkaloide.	
$NC_4H_7 = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ Aethylamin.			$NC_4H_5O = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ H \\ H \\ H \end{Bmatrix}O.$ Aethylammonium-oxyd.		
$NC_8H_{11} = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{Bmatrix}$ Diäthylamin.			$NC_8H_{12}O = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ H \\ C_4H_5 \\ H \end{Bmatrix}O.$ Diäthylammonium-oxyd.		
$NC_{12}H_{15} = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{Bmatrix}$ Triäthylamin.			$NC_{12}H_{16}O = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{Bmatrix}O.$ Triäthylammonium-oxyd-		
$NC_{10}H_{13} = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{Bmatrix}$ Diäthylmethylamin.			$NC_{16}H_{20}O = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{Bmatrix}O.$ Teträthylammonium-oxyd.		
$NC_{16}H_{19} = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \\ C_{10}H_{11} \end{Bmatrix}$ Aethylomethylamylamin.			$NC_{24}H_{28}O = N.\begin{Bmatrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \\ C_{10}H_{11} \\ C_8H_9 \end{Bmatrix}O.$ Aethylomethylamylobutylammoniumoxyd.		

Aus diesem Schema ersieht man auf den ersten Blick das ganze Gesetz dieser zwar sesquipedalen, aber doch selbstverständlichen Nomenclatur. Je ein Ylatom substituirt ein Wasserstoffäquivalent, ohne den Charakter, die Polarität, ja selbst andere unbedeutendere Eigenschaften der Verbindung zu ändern, bis endlich von dem ganzen Ammoniak- oder Ammoniumoxyde nichts mehr übrig ist, als sein Stickstoff und sein Gerüste; aber nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0068-2 DFG

nur der formelle Bau, sondern auch die Eigenschaften und das Auftreten dieser Verbindungen sind höchst interessant: so hat man das Propylamin oder wahrscheinlich Trimethylamin im Secale cornutum (Ergotin), bei dem Fäulnissprocesse thierischer Stoffe, in der Häringslacke, und im Chenopodium vulvaria gefunden, von welchem das Chenopodium Ambrosioides, die Herba Patchouli unserer Parfumerie nur sehr wenig differirt. So stellt das Aethylammoniumoxyd eine zerfliessliche, Kohlensäure begierig anziehende Salzmasse dar, welche ähnlich wie das Kali, die Fette verseift die thierischen Gewebe anätzt und alle Metalloxyde aus ihrer Lösung ausfällt. Der Spiritus cornu cervi rectificatus, schon lange nicht mehr aus Hirschhorn bereitet, sondern ein Nebenprodukt der Leuchtgas- Coaks- und Spodiumbereitung aus Steinkohlen und Thierknochen darstellend, besteht aus Theerstoffen, kohlensaurem Ammoniak und seinem flüchtigsten Rektifikate: Oleum ätherreum animale foetidum Dippelii, welches nichts anderes ist, als ein Gemenge von Anilin, Picolin, Leukolin und Petinin, flüchtigen Alkaloiden aus der Klasse der Thierbasen oder Phenylamine.

Die Substanzen auf „ose“ aus der französischen Nomenklatur stammend, bezeichnen die sogenannten Kohlenhydrate von der allgemeinen Formel Cm Hn On (meist direkt oder indirekt gährungsfähige Substanzen, so z. B. Lactose, Milchzucker Glycose, Fruchtzucker, Pectose, Pflanzengallerte, Cellulose, Pflanzenfaserstoff; Amylum, Inulin, Gummi etc., sind theils gar nicht, theils in ganz falscher Weise in die Gruppen der wissenschaftlichen Nomenclatur eingereiht.

Die Körper aut „ase“ (im Deutschen auch mit „as“ endigend, und sächlichen Geschlechtes) sind im Gegensatze zu den vorhergehenden: Gährungserreger (Fermente) von sehr komplexer stickstoffführender Zusammensetzung, die man wohl im Sinne der Mulder'schen Proteinhypothese zu den Abkömmlingen der (Protein) Eiweissstoffe, den oxyprotëinen Substanzen oder Protëinoxyden zählen dürfte. Beispiele davon sind die Diastase des Malzes, die Synaptase der süssen Mandeln, die Pektase der reifenden Frucht, die Peptase der Schleimhaut des Dauungskanals, unter deren Einfluss die Proteinverbindungen unserer Nahrung die an und für sich theils geronnen, theils organisirt, theils endlich selbst als formlose Flüssigkeiten zur Endosmose durch thierische Membranen nur sehr wenig geeignet sind, — sich in lösliche nicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0069-0 DFG

gerinnende, zur Endosmose sehr geschickte Stoffe umsetzen, und in den Chylus der Lymphgefässe übertreten, in welchen Zuständen sie ohne Ausnahme Peptone genant werden. Dieser ihrer eigentlichen Assimilation vorausgehende, ihre Resorption vermittelnde Zustand ist sehr ephemerer Natur und scheint fast nur während des Resorptionsvorganges zu existiren.

Bei den Körpern auf „ase“ müssen wir eines von Laurent zuerst benützten Kunstgriffes in der Nomenklatur erwähnen, der die natürliche Reihe der Vocale zur Bezeichnung der substitutionsphasen benützte. Lässt man nemlich auf Naphthalin (Steinkohlenkampher) $C_{20} H_8$, ein Halogen einwirken z. B. Chlor, so kann man successive Wasserstoff entziehen, während für die entzogenen Wasserstoffäquivalente Chloratome eintreten:

$C_{20} H_8$	Naphthalin	$C_{20} H_8 = C_{20}\ {}^{v}H_{16}$ $2\ C_{10}\ {}^{v}H_8$; Decaoctyl.
$C_{20} H_7 Cl$	Chlornaphthalas	
$C_{20} H_7$	Naphthalas	$C_{20} H_7 = C_{20}\ {}^{v}H_{14}$; Ikodekatessaryl.
$C_{20} H_6 Cl_2$	Chlornaphthales	
$C_{20} H_6$	Naphthales	$C_{20} H_6 = C_{20}\ {}^{v}H_{12}$ $2\ C_{10}\ {}^{v}H_6$; Dekahexyl.
$C_{20} H_2 Cl_3$	Chlornaphthalis	
$C_{20} H_5$	Naphthalis	$C_{20} H_5 = C_{20}\ {}^{v}H_{10}$ $2\ C_{10}\ {}^{v}H_5$; Dekapentyl.
$C_{20} H_4 Cl_4$	Chlornaphthalos	
$C_{20} H_4$	Naphthalos	$C_{20} H_4 = C_{20}\ {}^{v}H_8$ $2\ C_{10}\ {}^{v}H_4$; Dekatessaryl.
$C_{20} H_3 Cl_5$	Chlornaphthalus	
$C_{20} H_3$	Naphthalus	$C_{20} H_3 = C_{20}\ {}^{v}H_6$ $2\ C_{10}\ {}^{v}H_3$; Dekatriyl.

a	1 Vocal.	1 Aequiv.	H substit.	Ikosi	. .	20	Octa	8
e	2 „	2 „	H „	Deka	. .	10	Tessara	4
i	3 „	3 „	H „	Hex	. .	6		
o	4 „	4 „	H „	Tris	. .	3	Dekatessera	14
u	5 „	5 „	H „	Penta	. .	5		

$2\ ({}^{v}H) = H$; ${}^{v}H =$ Volumatom.

Die Reihe links zeigt die Laurent'sche Vokalnomenklatur, die Reihe rechts die Berzelius'sche Zahlennomenklatur. Sie sind beide selbstverständlich, lassen sich im Allgemeinen theils wegen der Sonderbarkeit, theils wegen der anwachsenden Länge wohl kaum consequent durchführen, können aber, die Eine, wie die Andre, in Einzelfällen mit grossem Vortheile benützt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0070-1 DFG

Der Nomenklatur steht eine chemische Zeichensprache zur Seite, die darin besteht, dass die Anfangsbuchstaben, (denen zur Verhütung von Verwechslungen im nöthigen Falle noch ein zweiter Buchstabe beigegeben wird) der lateinischen Namen der Elemente mit der ihr Verbindungsgesetz ausdrückenden Zahl nebeneinander geschrieben werden, wobei jedoch die Zahl 1 immer ausgelassen ist, weshalb man sich unter dem Symbol eines Elementes z. B. Sr., nicht bloss das Element Strontium, sondern ein Aequivalent Strontium zu denken hat. So entstehen die Formeln der chemischen Verbindungen, die wieder entweder rationell oder bloss empirisch genannt werden, je nachdem sie der muthmasslichen inneren Atomenlagerung, den näheren Bestandtheilen Rechnung tragen, oder aber blos im Allgemeinen, die entferntesten Bestandtheile, die Elemente der Art und Zahl nach angeben. So ist $C_8 H_8 O_4$ die empirische Formel des Essigäthers, dessen rationelle Formel ($C_4 H_3 = Ac$; $C_4 H_5 = Ae$) $Ac O_3 . Ae O$, essigsaures Aethyloxyd ist.

Wenn auch der Begriff eines Atoms als eines untheilbaren Massetheilchens den Abstraktionen der Philosophie und Logik widerstreitet, (da Theilbarkeit und Raumerfüllung oder Ausdehnung als abstrakte Begriffe correlativ sind, und folglich die untheilbaren Atome des Chemikers dem Philosophen zu wesenlosen Punkten zerstieben); so ist doch anderseits eben diese abstrakte, unendliche Theilbarkeit für den Naturforscher in der Wissenschaft des Stofflichen ein Absurdum, weil unter ihrer Annahme die kleinste Masse gleich dem Sonnenballe, der Theil gleich dem Ganzen wäre, da sie beide gleichviel, d. h. unendlich viele Theile enthalten müssten. Wenn wir aber auch das Atom des Leukippos festhalten und die atomistische Theorie der realen Forschung unterlegen, so sind wir doch überzeugt, dass die Gränze der Theilbarkeit noch weit hinter und jenseits unserer gegenwärtigen mechanischen Trennungsmittel liege. Das Atom ist uns die stoffliche Einheit, die letzte Gränze der Materie: das Molekül aber die räumliche Einheit, (erfüllt von stofflichen Einheiten oder Atomen) die letzte Gränze der Form. Die unselige Verwechslung, die zwischen Atom und Molekül noch immer herrscht, wird man am besten vermeiden, wenn man das Atom zum Angriffspunkte der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0071-7 DFG

Affinität, das Molekül aber zum Angriffspunkte aller übrigen fern- und nahewirkenden Kräfte der Physik macht.

Es sind nunmehr noch folgende Abschnitte nach dieser Einleitung zum Commentare der Pharmakopoe zu behandeln:

I. Die Casuistik der chemischen Affinität.

II. Die Stöchiometrie.

III. Die Charakteristik chemischer Verbindungen und Präparate.

IV. Die Pharmacotechnik, die Lehre von der Bereitung } der Arzneien.
V. Die Pharmaconomik die Lehre von der Wirkung }

selbstverständlich nur in kurzer Skizze.

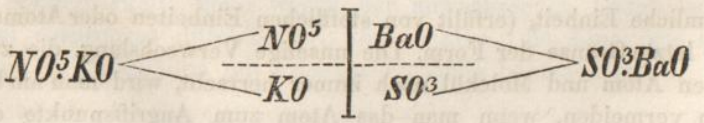
I.

Die Casuistik der Affinität.

Nennt man formell jede Aeusserung der chemischen Affinität „Lyse," (von λυω, solvo), so kann man folgende Einzelfälle und Varianten der Affinitätswirkungen feststellen.

1. Haplolyse (von ἁπλυς, einfach), affinitas electoralis simplex, einfache Wahlverwandtschaft. Schwefel verbindet sich während seiner Verbrennung in der Luft mit 2 Aequivalenten Sauerstoff zu schwefliger Säure; $S + O_2 = SO_2$ = einfache Synthese. Quecksilberoxyd zerfällt beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Sauerstoff; $Hg\,O = Hg + O$ = einfache Analyse; Zinnober gibt beim Glühen mit Eisenfeile regulinisches Quecksilber als Dampf aus, während Schwefeleisen zurückbleibt; $Hg\,S + Fe = Hg + Fe\,S$ = Haplolyse im engern Sinne.

2. Diplolyse (von διπλυς, doppelt), affinitas electoralis duplex; doppelte Wahlverwandtschaft, ab + cd bilden ac + bd. Schwefelsaures Kali und salpetersaurer Baryt geben salpetersaures Kali und schwefelsauren Baryt: $SO_3.\,KO + NO_5.\,Ba\,O = SO_3.\,Ba\,O + NO_5.\,KO$ = oder nach folgendem Schema:



3. Aetiolyse (von αιτιος, der Veranlasser) affinitas praedisponens, veranlassende Verwandtschaft. Ein dritter Faktor veranlasst zwischen zwei an und für sich indifferenten Faktoren das Spiel von Zerlegungen und neuen Verbindungen, indem er sich am Ende mit einem sekundären Produkte dieser Umsetzungen verbindet. Eine wissenschaftliche Erklärung dieses Vorganges mangelt, denn die Phrase: „der dritte, prädisponirende Körper veranlasse den Process eben durch seine Affinität zu dem schliesslichen Produkte," kann nicht ernstlich gemeint sein; weil eine Wissenschaft des Stoffes unmöglich von einer Verwandtschaft oder Anziehung eines fertigen Körpers zu einem noch nicht existirenden, der sich erst bilden soll, sprechen kann. Die Wasserstoffentwicklung in der Döbereiner'schen Zündmaschine bietet ein einfaches Beispiel der Aetiolyse: das Zink zersetzt Wasser unter gewöhnlichen Umständen nicht für sich allein, wohl aber unter dem Einflusse der für sich gleichfalls das Wasser nicht zersetzenden Schwefelsäure, das Oxygen des Wassers bildet mit dem Zinkmetalle Zinkoxyd, das sich mit der Schwefelsäure zu Zinkvitriol verbindet, während der Wasserstoff gasig und frei entweicht. $SO_3 + HO + Zn = SO_3 . Zn O + H$. Vielleicht hätte eben in der Unbegreiflichkeit der Aetiolyse die Sulfantheorie eine mächtige Stütze gefunden, da bei ihr der ganze Vorgang auf eine einfache haplolytische Substitution hinausläuft. So entstünde aus Sulfanwasserstoff und Zink: Sulfanzink und Wasserstoff.

4. Katalyse (von κατα, darüberhin, entlang, um). Hierher gehören viele Erscheinungen der Gährung, viele biochemische Processe der Pflanzen- und Thierwelt und wahrscheinlich auch viele pathologische Vorgänge miasmatischer und contagiöser Natur; der Name ist für eine Reihe unerklärter Processe sehr glücklich von Berzelius gewählt. Die Vergährung grosser Zuckermengen durch eine kleine Menge von Hefe; die Bildung von zuckerhaltigem Lebervenenblut, Galle und Parenchym aus dem zuckerarmen Pfortaderblute durch den Einfluss der Leberzelle, die Gerinnung grosser Caseïnmengen durch Lab gehören in diese Klasse. Liebig hat die Unbegreiflichkeit dieser Vorgänge durch ein anschauliches Gleichniss zu versöhnen gesucht: die Körper auf „ase," die Fermente oder katalysirenden Substanzen befinden sich stets in verschiedenen Phasen fortschreitender Zersetzung mit der paralell sich Liebig Bewegungserscheinungen der feinsten moleku-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0073-9 DFG

lären Art, ein Beben der feinsten Theilchen verbunden denkt, deren einfache, rasch auf einander folgende Stösse der umgebenden indifferenteren katalysirten Substanz mitgetheilt werden und sie in den Kreis der Zersetzung hineinziehen.

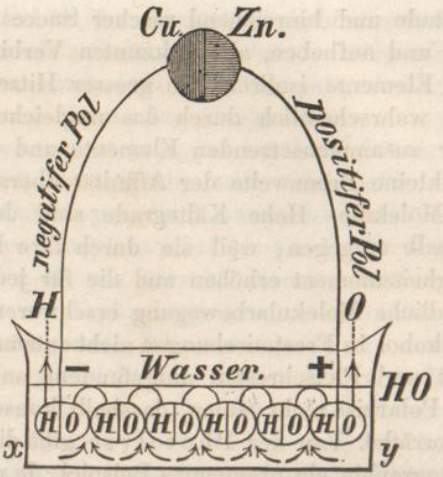
5. Haptolyse (von ἁπτος, zu berühren) Contactzersetzung. Dieser Vorgang ist, wo möglich, noch räthselhafter und begreift eine Reihe von Spaltungen eines zusammengesetzten Atoms in einfachere stabilere Complexe, bei blosser Berührung mit einem dritten indifferenten Körper oder in seiner synthetischen Seite die Bildung einer neuen Verbindung aus sonst bei Ausschluss des Contactkörpers unfügsamen Elementen. Dieser ganze Unterfall der Affinität dürfte vielleicht sich in vier andere auflösen lassen: α. Electromotorische Action z. B. ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas vereinigt sich für sich im Dunkeln nicht chemisch; beim Hineinbringen eines blanken Platinablechs in das Gasgemenge erfolgt aber die Verbindung unter Salzsäurebildung rasch und sicher; nun weiss man aber, das Platinmetall nach dem Gesetze der Polarisirung in Berührung mit Wasserstoff negativ und in Berührung mit Chlorgas positiv geladen wird; das eingebrachte Platinablech muss sich daher in eine molekuläre, sogenannte Gasbatterie, in eine Art Solenoid verwandeln, woraus das andere Verhalten der Affinität erklärlich sein dürfte. β. Aetiolyse z. B. Spaltung des Phloridzins durch verdünnte Schwefelsäure in Phloretin und Traubenzucker, des Populins durch Alkalien in Salicin und Benzoësäure. γ. Katalyse, wie die Spaltung des Amygdalins durch Emulsin in Bittermandelöhl, Blausäure und Zucker, und endlich δ. Harmolyse oder Molekularactionen, wie die früher für eine specifische Contactwirkung gehaltene Eigenschaft des Platinaschwamms, im Knallgase, d. h. in einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff unter Entzündung die Wasserbildung einzuleiten.

6. Abarolyse (von ἀβαρυς, imponderabel) umfasst die Zersetzungen und Verbindungen, bei deren Zustandekommen ausser der Affinität auch noch die Imponderabilien der Physik: Licht (Photolyse), Wärme (Thermolyse), Elektricität (Elektrolyse, Ozon) und Magnetismus (?) sich betheiligen. Im Allgemeinen gilt für sie das Gesetz, dass eigenartige und schwächere Vibrationen (Undulationen) die Affinität der chemischen Elemente modifiziren und schärfen, während stürmische Vibrationen bei hinreichend

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0074-4 DFG

grosser Amplitude und hinreichend rascher Succession die Affinität schwächen und aufheben, alle bekannten Verbindungen zerlegen und die Elemente isoliren. In grosser Hitze zerfallen alle Verbindungen wahrscheinlich durch das ungleiche Gasificationsbestreben der zusammensetzenden Elemente und die damit verbundene, die kleine Brennweite der Affinität überschreitende Dilatation der Moleküle. Hohe Kältegrade sind dem Spiele der Affinität desshalb entgegen, weil sie durch ihre Massenverdichtung das Trägheitsmoment erhöhen und die für jeden chemischen Akt unvermeidliche Molekularbewegung erschweren; so lässt sich Aether und Alkohol in Frostmischungen nicht entzünden, so konnte das mit Haut und Fleischresten aufgefundene antediluvianische Mammuth im Polareise nicht faulen, desshalb konserviren wir im Eis unsere Vorräthe. Von der Photolyse gibt die Daguerreotypie oder Photographie ein prägnantes Beispiel. Je nach der Brechbarkeit und Schwingungsamplitude besitzt jeder homogene Lichtstrahl sein eigenes Reduktionsvermögen für Silberchlorid oder Jodid; der Einfluss des in der Pflanzenblattlunge so verbreiteten Chlorophylls auf die Biochemie der Pflanze gehört gleichfalls hierher; Chlor, das vom blauen Lichtstrahl getroffen war, hat sich derart verändert (*tithonisirt*), dass es nunmehr mit Wasserstoff auch im *Dunkeln* Salzsäure bildet. Indem die Pflanze, ihre Keimstätte von Frucht und Saame mit prachtvollfarbigen Corollen umgibt, veranlasst sie vielleicht eben so vielfach nüancirte, eigenartige Aenderungen im allgemeinen Pflanzen - Zellenleben und Pflanzenchemismus. Die Elektrolyse zeigt eine entschiedene Polarität, wie die sie veranlassende Imponderabilie. Negativ über einer Lichtflamme oder durch rasches Eintauchen in höchst concentrirte Salpetersäure, polarisirtes Eisen löst sich geraume Zeit über in verdünnten Säuren nicht auf; auch die überraschenden Wirkungen des elektrischen, negativ polarischen Sauerstoffs, als Ozon gehören hierher. Als eine Eigenthümlichkeit der Elektrolyse muss noch der sticholytische (von ϛιχος, die Reihe) Vorgang erklärt werden, der in folgendem Schema seine graphische Erläuterung findet:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0075-0 DFG



wo xy die binäre am elektrischen Schlussbogen des den Leiter durchsetzenden Stromes behufs der Zersetzung eingeschaltete Verbindung bedeutet: jedes durch eine krumme Linie abgeschlossene Wasseratom wird in Erregung versetzt: das am negativen Pole unmittelbar anliegende zerfällt in H, das in Blasen aufsteigt und entweicht, sein gleichpolares O wird vom Pole abgestossen und entweicht in der Stromrichtung; da es das zweite Wasseratom trifft, zerlegt es zufolge seines elektropolaren Uebergewichtes dasselbe, bildet mit dessen H wieder Wasser, während das zweite O in gleicher Weise weiterwandelt, bis endlich der positive Pol erreicht ist, wo das letzte frei gewordene O entweicht. Diese Sticholyse, Reihenzerlegung sieht täuschend einer fortschreitenden chemischen Welle ähnlich.

7. Harmolyse (von ἁρμος, das Gefüge), stellt die unter der Herrschaft der Molekularkräfte oder des stofflichen Gefüges stehende Affinität dar, ein grosses noch sehr geheimnissvolles Gebiet, das man früher mit einem gewissen Euphemismus eigener Ignoranz unter dem Begriffe einer Lebenskraft abfertigte. Die kräftige Oxydation im Thierkörper, dessen Temperatur nicht einmal die Hälfte der Wassersiedhitze erreicht, ist nur auf molekulärem Wege erklärlich durch sogenannte Flächen- oder Porenwirkung, deren Sitz in dem Hämatoglobulin der Blutzelle zu suchen sein dürfte. Das schon früher angeführte Beispiel mit dem Platinaschwamm der Döbereiner'schen Zündmaschine gehört hie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0076-6
DFG

her; ebenso die mannigfaltigen Modifikationen chemischer Processe durch endosmotische und Diffusionsvorgänge, die Schnellessigfabrikation durch poröse, frisch ausgeglühte Holzkohle, ein Theil der Verwitterung und der günstigen Wirkung der Ackererde für die Vegetation, so wie denn vielleicht dem Vereine von Molekularactionen und Affinität das erste Entstehen der ganzen organischen Schöpfung zugeschrieben werden darf.

8. Teleo- und Mereolyse (von τελος, Vollendung und μερος, der Theil), die sogenannte totale und partiale Zersetzung. Die erstere oder tolale findet immer nur dann statt, wenn das Produkt des Processes völlig flüchtig oder unlöslich ist, in allen andern Fällen spielt sich die partiale Zersetzung ab. Der erstgenannte Umstand erhält dadurch eine so grosse Bedeutung, dass überhaupt die chemische Umsetzung eine solche Richtung nimmt, auf dass der schwer löslichste oder flüchtigste Körper entstehe, der unter diesen Verhältnissen überhaupt möglich ist, selbst der gewöhnlichen Affinität scheinbar zuwider. Sehr auffallende Widersprüche finden darin ihre Erklärung.

Uebergiesst man kohlensaures Kali in wässeriger Lösung mit Essigsäure, so entweicht unter Bildung von essigsaurem Kali die schwächere Kohlensäure: theils weil sie die schwächere, theils weil sie die flüchtigere ist; leitet man aber nun in eine alkoholische Lösung des essigsauren Kalis, wie es sich eben gebildet hatte, Kohlensäure, so wird jetzt kohlensaures Kali gefällt: weil es in Alkohol unlöslich ist, während die stärkere Essigsäure im Alkohol frei gelöst bleibt. Die schwächere Oxalsäure vermag die ihrer Affinität nach weit stärkere Schwefelsäure aus dem Gyps zu verdrängen, weil der oxalsaure Kalk unlöslich, der schwefelsaure Kalk aber nur schwer löslich ist. Desshalb wird kohlensaures Ammoniak so leicht durch Kalk in freies Ammoniak, das entweicht, und Kreide, die zurückbleibt, zersetzt, weil das Ammoniak die möglichst flüchtige und Kreide die für diesen Fall unlöslichste Verbindung ist.

9. Opisolyse (von οπισω, retro, zurück) die reciproke Zersetzung, affinitas retrograda, die man durch eine sinnlose Phrase über chemisches Massenmoment zu erklären versuchte, besteht darin, dass unter anscheinend denselben Umständen, die bis zu einer gewissen Phase gediehene Zersetzung zu ihrem Ausgangspunkte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0077-2 DFG

zurückläuft. Leitet man über glühende Eisenfeile Wasserdampf, so bildet sich Eisenoxyduloxyd und Wasserstoffgas; stellt man jetzt den Apparat gleichsam auf den Kopf und zwingt das eben entweichende Wasserstoffgas zurückzugehen über das eben gebildete glühende Eisenoxyduloxyd, so reducirt sich wieder metallisches Eisen und das restituirte Versuchswasser träufelt aus der Röhre herab. Endlich

10. Hamalyse (von ἅμα, unacum, gesellschaftlich beisammen), paralelle Zersetzung, analyse par camaraderie, ein barocker Schlussfall, der so wenig, wie sein Vorgänger eine wissenschaftliche Erklärung besitzt. Sie besteht darin, dass eine leicht zersetzbare Verbindung, die aber für sich allein nicht zerfällt, mit einer ebenso gearteten zusammengebracht, nicht nur ihre Zersetzung beginnt, sondern auch die der andern hervorruft, ohne dass zwischen den entweichenden oder zurückbleibenden Produkten irgend welche Affinität herrsche. Thénard's oxydirtes Wasser zerfällt für sich allein eben so wenig „im Dunkeln," wie Goldsäure (Goldoxyd); bringt man aber beide Körper „im Dunkeln" zusammen, so entwickeln sich mit explosiver Raschheit vier Aequivalente Sauerstoffgas, während regulinisches Gold und Wasser im Rückstande bleiben: $HO_2 + Au\,O_3 = HO + Au + {}_4O$. Da es nun den Anschein hat, als verführte das eine entweichende Oxygen seine im andern Körper gebundenen Brüder, so nannte man diesen Akt barocker Zersetzung: la camaraderie.

Obwohl bei dem Fortschreiten der allgemeinen Chemie, d. h. bei der reiferen Entwicklung der Affinitätsgesetze diese Casuistik der chemischen Verwandtschaft bedeutend ärmer an Varianten werden wird, so glaubten wir doch zum bessern Verständnisse jeden Einzelfall aufführen zu müssen, der nur irgendwie etwas besonderes und unterscheidendes besitzt.

II.

Die fünf stöchiometrischen Gesetze.

I. Gesetz: Gesetz der Holorrhopie (ὅλος, ganz und ῥοπη, Gewicht). Das Gewicht jeder chemischen Verbindung ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0078-8 DFG

gleich der Summe der Gewichte der Bestandtheile. Wägbares geht daher bei dem Akte der chemischen Affinität nie verloren. Das Eisen wird beim Rosten genau um das Gewicht des Sauerstoffs und des Wassers schwerer, die es aus der umgebenden Luft aufnahm. Nicht das gleiche lässt sich von dem Volum oder der Raumerfüllung der chemischen Verbindung sagen, denn die chemische Verbindung nimmt bald einen grössern, bald kleinern Raum ein, als die Summe der Volume ihrer Bestandtheile betrüge. Ersteres nennt man Expansion oder Attenuation, Ausdehnung oder Verdünnung; letzteres Contraction oder Condensation, Zusammenziehung oder Verdichtung. Da nun zufolge der Holorrhopie das absolute Gewicht unverletzlich gleich der Summe des der Bestandtheile ist, das Volum aber zwischen Attenuation und Contraction schwankt, so lässt sich daraus der Folgesatz ableiten, dass das spezifische Gewicht der chemischen Verbindung bald grösser, bald kleiner als das arithmetische Mittel der spezifischen Gewichte der beiden Bestandtheile sei.

II. Gesetz: Gesetz der Atropie (ατροπος, unveränderlich), Gesetz der fixen Proportionen. Wenn das Wasser einmal bei der chemischen Analyse als bestehend aus 8 Gewichtstheilen Sauerstoff auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff nachgewiesen wurde, so besteht dieselbe chemische Verhindung, nämlich das Wasser, unter allen Verhältnissen, zu allen Zeiten und an allen Orten aus derselben relativen Menge seiner Bestandtheile, das Wasser des Ganges, so gut, wie das der Gasteiner Therme, des Thaus, des Polareises und der Tropenregen. Was hier vom Wasser gesagt wurde, gilt von jeder andern chemischen Verbindung, die im wissenschaftlichen Sinne diesen Namen verdient. Diese Unverletzlichkeit der die Affinität beherrschenden Zahlengesetze garantirt einzig und allein die Möglichkeit einer Stöchiometrie, (ϛοιχιον, Element und μετρον, das Maas) die einerseits eben so sehr das eigentliche Geheimniss der theoretischen und erklärenden Chemie aufgeschlossen hat, als sie andrerseits in der darstellenden technischen Chemie eine Quelle von Zeit- und Arbeitsersparniss, von Leistungssicherheit und Gewinn war.

III. Gesetz: Gesetz der Pollaplasie (πολλαπλασιος, vielfach) Gesetz der Multipeln. Unbeschadet des vorigen Gesetzes kann sich ein Element mit einem andern nach mehr, als Einem Typus vereinigen; das vorige Gesetz der Atropie gilt dann in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0079-6 DFG

aller Strenge für jede einzelne dieser Typen, ohne ihrer Mehrheit zu widerstreiten. Die Erfahrung hat nun gezeigt, dass in einem solchen Falle die relativen Mengen des andern Elementes, mit denen sich ein und dieselbe Menge des einen Elementes in mehrfachen Typen verbindet, unter sich in einem sehr einfachen rationellen, geometrischen Verhältniss stehen, dessen Coëfficienten die natürliche Zahlenreihe oder sehr einfache Brüche wie: $^3/_2$, $^5/_2$, $^7/_2$ etc. darstellen. Die Menge des zweiten Elementes in der höhern Type ist somit immer ein ziemlich einfaches Multiplum von der in der niederen Type enthaltenen Menge desselben Elementes. So verbinden sich 14 Theile Stickstoff mit 8 Theilen Sauerstoff zu Stickoxydul, NO, mit 16 Theilen Sauerstoff zu Stickoxyd, NO_2, mit 24 Theilen Sauerstoff zur salpetrigen Säure, NO_3, mit 32 Theilen Sauerstoff zu Untersalpetersäure, NO , endlich mit 40 Theilen Sauerstoff zur Salpetersäure, NO_5, die Coëfficienten oder einfachsten Ausdrücke des Verhältnisses obiger Sauerstoffmengen 8, 16, 24, 32, 40, sind aber 1, 2, 3, 4, 5, oder die natürliche Zahlenreihe. Die Annahme der niedersten Type als einer Einheit, auf welche alle übrigen bezogen werden, ist allerdings eine willkührliche und wird gewöhnlich so gewählt, dass die wenigsten Brüche und die einfachsten Verhältnisse erscheinen.

IV. Gesetz: Gesetz der Metallagie (μεταλλαγος, Umtausch), Gesetz der Relative, des gegenseitigen Austausches, der doppelten Wahlverwandtschaft. Wenn 2 chemische Verbindungen ab und cd bei ihrem Zusammentreffen nach dem Vorgange der doppelten Wahlverwandtschaft sich umsetzen, und die Menge von b gerade hinreicht, um mit der Menge von d die neue chemische Verbindung bd zu bilden; — so reicht (unter der Voraussetzung der Affinität zwischen beiden) die Menge von a gleichfalls gerade hin, um mit der Menge von c die zweite neue chemische Verbindung ac darzustellen- Wenn schwefelsaures Kali und salpetersaurer Baryt in solchem Verhältnisse gelöst zusammentreffen, dass die Schwefelsäuremenge des ersten mit der Barytmenge des zweiten Salzes gerade auf die stöchiometrische Verbindung des schwefelsauren Baryts zu bilden vermag; — so reicht auch die im zweiten Salze enthaltene Menge der Salpetersäure gerade hin, um mit der im ersten Salze enthaltenen Kalimenge die stöchiometrische Verbindung des neutralen salpetersauren Kalis zu produciren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0080-7 DFG

V. Gesetz: Gesetz der Allagotimie (von ἀλλαγοτιμος, tauschwerthig, gleichwerthig), Gesetz der Aequivalente. Dieses Gesetz ist eigentlich schon in dem Vorhergehenden enthalten, und nur eine consequente Ausdehnung desselben auf alle Elemente. Die Erfahrung hat zuerst die relativen Mengen ermittelt, in denen sich alle übrigen Elemente mit einem willkührlich als Einheit und Ausgangspunkt angenommenen Elemente verbinden.

Mit A,	verbindet sich B, C, D, E, F, ...
Menge: 1. Einheit.	in der Menge β, γ, δ, ε, φ, ...

Diesem Schema zufolge verbindet sich A_1 mit $B\beta$, zu A. $B\beta$, in welcher chemischen Verbindung auf die Einheitsmenge von A, die Menge β vom Stoffe B entfällt. Für die übrigen Verbindungen von A ermittelte die Analyse folgende quantitative Formeln: A_1 $C\gamma$, A_1 $D\delta$, A_1 $E\varepsilon$, A_1 $F\varphi$, u. s. w.

Verband man nun in geeigneten Experimenten alle A gegenüber geprüften Elemente untereinander, so sah man bald, dass sie in denselben relativen Mengen in die neue Verbindung eingingen, in welchen sie sich der willkührlich angenommenen Einheit von A gegenüber gegenseitig vertreten hatten. Die chemische Verbindung BF erfolgte nach dem Zahlengesetze $B\beta$ $F\varphi$, die Menge β von B, die sich mit der Menge φ von F vereinigt, und umgekehrt, ist völlig dieselbe, in welcher sich die beiden Elemente B und F mit der angenommenen Einheit des Elementes A vereinigt und vertreten hätten.

Man hat daher nur die Menge eines bestimmten Elementes willkührlich als Einheit zu setzen, und die relativen Mengen dieser einzigen Verbindungsreihe jenes Elementes mit allen übrigen mit analytischer Strenge zu ermitteln, um sogleich mit aller Sicherheit jene Zahlen zu kennen, in welchen sich je zwei oder mehrere Elemente untereinander zu Verbindungen vereinigen, in welchen sie sich nach einem gewissen der Qualität des Stoffes unzertrennlich anhängenden Massenmomente vertreten oder äquivaliren können, — also, um eine Aequivalententabelle zu construiren. Die Chemiker sind übereingekommen, die erste und letzte willkührliche Annahme auf den Sauerstoff = 100, oder auf den Wasserstoff = 1 zu beziehen, wornach sich alles nach unveränderlichen Zahlengesetzen gestaltet. Beide Umrechnungsweisen bietet mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0081-3 DFG

allen durch neuere, genauere Bestimmungen angebrachten Correkturen die beigegebene Tabelle.

Die in obigem Schema mit griechischen Buchstaben bezeichneten Elementemengen: 1, α, β, γ, δ, ε, φ, u. s. w. sind somit die eigentlichen Aequivalentzahlen. Man ist dahin übereingekommen, in der Formelschrift mit dem Symbol eines Elementes nicht nur den Qualitätsbegriff eben dieses Elementes, sondern auch den Quantitätsbegriff des ihm zugehörenden Aequivalentes zu verbinden. O (Symbol des Sauerstoffs, Oxygen) bedeutet also nicht blos Sauerstoff schlechtweg, sondern 8 oder 100 Gewichtstheile Sauerstoff, je nachdem man den Wasserstoff (H = 1) oder den Sauerstoff (O = 100) als willkührliche Einheit annimmt. H bedeutet nicht blos Wasserstoff schlechtweg, sondern 1 oder 12½ Gewichtstheile Wasserstoff, je nachdem man wieder die eine oder die andere willkührliche Einheit wählt. So bedeutet nun HO nicht schlechtweg eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in beliebigen Gewichtsverhältnissen, sondern eine bestimmte Verbindung von 8 Gewichtstheilen Sauerstoff und 1 Gewichtstheil Wasserstoff in 9 Gewichtstheilen Wasser. 9, die Summe von 8 + 1 ist nach dem ersten Gesetze der Holorrhopie das Aequivalent des Wassers als chemischer Verbindung: die Summe der Aequivalente der einzelnen Bestandtheile, da bei der Verbindung nichts an Gewicht verloren gehen kann und HO ist nicht blos das Schema, sondern die Constitutionsformel des Wassers, welche die Zahlengesetze seiner Bildung und Zusammensetzung involvirt. Berechnet man die Menge der einzelnen Bestandtheile nicht auf das Aequivalent, sondern pracktischer Bequemlichkeit wegen, auf je 100 Theile der Verbindung, so erhält man die procentuelle Zusammensetzung eines Körpers: 100 : x = 9 : 1;

$$x = \frac{100}{9} = 11,\ 111\ldots\ldots\ 100 - 11,\ 11\ 1\ldots\ldots = 88{,}889.$$

Das Wasser besteht somit aus 88,889% Sauerstoff und 11, 111.... Procenten Wasserstoff.

Da man sich nun bei der in der Chemie herrschenden atomistischen Grundhypothese alle Atome als kleinste Theilchen gleich gross denken muss, da es im Unendlichkleinen keine Grössendifferenzen mehr gibt, so folgt aus der Thatsächlichkeit der verschiedenen Aequivalente die weitere Annahme, das die Atome verschiedener Elemente ungleich schwer seien, und desshalb nennt man die Aequivalentzahlen auch Atomgewichte. Der erstere Name

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0082-9 DFG

ist desshalb der bessere, weil er frei von jeglicher Hypothese, unmittelbares Ergebniss der Erfahrung ist.

Atom-Volum, Volum-Atom.

Die Wissenschaft hat zwei Mittel, um die Relationen der Quantität zu erforschen und zu bestimmen, das Gewicht und das Volum, hergenommen von den zwei unmittelbarsten und nie fehlenden Eigenschaften der Materie, der Gravitation und Ausdehnung, der Schwere und Raumerfüllung, Die bisherige Darstellung hat sich an die Beziehungen des Gewichtes gehalten, die Aequivalente wurden aus den Wägungen der Analytik abstrahirt und berechnet. Einige französische Chemiker haben es nun versucht, den andern Weg zu gehen und die stöchiometrischen Gesetze aus den volumetrischen Relationen der Elemente abzuleiten. Die Volumbestimmung kann aber nur beim flüssigen und gasigen Aggregatzustande der Stoffe jenen hohen Grad strengwissenschaftlicher Genauigkeit erreichen, den Fundamentalversuche über stöchiometrische Gesetze erheischen. Da nun der flüssige Zustand bei den allermeisten Elementen nur durch höhere Temperaturen herbeizuführen ist, wodurch zu nahmhaften Störungen mittelst der Verdampfung Anlass gegeben wird, so blieb nur der gasige Aggregatzustand als zuverlässig dem Experimente übrig. Wirklich haben sich hiebei einfache Volumverhältnisse für die chemische Verbindung gasiger Elemente herausgestellt, die zwar nicht dieselben, aber ebenso einfach oder noch einfacher sind, als die früher entwickelten multipeln Gewichtsverhältnisse; die Wissenschaft besitzt ausgezeichnete Arbeiten über diesen Gegenstand und bei vielen nicht leicht Verbindungen eingehenden organischen Stoffen wird die Bestimmung der Dampfdichte und die Berechnung des Dampfvolumens das einzige Mittel zur Feststellung ihres Aequivalentes und ihrer rationellen Formel bleiben; — aber nichts destoweniger bringt uns die Volumtheorie bei der Unmöglichkeit ihrer völligen consequenten Durchführung in so auffallende und schreiende Widersprüche mit der durchgängig anwendbaren Gewichtstheorie der Aequivalente, dass sie, ohne ihr interessereiches und folgewichtiges Studium theoretischer Seits aufzugeben, praktischer Seits als beherrschendes Grundprinzip verlassen, und vor der Hand der Aequivalententheorie geopfert werden müsste.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0083-4 DFG

Ohne weiters in diesen Gegenstand einzugehen, wollen wir Ihn nur durch ein Beispiel erläutern. Während 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit einem Gewichtstheile Wasserstoff sich zu 9 Gewichtstheilen Wasser vereinigen, verbinden sich 2 Volumina Wasserstoffgas mit 1 Volum Sauerstoffgas zu 2 Raumtheilen Wassergas (Wasserdampf). Unter der früher schon erwähnten, unerlässlichen Annahme gleicher Raumgrösse der Atome muss daher die volumetrische Formel des Wassers H_2 O geschrieben werden. Um dieses H_2 in Raumtheilen nicht etwa mit H_2 in Gewichtstheilen zu verwechseln, wird es mit $\overline{H}$ oder $^{v}H_2$ bezeichnet, und Volumatom genannt. Aus diesem Beispiele sieht man zugleich, dass 3 Raumtheile der Bestandtheile 2 Raumtheile der chemischen Verbindung bilden: von $\frac{3}{3}$ des ursprünglichen Volums sind also nur $^2/_3$ in der erfolgten chemischen Verbindung erhalten: das fehlende Drittheil wird Volumencontraction genannt.

Theilt man das Aequivalent eines Elements, das man sich als absolutes Atomgewicht denken kann, durch das spezifische Gewicht dieses Stoffes, so nennt man den erscheinenden Quotienten Atomvolum; da das absolute Gewicht eines Körpers zufolge der Physik gleich ist dem Produkte des spezifischen Gewichtes in das Volumen, $Q = V\ S$, so sieht man, dass man ein Recht hat, den vorerwähnten Quotienten Atomvolum zu nennen, denn es ist $\frac{Q}{S} = \frac{VS}{S}$ wirklich gleich V.

III.

Charakteristik.

Die naturwissenschaftliche Charakteristik eines Körpers, d. h. die Bestimmung aller seiner wesentlichen Merkmale, an denen er immer wieder erkannt werden kann, ist eine doppelte, erstens eine physikalische und zweitens eine chemische.

Erstens: physikalische Charakteristik.

a. Optische Ch. Sie beschäftiget sich mit den Verhältnissen des Lichtes zum untersuchten Stoffe.

Der Körper setzt dem Durchtritte des Lichtes die geringsten Hindernisse entgegen, dann heisst er durchsichtig, diaphan.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0084-0 DFG

Absolut durchsichtige Körper, d. h. solche, welche den Lichtdurchtritt wie durch ein Vacuum gestatten, gibt es nicht, überhaupt ist die Durchsichtigkeit eine sehr relative Eigenschaft. Luft und Wasser sind in dünnen Schichten scheinbar völlig durchsichtig, sehr dicke Schichten von Luft erscheinen bereits blau und trüber, ebenso erscheinen grosse Wassermassen grün. Andrerseits wird das undurchsichtige Gold als sehr dünne Plattgoldschicht grünlich durchscheinend. Setzt ein Körper dem Lichtdurchtritte bedeutendere Hindernisse in den Weg, ohne denselben fast ganz zu verweigern, so heisst er durchscheinend, transparent. So sind manche Harze, manche Gummiarten, der edle Opal nur durchscheinend. Manche Krystalle, die durch den Kern gesehen, ganz undurchsichtig scheinen, sind an den Kanten, also in dünnen Plättchen, noch durchscheinend. Undurchsichtig heisst derjenige Körper, der den Durchtritt des Lichtes fast völlig verweigert. Die Thatsache, dass Menschen durch langen Aufenthalt, in den dunkelsten Räumen, endlich die umgebenden Dinge unterscheiden, also sehen lernten, spricht wegen der Unentbehrlichkeit des Lichtes beim Sehakte sehr zu Gunsten eines gleichfalls nur relativen Werthes der Undurchsichtigkeit. Undurchsichtig, durchscheinend und durchsichtig sind also eigentlich nur Gradunterschiede in demselben Vorgange, in dem spärlicheren oder reichlicheren Durchtritte der auffallenden Lichtmenge durch die molekulären Interstitien eines Körpers. Ist der Lichtdurchtritt durch einen imaginären Querschnitt eines Körpers eine ununterbrochene, homogen leuchtende Fläche, so nennen wir den Körper klar, ist er hingegen an einzelnen kleineren oder grösseren Stellen unterbrochen oder gedämpft, so nennen wir den Körper trübe. Die Transparenz ist daher eine gleichförmige totale Dämpfung, die Trübung hingegen eine unterbrochene, ungleichförmige, mit lichtstärkern Interstitien abwechselnde Dämpfung des durchtretenden Lichtes. Das Licht tritt aber nicht einfach durch die Körper hindurch, wie bisher angenommen wurde, sondern wird bei seinem Durchtritte durch dichtere oder dünnere Medien von seinem geradelinigen Einfallsstrahle abgelenkt, gebrochen, und da das weisse Licht nicht homogen, sondern eine Summe der prismatischen Farbenstrahlen ist, von denen jeder einzelne andere Ablenkungen erfährt, andere Brechbarkeit besitzt, so wird das Licht bei seinem Durchtritte durch Körper nicht nur gebrochen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0085-6
DFG

sondern auch zerstreut, d. i. in seine Farbentheile zerlegt. So wie aber der weisse Lichtstrahl einerseits eine Summe farbiger Elementarstrahlen ist, so ist er andrerseits ein Produkt zweier polarer Faktoren, zweier entgegengesetzt schwingender Strahlen, welche unter gewissen Umständen getrennt auftreten können, und den Vorgang der doppelten Brechung darstellen, wie man ihn bei vielen ungleichaxigen Krystallen und namentlich beim isländischen Doppelspathe (rhomboedrisches Kalkhaloid, Kalkspath CO_2, CaO) beobachtet hat. Trifft das Licht auf die Trennungsgränze dünnerer oder dichterer Medien, so tritt es nicht nur gebrochen durch, sondern ein Theil des auffallenden wird auch zurückgeworfen, reflektirt, gespiegelt, wobei gleichfalls Dispersion d. h. Farbenzerlegung und unter gewissen Umständen, wie bei der doppelten Brechung das Freiwerden der zwei entgegengesetzt schwingenden Strahlen oder die Polarisation des Lichtes auftreten kann. Die Farbe, welche ein Körper in Folge der Zerlegung des durchgelassenen Lichtes zeigt, nennt man Durchgangsfarbe; diejenige, die er durch die Zerlegung des auffallenden und reflektirten Lichts empfängt, nennt man Spieglungs- oder Reflexfarbe. Sind beide Färbungen gleich, oder kömmt überhaupt nur eine zu Stande, so ist der Körper einfärbig, Monochromie, sind aber beide, wie sie es ihrem Ursprunge nach recht gut sein können, verschieden, so sieht der Körper bei durchgelassenem Lichte anders gefärbt aus, als bei auffallendem; ein solcher Körper ist wechselfärbig, Dichroismus; reicht die blosse Veränderung des Einfalls- und Reflexionswinkels der Strahlen zur Veränderung der Farbe hin, so heisst der Körper schillernd, Enallochromie. Das durchgelassene Licht erzeugt also an den Körpern die Grade der Durchsichtigkeit und Klarheit, und einen Theil der Färbung, das reflektirte Licht erzeugt die matte oder glänzende Oberfläche und den andern Theil der Färbung. Je gleichförmiger der Reflexionsvorgang, d. h. je paralelller die Richtungen der reflektirten Strahlenbündel, die sich in ihrer Wirkung dadurch verstärken, desto stärker der Glanz. Je verworrener die Reflexion ist, d. h. je unregelmässiger die nach allen Richtungen hin auseinanderfahrenden reflektirten Strahlenbündel sich kreuzen, und in ihrem Effekte sich folglich stören und behindern, desto matter, glanzloser ist die Oberfläche eines Körpers. Eine sehr vollkommene, regelmässige Reflexion,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0086-2 DFG

gepaart mit verschiedener farbiger Zerlegung des Lichts, stellt die eigenthümlichen Metallfarben und den Metallglanz dar. Die Reflexion fehlt weder je, noch ist sie je vollkommen, ihr Werth ist also eine ebenso relative Grösse, wie der der Durchsichtigkeit. Ein Körper, der alles Licht regelmässig reflektirte, würde gar nicht selbst gesehen werden können, sondern nur die Bilder der auffallenden Lichtbündel darstellen. Vorrichtungen, die dieser theoretischen Gränze der totalen Reflexion sich möglichst nähern, ohne sie je erreichen zu können, werden Reflektoren oder Spiegel genannt (Katoptrik). Durchsichtige von sphärischen, elipsoidischen oder parabolischen Segmenten begränzte Körper, welche das durchgelassene Licht auf eigenthümliche Weise brechen, werden Refraktoren oder Linsen genannt, (Dioptrik) u. zw. Sammellinsen (konvex), wenn sie die Divergenz der austretenden Strahlen vermindern (presbyopische Gläser), und Zerstreuungslinsen (konkave), wenn sie die Divergenz vermehren (myopische Gläser). Von der starken Brechung in solchen Linsen hängt die Vergrösserung des Bildes ab, aber eben wegen der ungleichen Brechbarkeit der farbigen Lichtelemente tritt dabei die störende Chromasie oder farbige Säumung der Bilder auf; da zufolge grösserer Krümmungen der Linsenoberfläche die Randstrahlen mit den Centralstrahlen zu erhebliche Winkel bilden, um für paralell zu gelten, so wird die theoretische Vereinigung aller austretenden Strahlen in einem Punkte: dem Focus, und dadurch die Deutlichkeit und Schärfe des Bildes prak tisch vereitelt, (sphärische Aberration), beide Störungen, die Chromasie und sphärische Aberration hat man dadurch beseitigt, dass man aus verschieden zerstreuenden Gläsern (Crown- und Flintglas) und aus in verschiedenem Sinne gekrümmten Linsen ein zusammengesetztes Linsensystem darstellte, das bei gleicher Vergrösserung das Bild mit vieler Schärfe und ohne farbige Säume zeigte; (Achromatische und aplanatische Linsen). Aus diesen nun werden die bessern Lupen und die zusammengesetzten Mikroskope gebaut. Die Linse oder das Linsensystem, durch welche das vergrösserte Bild des Gegenstands entsteht, heisst Objektiv, und die Linse oder das Linsensystem, durch welche dieses optisch vergrösserte Bild des Gegenstandes betrachtet wird, heisst Okular.

Einige Körper, namentlich der Demant, haben die Eigen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0087-7 DFG

schaft, längere Zeit insolirt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, sofort im dunklen Raume selbst zu leuchten, ja selbst farbig zu strahlen. Man hat sie Photophage oder Lichtsauger genannt.

Die Nomenklatur der Farben hat viel subjektives und willkührliches, da eine gegebene Farbe sehr selten mit einer reinen homogenen Grundfarbe des prismatischen Spektrums zusammenfällt. Man nimmt desshalb gewöhnlich zur Vergleichung mit bekannten Körpern oder zur Nüancirung und Farbenmengung seine Zuflucht, so z. B. röthlichblau, lasurblau, scharlachroth, stahlgrün, saftgrün etc. Bei solchen Farbenmengungen ist aber der Umstand nicht ausser Acht zu lassen, dass je zwei complementäre Farben: grün und roth, blau und orange, violett und gelb, nicht getrennt neben einander vom Auge wahrgenommen und empfunden werden können, sondern sich, je nach dem Grade ihrer Helligkeit, zu einem mehr minder reinen Weiss ergänzen. Dieser Umstand wird sehr häufig absichtlich benützt, so z. B. wird die gelbliche Farbe des reinsten krystallinischen Zuckers in grösseren Massen durch einen minimen Ultramarinzusatz zu reinem Schneeweiss vernichtet, ebenso wird der gelbliche Stich, den jede alte, noch so rein gewaschene Leinwand bietet, durch Bläuung mit Smalte hinweggenommen; ebenso wird in der Glasfritte die grünliche Farbe des aus eisenschüssigem Quarze bereiteten Glasflusses durch einen Zusatz von Braunstein (Manganhyperoxyd, Glasmachermagnesia), welcher für sich rothe Glasflüsse gäbe, neutralisirt, oder optisch gebleicht.

Was die weiteren Diffractions- (Beugungs-) und Interferenzphänomene betrifft, so muss zugleich mit der weitern Begründung der Euler'schen Undulationstheorie auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden.

Das Leuchten im Dunkeln wird beobachtet: 1. beim Phosphor in der wachsgelben entzündlichen Allotropie desselben und hängt theilweise von dem Verdampfen, theilweise von der Oxydation desselben zu phosphatischer Säure (PO^5, PO^3) ab. Dass nicht blos die Oxydation das Leuchten bedinge, zeigt der Versuch, im Dunklen Wasserstoffgas über Phosphor zu leiten, wobei trotz dem Ausschlusse allen Sauerstoffs Lichtentwicklung auftritt. Im Sauerstoff leuchtet Phosphor nur bei einem gewissen Grade der Verdünnung des Gases, gleichviel ob sie eine absolute (Verdünnungs-Luftpumpe) oder eine relative, durch Gegenwart ande-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0088-3 DFG

rer indifferenter Gase bedingtes sei (atmosphärische Luft); Phosphor der in sauerstoffhältiger Luft leuchtet, ozonisirt dieselbe auch: d. h. versetzt ihr Oxygen in den activen, electrisch-allotropen Zustand. — Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas (PH_3) entzündet sich bei seinem Austritte in oxygenhältige Luft mit röthlichgelben Lichte, schwachem Geräusche und ringförmigen schweren weissen Rauche (Phosphorsäure Hydrat: $(PH_3 + O_8 = PO^5)\ HO_3$) unter Verbreitung eines starken Geruches, der an faule Fische erinnert, (oder besser, letztere riechen nach ersterem;) allein es ist dies eine wahre Verbrennung, die gleichsam explosiv auftritt, nothwendiger Weise Oxydation ist, und auch am hellen Tage gesehen wird, also nichts mit dem stillen continuirlichen, nur im Dunkeln wahrnehmbaren Leuchten des Phosphors gemein hat.

2. Bei faulen organischen Resten. Todte Seethiere, Cadavertheile, morsches, verwesendes Holz leuchten oft im Dunkeln. Die Literatur hierüber ist eben so alt als reich und oft verwebt mit den sonderbarsten bald mährchenhaften, bald afterklugen Hypothesen. Nach den neuesten Untersuchungen (Heller) dürfte diese Lichtentwicklung nicht dem chemischen Verwesungs- oder gar Fäulnissprocesse, nicht der Oxydation (latenter Verbrennung, Verwesung) oder gar der Phosphorwasserstoffentwicklung gebühren, sondern ein biochemisches Phänomen der Pflanzenzelle darstellen, und in lebenden mikroskopischen Pilzen *(Rhizomorpha noctiluca)* zu suchen sein, die sich den todten organischen Stoff (Hirn, Harn, faules Fleisch, alte Würste, faule Fische, Muscheln, morsches Holz), diese Wahlstatt chemischer Zerstörung, zur Keimstätte erwählten, und gleichfalls nur die erste mildere Phase der Zersetzung ausdauern, da die fortschreitende Fäulniss auch sie verchlingt und ihr nächtliches Leuchten verlöschen macht. Ausser den sehr mannigfaltigen, leicht begreiflichen streng wissenschaftlichen Unterscheidungsmitteln der Chemie und Mikroskopie zwischen Phosphor-Leuchte und Pilzschein mag als schnelles ein empirisches aber sicheres Verfahren, das rasche und heftige Anblasen der im dunkeln leuchtenden Fläche empfohlen werden. Eine angeblasene Phosphorleuchtfläche verdunkelt für den Moment des Anblasens, um gleich nachher mit dem Leuchten wieder zu beginnen. — Eine angeblasene Pilz — Leuchtfläche leuchtet auch während des stärksten Blasens ohne Flackern ruhig unverändert weiter.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0089-2 DFG

3. Lebende Thiere leuchten gleichfalls öfters im Dunkeln, ja selbst für höhere Gefässpflanzen (*Dictamnus* etc.) wird diess behauptet. Wo hier nicht optische Täuschungen oder elektrische Phänomene im Spiele sind, scheint das Leuchten von Fettzellen auszugehen, die mit dem Nervenmarke in einem gewissen histologischen und mit der ganzen Lebensfrische des Thieres in einem gewissen causalen Zusammenhange zu stehen scheinen. (Seeinfusorien, Quallen, Lampyris, Leuchtkäfer.)

4. Das von Ausgleichungen molekularer elektrischer Spannungen herrührende Nachtleuchten wurde an den verschiedensten Salzen, während des Festwerdens aus Lösungen, während des Krystallisationsvorganges, oder bei Stoss und Schlag (Zucker-Phosphorescenz) oder endlich im lebenden Körper höherer Thierklassen und der Menschen (Leuchten der Katzen- und Menschenhaare) beobachtet.

In neuester Zeit hat Herapath eine Verbindung durch Zusammenbringen von einer essigsauren siedenden Lösung des Chininsulfates mit alkoholischer starker Jodtinktur dargestellt, deren mikroskopische Kryställchen bei durchgelassenem Lichte blassbräunlich fast farblos, bei auffallendem und reflektirten Lichte aber sehr schön grünmetallglänzend sind, und die turmalinartige Polarisations-Phänomene unter dem Mikroskope zeigen; fallen nemlich zwei der Krystallplättchen in paraleller Richtung (der Axen) aufeinander, so sieht man sie etwas dunkler als eines allein, aber immer noch deutlich bräunlich grau diaphan: kreuzen sie sich aber, dreht sich das obere Blättchen auf der ruhenden Unterlage des untern um 90°, so erscheint ein völlig dunkler Durchschnitt der beiden Krystalle.

β. Elektrische Charakteristik. In Bezug auf elektrisches Verhalten, kann ein Körper 1. sich als Isolator erweisen: wie Glas, viele Gemmen und Silikate, der Demant oder 2. als Leiter, wie alle duktilen spezif. schweren, dichten Körper, namentlich die Metalle, der Graphit, Flüssigkeiten. Absolute Isolatoren gibt es so wenig als absolute Conduktoren; das relative Isolationsvermögen der ersten wird Coërcitivkraft, das immer noch in etwas bestehende Hemmungsvermögen der Leiter Widerstand genannt.

3. Ein Körper kann beim Reiben in einen unipolaren electr.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0090-6 DFG

Spannungszustand gerathen: Bernstein, Harze, Glas-Demant, oder bei mehraxigen Krystallen selbst in einen bipolaren electr. Zustand durch Reiben versetzt werden: Turmalin, Axinit. Solche Körper nennt man Idioelektrische: sie sind mit kausaler Nothwendigkeit auch gute Isolatoren.

4. Andere Stoffe sind Elektromotoren, das heisst sie veranlassen bei ihrem Contacte mit Flüssigkeiten und heterogenen anderen Gliedern ihrer Reihe die Strömung der differenzirten Elektricität. Zu ihnen zählen im Allgemeinen die souverainsten Leiter oder Conduktoren.

Auch diese beiden Verhältnisse haben keine absoluten Gränzen. Es scheint jede molekuläre Veränderung, sei sie auch noch so fein und flüchtig, Störungen des elektrischen Gleichgewichtes zur Folge zu haben; es scheint dass jede Reibung, jeder Druck, jede Verdünnungs- und Verdichtungswelle, die das starre System aggregirter Moleküle durchschreitet, — jede Erwärmung und Erkältung somit, ja selbst jede Berührung nicht absolut homogener, nicht absolut gleich dichter Stoffe einen elektrischen Ausschlag zur Folge haben, so dass kein physikalisches oder chemisches somit auch kein vitales Phänomen, sich ohne alle elektrische Färbung abspielen könne; für das letztere (Bioelektricismus) haben Matteuci's und Du Bois Reymond's Forschungen fundamentale Beweise geliefert, da sie von Nerv zum Muskel, vom Querschnitt beider zum Längschnitte mit Hülfe vortrefflicher Multiplikatoren und feiner Galvanometer ewig kreisende elektrische Ströme nachwiesen.

γ. Magnetische Charakteristik. Das Verhalten der Körper zu Magneten (namentlich starken Elektromagneten) ist ein doppeltes.

1. Entweder ein frey mit möglichster Verminderung aller Bewegungshindernisse und Torsion, vor Luftzug geschützt, zwischen den Polen eines starken Hufeisenmagneten aufgehängtes Stäbchen der zu prüfenden Substanz (bei Gasen und Flüssigkeiten ein hiemit gefülltes möglichst dünnwandiges Röhrchen) stellt sich (während der Strom-Induzirung) axial $\frac{ab}{NS}$: das eine Ende des Stäbchens a gegen den Nordpol und das andere b gegen den Südpol = magnetische Körper (Eisen, Nickel, Kobalt, Sauerstoff etc. oder:

2. Es stellt sich aequatorial: $N \overset{a}{\underset{b}{S}}$ d. h. rechtwinklig zur Pol-Verbindungslinie = diamagnetische Substanzen (die meisten übrigen Elemente). Gemenge beider machen mit der Pollinie weder einen geraden (180° magnetisch) noch einen rechten (90° diamagnetisch), sondern irgend einen andern Winkel. Die Stäbchenrichtung divergirt dann umsoweniger von der Pollinie, je stärker der magnetische Bestandtheil in dem Gemenge vertreten ist.

Die magnetischen Körper werden von den Magnetpolen somit angezogen, die Diamagnetischen aber abgestossen. (Erstere Action ist dem Grade nach meist weit stärker als letztere.)

Ein activer Magnet ist ein magnetischer Körper mit zwei Polen und einem Indifferenzpunkte; noch sovielmal zerstückt, ist jeder Bruchtheil wieder ein vollkommener Magnet. Diamagnetische Körper können nie active Magnete werden. Magnetische Körper sind es wenigstens nicht immer; häufig nur in gewissen Stellungen (paralell der magnet. Erdaxe) oder in unmittelbarer Nähe und Berührung mit einem act. Magneten: weiches Eisen. Gewisse molekuläre und chemische Zustände verleihen aber den magnetischen Körper eine sogenannte Coërcitivkraft für die einmal durch Contact mit einem act. Magneten oder, was eigentlich kaum etwas anderes bedeutet, durch Verharren in der Erdmagnetaxe erlangte magnetische Polarität: künstl. Magnete. So wirkt der Kohlenstoffgehalt des coërcitiven Stahls im Gegensatze zum transitorischmagn. weichen Eisen, so wirkt auch der mechanische molekularverändernde Act häufigen Hämmerns; desshalb ist in der Werkstatt eines Schlossers fast jedes eiserne Werkzeug bleibend magnetisch. Der active Magnet gibt sich durch sein Verhalten zu einem zweiten oder zu einer Magnetnadel zu erkennen.

Die gleichen Pole stossen sich ab, die ungleichnamigen ziehen sich an. Bringt ein Pol eines Activmagneten den Nordpol der Nadel zum Weichen, (Abstossung, Nordpol) so zieht er den Südpol der Nadel an, und umgekehrt; während bloss passivmagnetische Körper z. B. ein horizontal gehaltenes Stück weichen Eisens gegen beide Nadelpole ohne Unterschied sich gleich, das heisst attractorisch, und diamagnetische Körper sich ebenfalls gleich, das heisst repulsorisch verhalten. Glüht man einen Activ-Magneten, so hat er seine (active) Polarität verloren; aber er ist passiv-magnetisch geblieben und nicht etwa diamagnetisch geworden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0092-8 DFG

Fossil sind namentlich zwei natürliche vorwaltende Magnete; das Eisenoxyduloxyd oder der Magneteisenstein und das homologe Sulfuret, der Magnetkies; der Name Magnet stammt von der Stadt Magnesia, dem erstbekannten Fundorte der natürlichen Magnete.

δ. Thermische Charakteristik. Jeder erwärmte Körper strahlt nach allen Richtungen in seine freie Umgebung Wärme aus, bis er sich mit der Temperatur seiner Umgebung ins Gleichgewicht gesetzt hat. Die Wärmestrahlen werden in ganz ähnlicher Weise wie die Lichtstrahlen reflektirt, durchgelassen, gebrochen, verschluckt und polarisirt. Eine berusste Steinsalzlinse lässt kein Licht aber alle Wärmestrahlen einer Flamme durch = sie besitzt Diathermansie, sie ist diatherman, wärmedurchlassend. Eine Kupfervitriollinse lässt gewisse farbige Lichtstrahlen, aber fast keine Wärmestrahlen durch, sie ist atherman. Eine Sammellinse, ein Hohlspiegel sammelt nicht blos das Licht der Sonne zu einem scharfen kleinen Bildchen der Sonne im Focus; sie sammeln auch die Wärmestrahlen der Sonne, sie konvergirend brechend, zu einem Brennpunkte, in welchem durch ein passendes System solcher dioptrischer und katoptrischer Apparate erstaunlichhohe Wärmegrade hervorgebracht werden können, daher ihr anderer Name: Brenngläser und Brennspiegel. Das Wärmestrahlungsvermögen gleich erwärmter verschiedenstofflicher Körper ist ungleich.

Ausser der strahlenden Wärme, die bis zur Lichtentwicklung gesteigert das Glühen der Körper veranlasst (rothe Lichtentwicklung = Rothgluth; weisses Licht = Weissgluth) gibt es noch eine geleitete Wärme. Auch in der Leitungsfähigkeit für Wärme verhalten sich verschiedene Körper verschieden, aber wie bei der Leitungsfähigkeit für Elektrizität scheint der Grund verschiedenen Verhaltens mehr in molekularen als elementarchemischen Differenzen zu liegen; so scheinen auch hier wieder alle duktilen und malleablen Körper (in Dräthen und Platten) von grosser Dichte im Allgemeinen die besten Wärmeleiter; dass dies zufällig die Metalle sind, hängt nicht von ihrer chemischen Natur, sondern eben nur von der Vorliebe ab, mit der sie im Drathzuge und auf dem Ambos unter Hammerschlag und Walze sich zu Dräthen ausstrecken und zu Platten auswalzen lassen, denn dieselben Metalle büssen im chemisch reinen aber pulverförmigen Zustande ihre hohe Wärmeleitungsfähigkeit bedeutend ein. Nur die Flüssigkeiten, die meist gute Conduktoren der Elektrizität darstellen, sind fast immer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0093-4 DFG

schlechte Wärmeleiter, so dass in ihnen die rasche Erwärmung bis zum Sieden bei der Erhitzung des Bodens des Gefässes, in dem sie sich befinden, nicht auf Rechnung der in ihnen nach aufwärts fortgeleiteten Bodenwärme, sondern einer durch Dichte-Differenzen hervorgerufenen Strömung kommt, die man durch suspendirte feine Theilchen, welche sie errafft und fortreisst, sichtbar machen kann. Die am Boden ruhende Flüssigkeitsschichte wird durch Wärmeannahme von der erhitzten Gefässwand aus, spezifisch leichter, weit ausgedehnter und steigt daher nach aufwärts, während eine kalte Schichte nachsinkt und so fort bis die ganze Wassermasse diese Erwärmungsphase durchlaufen hat, worauf mit der ersten, nunmehr wieder untersten Schichte das Spiel von Neuem aber in höherem Wärmegrade beginnt. Erhitzt man eine Flüssigkeit in einer langen untengeschlossenen Röhre, in der sie bei untergestellter Flamme in wenig Minuten sieden würde, von der Seite an ihrem oberen Niveau, so kann man so mehrere Gramme der Flüssigkeit unter dem heftigsten Sieden verdampfen, während die unterste Bodenschichte noch völlig unerwärmt ist, ein direkter Beweis der geringen Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit für Wärme, ein gleiches gilt für die Gase.

Die Wärme dehnt alle Körper aus, wesshalb sie auch als der reale Grund der früher behaupteten Repulsiv- oder Expansionskraft gilt. Alle stofflichen Moleküle ziehen sich einander an, und streben der möglichsten Näherung und grössten Dichte zu. Man denkt sich die Moleküle der Körper nun mit inkompressiblen aber durch Ein- und Austritt vergrösser- und verkleinerbaren imponderablen Wärmehüllen wie mit Atmosphären umgeben, die dem Condensations- und Attractionsbestreben der Moleküle als repulsive und expandirende Actionen entgegenwirken. In ihrer Uebermacht liegt die Begründung des gasigen, in ihrem Gleichgewichte die des flüssigen, in ihrem Zurücktreten gegen die Molekularanziehung (Cohäsion) die des festen Aggregatzustandes, der nur relativ und indirekt von der stofflichen Qualität abhängig ist. So kennen wir Quecksilber und Wasser in allen drei Aggregatzuständen. Alle Wärme die einem Körper zugeführt, zur Binnenvergrösserung seiner ursprünglichen Wärmehüllen benützt wird, und eine Änderung im Aggregatzustande veranlasst, wird latent, der Messung entrückt, sie scheint zu verschwinden, ist aber nur gebunden, da sie bei der rückläufigen Bewegung wieder frei wird. Siedendes

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0094-9 DFG

Wasser zeigt beim freien Verdampfen bis auf den letzten Tropfen 100° C., so viel Wärme auch zugeführt wird: alle diese Wärmezufuhr ist im Dampfe latent, zur Dilatation der Wassermolekel, zur Schwellung der Wärmehüllen verbraucht worden, wird aber bei der Condensation des Dampfes zu Wasser wieder ungeschmälert frei. Schmelzendes Eis zeigt gleichfalls immer 0° C. am Wärmemesser, soviel Wärme ihm auch zugeführt wurde.

Das Wasser macht von der allgemeinen Ausdehnung der Körper durch Wärme insofern eine Ausnahme, als es von +4°C. an sowohl nach aufwärts als abwärts ausgedehnt und somit spez. leichter wird.

Diese auffallende Regellosigkeit fällt schwer in die Wagschaale bei der Begründung des terrestrischen Klimas. Es ist demnach spez. leichter als Wasser; die Bodenschichte der Gewässer kann sich nicht leicht unter + 4°C durch Lufteinfluss abkühlen, da alle kälteren Schichten obenauf schwimmen bleiben und mit der Bildung einer starren absperrenden Eisdecke den weitern Abkühlungsprocess sistiren. Wäre dies nicht, so würde sich bei jeder etwas andauernden Abkühlung der Winterluft unter 0° C rasch Grundeis bilden, die Ströme würden zu gletscheröden riesigen Eissträngen, an denen die ganze Kraft der Sommersonne vergebens aufthauen würde: unser Klima wäre ein trostlos-ödes, unfruchtbares, unwohnliches.

Ist die Ausdehnung der Körper durch die Wärme ein Naturgesetz, so kann sie als solches wohl Beschränkungen durch andere koordinirte Naturgesetze, — aber keine Ausnahme dulden. Obige scheinbare Regelwidrigkeit beim Eise ist nun auch wirklich keine Ausnahme vom Gesetze, sondern nur eine Abweichung von der Regel, bedingt durch den modifizirenden Nebeneinfluss der Krystallisation im Eise, die einem prästabilirten Axenzuge folgend die erstarrenden Moleküle in solchen Dichtigkeitsverhältnissen aneinanderreiht, dass Volumszunahme und Dichteverringerung die nothwendige Folge ist. Wasser, das man in Russland in vollgefüllt verbleiten Mörsern, tief unter den Gefrierpunkt ruhig abkühlte, und durch eine Erschütterung sofort zur plötzlichen Krystallisation zwang, sprengte unter explosiver Erscheinung durch seine unbezwingliche Ausdehnung zum Zeichen der ungeheuren Kraft die metallenen Mörser.

Zu den wenigen Ausnahmen der allgemeinen Körper-Ausdeh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0095-5 DFG

nung durch Wärme gehört ausser dem Wasser das bei 4°C. am dichtesten ist, noch der Thon der sich beim Brennen zusammenzieht; allein wie beim ersteren die Aenderung der Molekularkonstitution: die Krystallisation die Ursache dieser scheinbaren Anomalie ist, so stellt beim Thone die chemische Veränderung, Verlust des Wassers den Grund derselben dar. Auf diess Princip hat man eigene Pyrometer gegründet, die in der an einer Skala gemessenen Verkürzung von Thoncylindern eine Messung sehr hoher Hitzegrade gestatten. Die sonst allgemeine Ausdehnung der Körper durch Wärme kann ein genaues Maas dieser freien Wärme selbst abgeben: Thermometrie; die Ausdehnung der permanenten Gase durch Wärme, die gleichmässigste und bedeutendste, ist als Wärmemaass im Differenzial und Lufthermometer benützt. Die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Wärme, minder gleichförmig und gross, aber sehr praktisch messbar, ist für hohe Kältegrade namentlich im Alkohol- und für Wärmegrade im gewöhnlichen Quecksilber-Thermometer benützt. Die Beziehungen zwischen der Celsius- oder Centesimal-, der Reaumurschen- u. Farenheit'schen Scale sind in der beigefügten Tabelle angegeben. Vereinigt man ein horizontalröhriges Alkoholthermometer, in dessen Röhre ein Glasstückchen eingetaucht liegt, das in Folge der Adhäsion beim Zurückweichen des Alkohols, der zur deutlicheren Sichtbarkeit mit Alkanna gefärbt ist, mitgenommen und zurückgeschoben wird, ohne zu Folge seines grössern spez. Gewichtes dem vorschreitenden ausgedehnten Alkohol zu folgen, das also den Stand der tiefsten Contraction, der grössten Kälte bezeichnet, mit einem horizontalröhrigem Quecksilberthermometer, in dessen Röhre ein zu Folge seiner spez. Leichtigkeit stets oben auf dem Quecksilber getragenes Eisenstäbchen zwar bis zum Punkte grösster Ausdehnung der Hitze vorgeschoben, aber nicht mehr zurückgenommen werden kann, so hat man den Thermometrographen, der von selbst die in der Beobachtungszeit vorgekommenen Maxima und Minima der Temperatur notirt, und durch blosses Aufklopfen und Neigen in den Normalzustand behufs erneuten Experimentes versetzt werden kann. Das Glasstückchen wird zum tiefsten Kältepunkte zurückgeführt; das Eisenstäbchen bleibt am Punkte der höchsten stattgehabten Erwärmung liegen.

Ein sehr empfindliches Thermoskop für feine Untersuchungen stellt auch die thermoelektrische Wismuth-Antimonsäule dar,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0096-1 DFG

die bei ungleicher Erwärmung oder Erkältung der Löthstellen, sei sie auch noch so gering, einen schwachen proportionalen Strom veranlasst, der mittelst eines multiplicatorischen Transportes einen entsprechenden vor- oder rückläufigen Ausschlag der eingeschalteten empfindlichen astatischen Magnetnadel als Maas der Wärme veranlasst.

Heterogene Stoffe bedürfen ungleicher Wärmemengen, um auf gleiche Temperaturen erwärmt zu scheinen; d. h. sie haben eine verschiedene Wärmekapacität; die unter dieser Bedingung aufgenommene Wärmemenge wird ihre spezifische Wärme genannt, und die des Wassers bei Bestimmungen vergleichsweise als Ausgangspunkt und Einheit angenommen. Constante Temperaturen stellen für Einen und denselben chemisch reinen Körper sein Schmelzpunkt, sein Erstarrungspunkt und sein Siedepunkt dar. Namentlich aber der letztere nur unter denselben barometrischen Verhältnissen, bei Gleichheit des Luftdruckes, wesshalb bei genaueren Messungen die Thermometer-Angabe eine barometrische Correktur erfahren muss. Da der Luftdruck in letzter Instanz von der Belastung der unteren Luftschichten mit dem Gewichte aller auf ihnen ruhenden, bis an die Atmosphärengrenze reichenden Luftmassen abhängig ist, so ist klar, dass er in höheren Schichten geringer sein müsse, als in den tiefsten (Princip der barometrischen Höhenmessung), in Folge dieses auf hohen Bergen verminderten Luftdruckes rückt daselbst auch der Siedepunkt des Wassers beträchtlich herab, und fällt endlich so tief, dass alles Wasser, das man über rohe Nahrungsmittel gegossen, eher verdunstet und verdampft, ehe die zu ihrer chemischen Aufschliessung, zum Gahrkochen nöthige Temperatur erreicht werden konnte, was namentlich zuerst beim Fleische und den Leguminosen eintritt. Desshalb kömmt Wasser selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter den Recipienten der Exantlationspumpe zum heftigen Sieden und Wallen, zur Dampfbildung und Vergasung, ein Umstand, den die Technik der Zuckerraffinerie durch die Kochung im Vacuum-Kessel, ausbeutet und der namentlich der Pharmacie behufs der Darstellung von Extrakten aus leicht oxydirbaren, zersetzlichen und anbrennenden Substanzen nicht angelegentlich genug empfohlen werden kann.

An der oberen freien Oberfläche der Flüssigkeiten geht wohl bei allen ein stetiger allmähliger Verdampfungsprocess vor sich (Trock-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0097-7 DFG

nen nasser Körper etc.), ja das Wasser scheint selbst als Eis ohne vorausgegangene Schmelzung direkt verdampfen zu können; im Unterschiede von dieser steten unvermeidlichen Verdampfung nennen wir Sieden jenen Vorgang, bei dem sich nicht nur an der freien Oberfläche, sondern allerseits auch im Innern der Flüssigkeit Dampfbildung einstellt, deren gebildete Dampfblasen bei ihrem stürmischen Entweichen durch die Flüssigkeits-Masse hindurch jene Bewegungs-Erscheinung veranlassen, die man in Folge ihrer äussern Ähnlichkeit mit Wellen das Wallen genannt hat.

Werden die von einer siedenden Flüssigkeit aufsteigenden und entweichenden Dämpfe (verdichtbare Gase) in einem vom Siedegefässe entfernten Raume (Vorlage) durch Druck oder Abkühlung oder beides wieder zur Flüssigkeit verdichtet, kondensirt, so heisst dieser Vorgang Destillation, und liefert einerseits oft das beste, ja einzige Mittel zur Reindarstellung gewisser Stoffe, und ihrer Trennung von nicht oder doch nicht bei dieser Temperatur flüchtigen Beimengungen und Verunreinigungen, (destillirtes Wasser, Alkohol-, Aether-, Chloroform-, ätherische-Oehl-Destillation), andererseits gibt die Destillation, wenn sie mit eingesenktem Thermometer geschieht, oft selbst ein Prüfungs- und Bestimmungsmittel der untersuchten Substanzen ab.

Während man bei gewöhnlichem Atmosphären Luftdruck im Freien eine Flüssigkeit nicht über ihren Siedepunkt erhitzen kann, da alle überflüssig zugeführte Wärme sogleich zur Dampfbildung verwendet und latent wird, — kann man im verschlossenen Raume, also bei erhöhtem durch die Expansion des bereits entstandenen, gesperrten, gespannten, überhitzten Dampfes bewirktem Luftdrucke die Erhitzung weitaus höher treiben, wie diess im Papinianischen Topfe geschieht, wovon gleichfalls die Pharmacie in vielen Fällen bei der Extraktion schwerlöslicher Materien grossen Vortheil ziehen könnte.

Die Kühlvorrichtungen zur Auffangung und Condensation der abdestillirten Dämpfe können sehr mannigfacher Art sein: immer muss dabei das Princip festgehalten werden, den heissen Dämpfen eine möglichst grosse Berührungsfläche mit dem zufliessenden kalten Wasser zu bieten, letzteres von oben als erwärmtes somit spezifisch leichteres abfliessen zu lassen und behufs öfterer Reinigung des Apparates, der trotz seiner bedeutenden Ausdehnung zur Raumersparniss schlangenartig gewunden und in sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0098-3 DFG

zusammengerollt sein muss, ihn so zu konstruiren, dass die Auseinandernahme der einzelnen Bestandtheile weder viel Kosten noch viel Zeit erheischt.

Wenn durch Wärmezufuhr ein fester Körper ohne sich zu zersetzen, sogleich mit gänzlicher oder doch äusserst rascher Überspringung des flüssigen Aggregatzustandes sich in ein Gas — einen Dampf verwandelt, und so rückwärts aus dem dampförmigen Zustande durch Abkühlung und Verdichtung gleich unmittelbar fest wird, wobei häufig die regelmässigste Krystallisation im Spiele ist, so nennt man diesen Vorgang Sublimation. Die Verwerthung dieses Prozesses ist dieselbe, wie bei der Destillation. So bilden sich aus abgekühlten Schwefeldämpfen unmittelbar mit Überspringung der flüssigen Aggregatform die *flores sulfuris* hervor. So ist der Schnee als gefrorner Wasserdampf, starr gewordenes Wassergas, ein wahres Sublimat des Wassers.

Bei dem Sublimationsprozesse fallen entweder Schmelz- und Siedpunkt, die Temperatur des schmelzenden und verdampfenden Körpers völlig zusammen, oder sie differiren so wenig, dass in der Praxis kein Zwischenzustand bemerkbar wird. Es liegt kein stichhältiger Grund gegen die theoretische Annahme vor, dass hinlänglich hohe Temperatur alle Körper fluidisiren und vergasen könne und müsse.

Wo das Experiment demnach scheitert, mag der Grund einerseits in unserem Unvermögen so hohe Wärmegrade hervorzurufen, anderseits in sekundären chemischen Zersetzungen, der dem Versuche unterworfenen Substanzen liegen. So z. B. soll die Kohle, die sich im Knallgasgebläse und Brennpunkt der stärksten Deflagratoren bisher unschmelzbar erwies, bei der ungemein hohen Temperatur, wie sie die Stauung starker elektrischer Ströme in schlechten Leitern hervorruft, in minimen Mengen sich gasifiziren und nach ihrer raschen Wiederverdichtung demantharte Molekule bilden.

So gelingt es jetzt, die so lange für unschmelzbar gehaltene Kreide zu schmelzen und in hohle Formen zu den niedlichsten Carraramarmorstatuetten zu giessen, (eine Erfindung, die mehr für die Plastik zu werden verspricht, als die Photografie für die Malerei, ja eben so viel, als die Buchdruckerei für die Schrift;) — seit man die Kreide in luftdicht verschlossenen Gefässen erhitzt, so dass die sonst störender Weise ausgetriebene Kohlen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0099-1 DFG

säure an den Kalk gebunden zu bleiben genöthigt ist; die solchergestalt leichter als Eisen schmelzbar gewordene Kreide erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen weissen Steinmasse, die dem Carraramarmor nicht nur ähnlich, sondern selbst in geogenetischer Hinsicht (Druck und Hitze) mit ihm identisch ist.

Der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt eines Körpers fallen nicht, wie es die Abstraktion der Theorie verlangen müsste, immer zusammen. Eine Substanz, die bei $+75^0$C schmilzt, erstarrt im geschmolzenen Zustande ruhig dem Abkühlen überlassen, oft erst bei $+70^0$C; einmal erstarrt wird sie aber nicht etwa schon bei 71, 72, 74^0, sondern wieder erst bei $+75^0$C flüssig. Diese Divergenz des Schmelz- und Erstarrungspunktes erklärt sich vielleicht allgemein aus dem Beharrungsstreben der Masse, in irgend welchen einmal überkommenen Zuständen. — Auch der Schmelz- und Erstarrungspunkt, genau thermometrisch eruirt, sind gute wissenschaftliche Controllen für die Indentität und chemische Reinheit einer Substanz.

Zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung organischer Verbindungen scheint ein eigener, höchst interessanter kausaler Zusammenhang zu obwalten. So wird der Siedepunkt von Kohlenwasserstoffen durch den Eintritt eines Carbon-Atoms um 35^0C erhöht, und durch den Eintritt eines Hydrogenatoms um 15^0C erniedrigt; so liegt der Siedepunkt einer Säure 63^0C höher als der ihres Methyloxydsalzes und 44^0C höher als der ihres Äthyloxydsalzes; wobei also für:

T (Säure) ($g+63^0$); ($\gamma+44^0$) $T+C_2\ H_3\ O.\ g^0.$; $T+C^4\ H^5\ O.\ \gamma^0.$ je 2 (CH) je 19^0C entfallen.

Als ein weiterer Unterfall der thermischen Charakteristik, mag die durch die Wärme herbeigeführte und veranlasste chemische Zersetzung der Substanzen gelten, während die bisherigen Fälle sich bloss mit Änderung des molekulären Aggregatzustandes beschäftigten, ohne in der chemischen Constitution der Versuchskörper etwas zu ändern: so das Schmelzen, Sieden und Verdampfen.

Verbrennung ist jede chemische Verbindung, die mit solcher Energie erfolgt, dass hiebei (die Thätigkeit der Moleküle und der Ätherhüllen ausbricht und fern wirkt) Licht und Wärme frei wird. Die energische (photothermische) Oxydation, (die gewöhnliche Wärmeerzeugerin in unseren Öfen,) ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0100-7 DFG

somit nur ein vereinzelter Fall der allgemeinen Verbrennung. Verbrennen können Substanzen bei Ausschluss der Atmosphäre: so z. B. die Congreve'schen Raketten, die Brander, Phosphor unter Wasser mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kali zusammengebracht, wo sich die fünf Sauerstoff-Atome der Chlorsäure mit grösster Energie unter Licht- und Wärme-Entwicklung mit dem Phosphoratome zu Phosphorsäure vereinigen.

($P, ClO^5 KO, SO^3 = PO^5, Cl, SO^3 KO$.) Hier ist trotz des Luftausschlusses das chlorsaure Salz gleichsam der Träger und die Quelle starren Sauerstoffes; es ist also hier die Verbrennung noch immer eine Oxydation geblieben. Wenn man gepulvertes Antimonmetall in Chlorgas wirft, oder Eisenfeile im Schwefeldampf erhitzt, so bildet sich unter allen Erscheinungen einer echten Verbrennung dort Antimonchlorid, hier Eisensulfür, also in keinem Falle ein Oxyd und es ist somit klar, dass Verbrennung ein höherer, weiterer Begriff sei, als Oxydation.

Wenn Eisen an der Luft rostet, entwickelt es im Grunde genau ebenso viel Wärme, als wenn ein ihm gleiches Gewicht im Sauerstoffgase verbrannt worden wäre. Nur ist diese Wärme so zu sagen in der Zeit verdünnt und kann somit nicht in entschiedener Weise zur Wahrnehmung gelangen. Man hat sie desshalb, so wie die sie begleitende Oxydation oder Verbrennung, wie wohl nicht ganz richtig „latent" genannt; latent im wissenschaftlichen Sinne ist sie aber nicht, denn sie kann im freien Zustande durch empfindliche Thermoskope nachgewiesen werden, besser wäre dafür der Name: insensible Wärme. Flamme ist brennendes Gas. Eine Flamme kann nicht ohne Verbrennung, sehr wohl aber eine Verbrennung ohne Flamme gedacht werden.

Die Dünnheit und Distanzgrösse der Molekeln im gasigen, (elastisch-flüssigen) Aggregatzustande ist kaum im Stande, jene Intensität von Lichtwellen auszustrahlen, wie sie bei unseren Leuchtflammen Erforderniss ist. So brennt Wasserstoffgas, Alkoholdampf im Sauerstoffgase zwar mit enormer Wärme-Entwicklung aber sehr geringer Leuchtkraft, die aber sogleich erscheint, wenn nach dem Drummond'schen Principe in die heisse, kaum sichtbare Flamme ein starrer nicht flüchtiger, gleichviel ob verbrennlicher oder unverbrennlicher Körper ein — und zum Roth- oder gar Weissglühen gebracht wird; (z. B. Kalk, (Solarlicht,)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0101-3 DFG

arsenige Säure oder Antimonoxyd, (bengalisches Weissfeuer;) diesen starren, in Folge der Weissgluth seiner schwebenden dichteren Molekel die Leuchtkraft einer Flamme bedingenden Körper, liefert im Leuchtgase (C_4 H_4) und unsern gewöhnlichen Kerzenflammen der aus den thermisch zersetzten Körpern abgeschiedene Kohlenstoff.

Jede solche leuchtende Flamme besteht aus einem soliden Kegel der, dem grossen oder kleinen improvisirten Docht-Gasometer entströmenden inflammablen Gase und aus zwei hohlen Kegelmänteln, deren äusserster der Brenn- oder Hitzekegel, deren innerer der Leucht- oder Glanzkegel heisst. In ersterem, der als äusserste Flammenhülle die Zungen-, Pyramiden- oder Kegelform der aufwärts strebenden Flammengase (πυραμις πυρ das Feuer) bedingt, ist zu Folge des allseitig peripherischen, ungehemmten, durch thermische Luftventilation angeregten Sauerstoffzutritts die Verbrennung des Leuchtgases eine vollständige: C_4 $H_4 + O_{12} =$ 4 aq. + 4 CO^2.

Ein Gas: Kohlenwasserstoff ist der Brenner und Gase, Wasserdampf und Kohlensäure sind die Produkte. Eben desshalb leuchtet trotz des Maximums der Hitze dieser Kegel nicht. Die Ursache der nothwendig kegelförmigen Gestalt jeder Flamme erklärt sich leicht aus folgendem: Der Querschnitt des Dochtes ist ein Kreis, (der Docht selbst wenigstens meist cylindrischer Form;) die Dochtfadenstränge wirken mit ihren Interstitien wie ein aufsaugendes, Flüssigkeiten proportional mit der Enge ihres Lumens um so höher über das Niveau des grossen Communicationsgefässes hebendes Capillar-Röchen-System. Beim Anzünden einer Kerze verbrennt ein Dochtstückchen: an der von ihm hiebei ausgestrahlten Wärme schmilzt die Oberfläche des Talgcylinders zu einem seichten See geschmolzenen flüssigen heissen Fettes; der Apparat der Kerze verwandelt sich von selbst in den der Öldochtlampe. Die Capillarität saugt das flüssige Fett bis in die äusserste verkohlende, glühende Dochtrose, wo es im Kleinen (gerade wie in den glühenden Galeren-Cylindern eines Gasofens, im Grossen die Steinkohle etc.) durch thermische Zersetzung, trockene Destillation in Leuchtgas verwandelt wird, das, dem Querschnitt des Dochtes entsprechend, als cylindrische Gassäule und seiner spezifischen Leichtigkeit wegen, stets nach aufwärts zu entweichen strebt. So verhielte sich auch völlig die Sache,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0102-9 DFG

wenn das Gas nicht selber angezündet würde und zu verbrennen gezwungen wäre. Wie aber nun der unterste erste Theil des Gascylinders im erhitzten Zustande mit dem den Docht allseitig umfluthenden Sauerstoff der Luft zusammentrifft, so verbrennt er an seiner Oberfläche theilweise, wird somit dünner, von kleinerer Basis, je weiter er vorrückt; da der Sauerstoff nun stetig an ihm zehrt, so wird er als stetig verschmälerter Cylinder d. h. als Kegel aufsteigen und enden. In dieser Spitze des Brennkegels koncentrirt sich die weit aus grösste Hitze, die thermische Leistungshöhe der betreffenden Flamme; wird sie durch ein Luftgebläse noch angefacht und an den Ort ihrer Einwirkung gelenkt, so stellt sie die Oxydationsflamme des Löthrohres dar.

Der innere hohle Kegelmantel oder der Leuchtkegel, der wie die ganze Flamme Leuchtgas oder ein analoges Gas vom Dochte zugeführt erhält, kann nur dürftig Sauerstoff beziehen, da ihn der äussere Brennkegel von der Luft abschliesst. Dieser Abschluss ist allerdings kein vollkommener, da die völlig verbrannte, lose, expandirte Dunsthülle Interstitien läst, durch die der athmosphärische Sauerstoff zum Flammenkern sich Bahn zu brechen sucht, aber er ist immerhin bedeutend genug, um eine völlige Verbrennung des Leuchtgases nicht zu gestatten; er reicht aber aus, um den inflammableren Theil, den Wasserstoff zu Wassergas zu verbrennen, während der Kohlenstoff, keines Oxygens mehr theilhaftig, in feinvertheiltem Zustande abgeschieden und in der heissen Wasserstoffflamme lebhaft weissglühend und leuchtend wird, bis er endlich beim Vorschreiten seines Flammensegmentes in die äussere Brennfläche übertritt und zu Kohlensäure verbrennt. Scheidet sich Kohlenstoff in zu grosser Menge ab, so reicht die unveränderliche Hitze der Wasserstoffflamme, worin er flottirt, nicht mehr hin, ihn in Weissgluth zu versetzen, wohl aber wird er noch gelb- und rothglühend. Die Flamme ist trübe und roth geworden; unter noch ungünstigeren Bedingungen und bei gehinderter disproportionaler Oxygenzufuhr, kann er selbst durch den Brennkegel unverbrannt entweichen, um sich an kalte Körper anzulegen: die Flamme russt.

In dem inneren soliden Gaskegel herrscht zwar grosse Hitze, weil die umgebenden Leucht- und Brennkegel auch nach innen fortwährend Wärme strahlen, aber keine chemische Zersetzung (Kohlenstoffabscheidung), daher Dunkelheit und keine Oxydation

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0103-5 DFG

(Verbrennung,) weil aller Sauerstoff, der durch die Interstitien des Brennkegels eindringenden Luft im Leuchtkegel verzehrt wurde. Ein Phosphorstückchen, das man rasch in das dunkle Innere einer breitbasigen Kegelflamme einführt, bleibt darin ohne sich zu entzünden, was in Folge seiner erfolgten Erwärmung nunmehr sogleich geschieht, wenn man die Flamme ausbläst, und den luftabsperrenden schützenden Mantel somit hinwegnimmt. Dieser dunkle Flammenkern ist somit im Allgemeinen heisses Leuchtgas, er stellt die sogenannte Reductionsflamme des Löthrohres dar, da in der Wärme die brennbaren Gase begierig Sauerstoff sehr vielen Oxyden entziehen und ihre Radikale dadurch reduciren.

Die Körper können nun theils mit theils ohne Flamme verbrennlich, theils unverbrennlich sein. Diese Unterscheidungen sind manchmal sehr relativ und willkürlich. Die flammende Verbrennung ist die kennlichste unbestreitbarste, die sowohl mineralischen Stoffen und Elementen, als vorzugsweise sogenannten organischen Stoffen eigen sein kann. (Phosphor, Schwefel, Äther.) Die Verbrennlichkeit ohne Flamme (stummes Glühen) Verglimmen wird nur bei auffallend chemischer Zersetzung (Oxydation) und Schwärzung (Kohlenabscheidung) der Substanz, oft von charakteristischem Gerüchen begleitet, angenommen und als Eigenschaft sogenannter organischer Verbindungen betrachtet, (Harnsäure etc.,) obwohl sie durchaus nicht allen zukommt; da manche ohne alle Schwärzung verbrennen und verflüchtigen. Die Art der Sauerstoffzufuhr und der Temperatursgrad bringen eben ganz wesentliche Modifikationen hervor.

Wichtiger ist als Reinheitskriterium der Analytik die empirische Probe, ob eine Substanz auf dem Platinlöffelchen ohne Rückstand (Asche, Mineralsalze) oder mit Hinterlassung eines solchen verbrenne (oder verflüchtige.)

Wäre z. B. die muthmassliche Verfälschung eines Chinin-Präparates mit Gyps zu konstatiren, so genügte hier die Glühprobe. Reines Chinin bläht sich auf, schmilzt, brennt, stösst aromatische, bitterkratzende Dämpfe aus, fängt Flamme, verkohlt, und auch der letztere etwas hartnäckigere kohlige Anflug des Platins verschwindet völlig beim weiteren Glühen; jede Gypsbeimengung würde aber unfehlbar als unverbrennlich zurückbleiben und sich im Glührückstande verrathen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0104-0 DFG

ε. Molekuläre Charakteristik. Den letzten Grund aller Expansions- und Repulsions-Phänomene in die Imponderabilien und zwar zumeist in die Wärme verweisend, gibt man heutzutage nur attractorische Grundkräfte der ponderablen Masse zu, wohin mit Umgehung der fernwirkenden Gravitation, die Cohäsion und die Adhäsion zu zählen sind.

Die Cohäsion ist die Anziehung zwischen den homogenen Molekeln eines Körpers, (mit unmessbar kleiner Brennweite ihrer Aktion.) Sie bedingt in ihrer Relativität zur Wärme, wie diess bereits früher entwickelt wurde, die Aggregatform der Körper. Von ihrem Grade im starren Aggregate ist die Weiche und Härte, von der Relativität zwischen Molekel und Interstitien oder Molekularporen ist die Dichte (spezifisches Gewicht,) die Dehnbarkeit und Sprödigkeit der Körper abhängig.

Die Adhäsion ist die Anziehung zwischen den heterogenen Molekeln der Körper (mit unmessbar kleiner Brennweite der Aktion,) deren Spiel eine Summe und nicht ein homogenes Produkt wie die Affinität hervorruft. Eine stetige Adhäsion einer Flüssigkeit wird Befeuchtung genannt; in diesem Sinne gibt es selbst relativ völlig trockene Flüssigkeiten, so z. B. wird unsere Haut von Quecksilber ebenso wenig nass als Eisen; ein in Quecksilber eingetauchtes Goldstück wird aber triefend nass herausgezogen. Die Adhäsion zweier Körper ist keine Constante: sie variirt selbst bis zum völligen Verschwinden, so tanzt ein schwerer Wassertropfen, der kaltes Platin auseinanderfliessend benetzt hätte, auf glühendem Platin als abgeplattetes Sphäroid ohne zu kochen, um endlich ein Opfer seiner langsamen peripherischen Vergasung zu verschwinden: und bloss desshalb, weil Wasser zu glühendem Metall keine Adhäsion mehr besitzt, daher der breite Contact fehlt ohne den, der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers zu Folge, nur eine sehr träge, durch die Latenz der Vergasung aufgewogene Wärmezufuhr statt haben kann. (Leibenfrost'scher Versuch.)

Was die Härte betrifft, so hat man im Sinne der Mineralogen zehn willkührliche Grade festgesetzt und zwar als: 1. den Talk, als 2. das Steinsalz oder den Gyps, als 3. den Kalkspath, als 4. den Flussspath, als 5. den Apatit, als 6. den Adular oder Feldspath, als 7. den Quarz, als 8. den Topas, als 9. den Kor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0105-6 DFG

und und als 10. den Demant, welcher der härteste aller bekannten Körper ist, weder von der englischen Stahlfeile noch von sonst irgend einem Körper geritzt und desshalb nur von seinem eigenen Borde (Pulver) geschliffen werden kann. Wird nun ein Körper vom Korund mächtig geritzt, während er selbst den Topas in entschiedener Weise ritzt, von eben diesem Topas aber selber nicht im mindesten geritzt oder angegriffen wird, so liegt die Härte dieses Körpers offenbar zwischen der des Korunds: neun und der des Topases: acht, und wird mit 8,5 bezeichnet. Namentlich bei der Anfertigung der sogenannten Zahnpulver ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass kein Bestandtheil derselben die Härte des Zahnschmelzes erreiche oder wohl gar übertreffe, weil sonst die zur Reinigung vom Zahnbelege unbedingt nöthige feilenartige Wirkung des Pulvers in eine zu scharfe ausarten würde, die sich über kurz oder lang durch Usur des Schmelzes und hereinbrechende Zahnfäule rächen müsste.

In dieser Beziehung erfüllt das käufliche Federweiss alle Anforderungen des besten Zahnpulvers, da es bei seiner bedeutenden Feilkraft nichts destoweniger den Schmelz nicht usurirt und seine chemische Einwirkung auf die Zahnsubstanz völlig gleich Null ist. Etwaige Färbung mit Drachenblutharz, eine Zugabe von, laxes Zahnfleisch adstringirendem Katechu und einigen Tropfen ätherisches Zimtöl würden auch den trivialeren Anforderungen völlig genügen.

Die Härte ist keine der chemischen Stofflichkeit constant anhängende Eigenschaft; denn ein und dasselbe Element wie z. B. der Kohlenstoff erreicht im Demant die höchste Härte während er in dem weichen abfärbenden Graphite als Zeichenstift benützt werden kann.

Was die andere Cohäsionserscheinung in Vereinigung mit der allgemeinen Gravitation der Moleküle betrifft, das spezifische Gewicht nämlich, so ist es ein weit schärferes und constanteres Merkmal der chemischen Individualität. Das spezifische Gewicht ist eigentlich das Mass der Dichte, worunter man das Verhältniss der einen Raum erfüllenden Moleküle zu ihren Interstitien versteht. Wie jedes Mass, bedarf auch dieses eines willkürlichen Ausganges und Vergleichungspunktes. Für Flüssigkeiten und feste Körper hat man die Dichte des Wassers bei 4°C, oder von anderen Seiten bei 14°R. und 776 Mm. oder 28″ N. B. als Ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0106-2 DFG

heit angenommen. Für die Bestimmung spezifischer Gewichte der Gasarten hat man die atmosphärische Luft als Ausgangspunkt gewählt.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes kann bei festen Körpern mit der hydrostatischen Wage vorgenommen werden. Das absolute Gewicht eines Körpers ist offenbar das Produkt zweier Factoren: der Dichte, mit welcher der Körperraum durch die Masse besetzt ist, und eben dieses Raumes selbst. $Q = VS$ somit ist nach einfacher algebraischer Function: $S = \frac{Q}{V}$ d. h. das spezifische Gewicht ist der Quotient des absoluten durch das Volum. Die absolute Gewichtbestimmung leistet jede genau ausschlagende Wage; gelänge es nun noch das Volum scharf zu bestimmen, so wäre die Erforschung des spezifischen Gewichtes zu einer einfachen Rechnungsaufgabe geworden. Ein Körper der im Wasser untersinkt, wiegt unter Wasser um das Gewicht des durch ihn verdrängten Wassers weniger; durch die Differenz zweier Wägungen des einmal in der Luft befindlichen trockenen Körpers, und des andernmals in Wasser untergetauchten, nunmehr leichter erscheinenden Körpers, erfährt man also genau genommen, das absolute Gewicht Q' — des von ihm verdrängten Wassers, d. h. des Wassers von dem Volumen des Körpers. Dieses Q' wird also gleich sein müssen $= VS'$, worin V das gleiche Volum des verdrängten Wassers oder des eingetauchten Körpers, und S' das unbekannte spezifische Gewicht oder die Dichte des Wassers bedeutet. Nennt man nun als willkürlichen Ausgangspunkt die Dichte des Wassers $S' = 1$, so geht obige Formel über in: $Q' = V$ und somit unsere erste Formel in: $S = \frac{Q}{Q'}$ über, was mit Worten Folgendes bedeutet: Man findet das spezifische Gewicht eines Körpers, wenn man sein absolutes Gewicht durch seinen bei der Wasserwägung erlittenen Gewichtsverlust theilt. Diese Wägung unter Wasser geschieht auf einer empfindlichen Wage, deren einer bedeutend verkürzte Schenkel an seinem hochschwebenden Schälchen einen feinen tarirten Draht oder Faden trägt, an welchem aufgehängt der fragliche Körper in das der Temperatur nach normirte Wasser eines untergestellten Gläschens frei spielend eintaucht. Es ist selbst verständlich, dass diese Art von Dichtebestimmung nur auf solche Substanzen anwendbar ist,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0107-8 DFG

die spezifisch schwerer als Wasser und in diesem selbst unlöslich sind. Im Gegenfalle kann man sich öfters durch Anwendung einer leichteren indifferenten Flüssigkeit aus der Verlegenheit helfen, nur muss dann das Verhältniss ihrer Dichte zu der des Wassers bekannt sein und in Rechnung gebracht werden; so kann man z. B. die Dichte des auf Wasser schwimmenden und erglühenden Kaliums in Steinöl, oder die Dichte des Steinsalzes, das in Wasser löslich wäre, etwa im Mandelöle bestimmen.

Eine andere Dichtebestimmungs-Methode ist die sogenannte piknometrische: Ein kleines leichtwiegendes gewöhnlich tausend Gran schweres Fläschchen von dünnem Glase, trägt in seinem engen, innen matt geschliffenem Hälschen einen ebenfalls mattgeschliffenen dichtpassenden cylindrischen Glasstöpsel, der in seiner Mitte von einem capillaren Rohre durchsetzt ist. Unter der nöthigen thermobarometrischen Controlle füllt man dieses Fläschchen plattvoll mit der auf ihre Dichte zu prüfenden Flüssigkeit, hierauf lässt man das senkrecht gehaltene Glasstöpselchen in das von Flüssigkeit volle Hälschen des Piknometers hinabgleiten und reibt es darin durch theils drehende, theils drückende Bewegungen festschliessend ein, bei welchem Geschäfte die verdrängte Flüssigkeit durch das Haarrörchen des Stöpsels ohne störenden Lufteintritt vollständig austreten konnte. Es ist klar, dass ein solcher Apparat die hinreichende Garantie stets gleichen Volums der untersuchten Flüssigkeiten bietet. Der Wasserinhalt des tarirten Fläschchens sei nach der Temperatur normirt und ein für alle Mal bestimmt: fünfzehn Grammen schwer; mit einer anderen Flüssigkeit gefüllt, deren Dichte gemessen werden soll, ergebe sich das Gewicht nach Abzug der Taren zu 18,5; nunmehr verhalten sich bei gleichen Volumen die spezifischen Gewichte, gerade wie die absoluten, es besteht somit, da die Dichte des Wassers gleich eins ist, die Proportion: $1 : 15 = x : 18,5$; somit $x = 18,5 : 15 = 1,23333$ oder kürzer $1,2\dot{3}$: die Dichte der zweiten Flüssigkeit ist somit nahe zu 1,24; die Dichte eines Körpers wird somit piknometrisch bestimmt, indem man das absolute Gewicht des fraglichen Piknometer-Inhaltes durch das ein für alle Mal bekannte des Wasserinhaltes theilt. Selbstverständlich ist die Piknometrie nur auf Flüssiges anwendbar.

Bei Gasen muss ein Ballon mit luftdichten Hahnverschluss und bekannten Volumen mittelst der Luftpumpe luftleer gemacht,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0108-3 DFG

sofort mit dem fraglichen Gase gefüllt und unter der sorgfältigsten thermobarometrischen Controlle auf empfindlicher Wage gewogen werden; man sieht also, dass das Prinzip der Piknometrie dasselbe bleibt wie bei den Flüssigkeiten, nur muss es auf ungleich feinere und umständlichere Art gehandhabt werden.

Mohr hat an der hydrostatischen Wage, wozu er sich jeder empfindlichen Apothekerwage mit gekürztem Schenkel bedient, eine geniale Verbesserung angebracht, indem er sie so zu sagen in eine Schnellwage mit graduirtem Wagbalken und kleinen aus reitenden Drahthäckchen improvisirten Laufgewichtchen, die unmittelbar die Decimalen angeben, umwandelte.

Ein anderes Prinzip der Dichtemessung bei Flüssigkeiten stellt die Aräometrie dar, die auf dem Principe beruht, dass ein und derselbe schwimmende Körper in leichtern Flüssigkeiten tiefer einsinkt als in schwereren. Man stellt sich nunmehr hohle Blech- oder Glashülsen dar, die ein sehr langer dünner Schnabel und eine entsprechende Belastung mit Quecksilber oder Schrott zu stabilen Aufrechtschwimmern umstaltet; an der dünnen Spindelröhre ist entweder eine entsprechende empirisch ermittelte Scale angebracht, die unmittelbar die specifischen Gewichte oder willkürlichen Grade wie die Baumé's angibt, oder sie trägt ein Schälchen zur Aufnahme von Gewichten, die so lange zugelegt werden, bis das Instrument zu dem einzigen in die Glassäule eingeritzten Normalpunkte einsinkt (Volum und Gewichtsaräometer.) Es ist klar, dass die Construktion solcher Instrumente, um die übermässige Länge der Spindel zu vermeiden, zwei Reihen von Instrumenten bedinge, die eine für die Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, und die andern für die schwereren. Überhaupt erreichen die Angaben dieser Instrumente nie die Genauigkeit einer Wage, zeichnen sich aber durch die Schnelligkeit und Bequemlichkeit ihrer Handhabung in allen Fällen vortheilhaft aus, in denen es sich nicht um absolute Genauigkeiten handelt. Die Aräometrie, um die sich Meissner, Tralles Baumé und Andere sehr verdient gemacht haben, ist zum Prinzipe vieler ökonomischer und technischer Gütemesser, vieler Werthproben der Hauswirthschaft geworden, wie die Milchwage, das Galactometer: die Zuckerwage zum Messen der Güte des Mostes: das Sacharometer, die Laugenwage des Seifensieders zur Genüge beweisen; ja sie hat sich sogar in der Branntwein- und Bierwage zur be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0109-2 DFG

hördlichen Steuer-Controlle emporgearbeitet. Es ist klar, dass die Güte eines Getränkes nur bedingungsweise mit der Angabe des Aräometers stimme, so macht z. B. der Alkoholgehalt den Wein viel leichter, Zuckergehalt macht ihn schwerer; diess kann sich gegenseitig aufheben und der beste süsseste, stärkste Wein kann am Aräometer vielleicht nicht mehr zeigen und nicht weniger als der schlechteste und schaalste.

Die Dehnbarkeit der starren Körper ist entweder eine lineare Duktilität (Drahtzügigkeit) oder eine areale (Malleabilität) Schlagbarkeit, Blech- oder Blattfähigkeit, wie wir diess an den haardünnen Platindrähten und dem in der Luft verflatternden Blatt- oder Schlaggolde sehen. An die Dehnbarkeit als Symptom der molecularen Charakteristik knüpft sich zumeist das Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme. Sprödigkeit ist das Gegentheil der Dehnbarkeit und gleichfalls nur der starren Aggregatform eigen. In beiden Eigenschaften gibt es kein absolutes Maass, und sie sind oft von Temperatur-Zuständen und sonstigen Molekularverhältnissen abhängig. So ist je nach der Temperatur, bei welcher es bereitet wird, das Zink bald dehnbar, bald spröde. Dehnbar ist nicht weich und spröde ist nicht hart, obwohl spröde Körper nicht leicht weich, — und dehnbare, nicht leicht sehr hart sein dürften. Weich und hart sind Eigenschaftsbegriffe, die sich auf die schwächere oder stärkere Widerstandsfähigkeit, gegen von Aussen einwirkende Zusammenhangs-Trennungen beziehen. Der Begriff der Dehnbarkeit ist ein geometrischer. Ein Würfel, der sich in ein Parallelopiped von tausendmal grösserer Länge und proportional abnehmender Dicke und Breite ohne Continuitätstrennung, ohne Zerreissung verwandeln lässt, heisst duktil. Ein Würfel, der, während seine Dicke rasch abnimmt, sich in ein weitaus breiteres und längeres Parallelopiped, also mit zwei wachsenden Dimensionen umgestaltet, wird malleabel genannt. (Draht und Blech, Linie und Fläche.) Ein Körper, bei dem jeder augenfällige Versuch, eine oder zwei seiner Dimensionen auf Kosten zweier oder der dritten zu vergrössern, ihn zu dehnen mit der Continuitäts-Trennung oder Zerreissung endet, heisst spröde. Die Duktilität des Platins und die Malleabilität des Goldes stehen unübertroffen da.

Elastizität (Schnellkräftigkeit) ist die Fähigkeit der Moleküle eines Körpers aus Dehnungszuständen positiven oder nega-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0110-3 DFG

tiven Werthes sogleich nach dem Aufhören der sie setzenden äusseren Ursache in den ursprünglichen Zustand vor denselben, d. h. in die Ruhelage zurückzukehren. Wollte man aus Kautchouk einen Draht oder ein Blech dehnen, so würde beides gleich nach aufhörendem Zuge zu dem nahezu ursprünglichen Volumen verschrumpfen (positive Dehnung.) Oder presst man Kautschouk auf ein kleines Volum zusammen, (negative Dehnung: Compression,) so stellt er gleich nach aufhörendem Drucke sein ursprüngliches Volum wieder her. Letztere der negativen Dehnung oder Compression entsprechende Elastizität besitzen auch Gase, deren Aggregatform desshalb die elastisch flüssige genannt wird. Tropfbare Flüssigkeiten zeigen, wegen ihrer unmerkbar kleinen Zusammendrückbarkeit keine Compressionselastizität und wegen der Tropfenbildung d. h. der unendlich leichten Zerreissbarkeit ihrer Moleküle auch keine Dehnungs-Elastizität. Auch diese Eigenschaft kennt nur relative Maasse. Bestreicht man eine Tafel mit Firniss oder Fett, so dass sie in gleichförmiger Glätte spiegelt und lässt nun darauf eine Bleikugel von geringer Höhe herabfallen, so ist nach Entfernung der Kugel ein sehr schmaler Berührungsraum auf der glänzenden Oberfläche abgezeichnet, wie leicht aus dem geometrischen Grunde begreiflich, dass eine Kugel eine ebene Fläche nur in einem Punkte tangiren könne. Fällt nun aus gleicher Höhe eine elastische (federnde schnellende) Kugel, etwa aus Elfenbein, herab, so ist nach ihrer Entfernung, ein überraschend breiter, matter Berührungskreis auf der spiegelnden Fläche abgezeichnet, während die Kugel doch nach dem Falle so rund ist, als vor demselben und auch die Tafel nur in einem Punkte tangirt. Der durch die Fallhöhe gegebene Anstoss muss also in dem Auge unerreichbarer Schnelligkeit eine Abplattung, Compression, Volumsveränderung der Kugel bewirkt haben, die aber, nachdem sie sich kaum auf spiegelndem Überzuge abzeichnete und verrieth, durch die der Kugel innewohnende Elastizität ausgeglichen und zur früheren Form rekompensirt wurde. Lässt man nun die Bleikugel von einer beträchtlicheren Höhe fallen, so zeichnet sich zwar nun auch ein breiterer Tangirungskreis, aber sein Conterfei ist auch bleibend an der nun mehr abgeplatteten Bleikugel bemerklich.

Die Zerreissung des Zusammenhanges der Moleküle eines Körpers durch Stoss oder Schlag, ein Akt mechanischer Trennung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0111-9 DFG

und Verkleinerung, wird das Pulvern genannt, ist nur selbstverständlich bei einem gewissen Grade von Spröde und Härte möglich, und wird in metallenen oder gläsernen, porzellannenen und steinernen (Serpentin- und Achat)-Mörsern oder Reibschalen mittelst des Stoss- oder Reibpistilles vorgenommen. (Pulvis.) Blei, Zinn, Kautschouk lassen sich nicht pulvern. Bei ersteren vollbringt wegen ihrer grössern Härte, die Feile noch vollkommen ihren Zweck der mechanischen Verkleinerung, wenn auch nicht in gleich hohem Grade (Limatura,) bei weicheren Körpern leistet das Schab- Riff- oder Reibeisen denselben Zweck (Rasura.) Ausser dem Pulvern wird in der Reibschale mittelst des Läufers oder Pistills auch die Verreibung vollbracht, d. h. die innige mechanische Mengung heterogener Massentheilchen, die sich bereits im Zustande hoher Feinheit befinden.

Hieran schliesst sich unmittelbar der Vorgang des Schlämmens an. Die trocken auf's feinste verriebenen Pulver werden mit einer spezifisch leichteren, indifferenten Flüssigkeit übergossen und durch kräftige Züge des Pistills aufgerüttelt d. h. momentan in der Flüssigkeit suspendirt. Nun ist es klar, dass Alles nach einer Zeit der Ruhe sich wieder zu Folge der grösseren Eigenschwere absetzen muss; die gröbsten Bestandttheile werden dieses Ziel: den Boden der Reibschale zu einer Zeit erreichen, in welcher die feineren Theilchen noch im schwebenden Falle befindlich sind; giesst man nunmehr die trübe aufgeschlämmte Flüssigkeit in ein anderes reines Gefäss ab, so wird der hier sich bildende, etwas verspätete Bodensatz die weit aus feinsten Pulvertheilchen enthalten und zwar um so feiner, je später und aus je specifisch leichteren Flüssigkeiten er sich absetzte. Desshalb schlämmt Alkohol besser als Wasser *(pulveres acoholisati)*, weil er eine geringere Eigenschwere besitzt und desshalb nur die feinsten Theile auf kurze Zeit in Schwebe zu halten vermag. Der Vorgang des Schlämmens kann selbst zur Scheidung mechanischer Gemenge benützt werden, wenn zwischen dem spec. Gewichte der Gemengtheile eine merkliche Differenz obwaltet. Aus einem behufs Gewichtsübervortheilung mit Gyps versetzten Mehle lässt sich das leichtere Mehl vom schwereren Gypse vortrefflich abschlämmen und letzterer darstellen und annähernd quantitativ bestimmen. Aus einem Grün des Farbenhandels lässt sich die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0112-4 DFG

leichtere Componente: das Berlinerblau von der schweren, dem chromsauren Bleioxyde in hinreichender Reinheit abschlämmen.

Dieser Rigorismus des Pulvers und Schlämmens ist nicht etwa die blosse Laune pharmaceutischer Pedanterie, sondern ein für Chemie und Therapie gleich unentbehrlicher Akt der mechanischen Aufschliessung. Je inniger der Contakt, also je feiner das Pulver, desto gewisser und grösser ist die chemische Affinität. Der Analytiker weiss es, wie enorm wichtig diese mechanische Aufschliessung sei, und wie sie bei der Analyse der fossilen Silicate nothwendig der chemischen Aufschliessung: der Vitrifikation oder Verglasung (Frittung) vorhergehen müsse, wenn nicht die Zersetzung des Minerals eine höchst unvollständige und oberflächliche werden soll. Aber eben so muss der Therapeut, wenn überhaupt durch specielle Gründe die Pulverform geboten ist, auf die molekulare Feinheit derselben strenge sehen, damit die applikativen Mängel, die im Allgemeinen das Pulver hinter die Lösung zurückdrängen, möglichst beseitigt und ausgeglichen seien.

Die Schlämmung führt uns zur Suspension, das heisst zur Schwebe specifisch schwererer, starrer Moleküle in einer adhärirenden (also feuchten) Flüssigkeit. Auch auf Gase lässt sich die Definition ausdehnen. So ist der im Sommer so lästige Staub nichts anderes, als eine momentane Suspension des Strassendetritus in der Luft.

Werden die Durchmesser der suspendirten Massentheilchen immer kleiner, (feinere Suspension) wird die Adhäsionskraft zwischen ihnen und der Flüssigkeit immer stärker, (dauerndere Suspension) so bildet sich endlich aus dieser höchst feinen und bleibenden Suspension die Lösung *(Solutio, Lysis)* heraus, die also nichts anderes ist, als die extremste Suspension, wo die Theilchen eines starren Aggregates in ihrer unendlichen Feinheit, so in die hypothetischen Poren einer Flüssigkeit eingelagert (suspendirt) sind, dass sie mit ihr zu einem optisch - homogenen Ganzen verschmolzen, dem Lichtdurchtritte kein Hinderniss mehr in den Weg legen, während die nunmehr kräftigste Adhäsion der Flüssigkeit (des Menstruums) gerade ausreicht, um den Senkungszug der höheren Eigenschwere dieser Theilchen zu paralysiren und so eine stete, homogene Schwebe zu erhalten. Bei der Lösung überwindet die Adhäsion die Cohäsion, bei der Suspension kämpft sie bloss mit ihr. Zwischen beiden Prozessen finden sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0113-0 DFG

zahllose Übergänge. Die Filtrirbarkeit ist nicht, wie man vordem glaubte das kompetente Merkmal der Lösung. Allerdings ist das Filter ein engmaschiges und das Seihetuch ein weitmaschiges Sieb für Suspensionen, also ganz das, was ein Sieb für starre Gemenge darstellt, allein die in's unendliche wachsende Poren- (oder Maschen-) Enge (des Siebes) des Filters siebt endlich selbst wahrhaft gelöste Theile aus ihrem durchgehenden Menstruum ab; so gibt es bereits in der industriellen Technik Gypsfilter, in welchen mittelst des mechanischen Aktes der Filtration die chemische Scheidung gelöster Salze vollbracht wird; was vom Eiweiss längst bekannt ist, wird also unter gewissen Molekularverhältnissen des Filters auch für alle anderen gelösten Körper gelten, was ein helles Schlaglicht auf die Betheiligung der Endosmose, eines mechanischen Filtrationsaktes an dem chemischen Secretionsprozesse werfen dürfte. Befinden sich nämlich zwei Flüssigkeiten von verschiedenem spec. Gewichte, verschiedener Adhäsionskraft und heterogener Masse durch eine selbst anscheinend poren- und strukturlose Membran (Pflanzen- und Thierzelle) getrennt neben einander, so findet zwischen ihnen ein wechselseitiger Austausch statt, der so lange dauert, bis durch die Mengung beiderseits ein molekulärer Gleichgewichtszustand erzielt ist. Dieser Vorgang wird bei Flüssigkeiten Endosmose, bei Gasen Diffusion genannt. Wie wesentlich hier das Materiale der Scheidungsmembranen Einfluss nimmt, wird aus dem Beispiele der Sektbereitung erhellen.

Verbindet man feurigen Wein in weitmündigen Krügen mit feuchterhaltener Thierblase, so diffundirt durch sie ungehindert allmälig alles verdampfende Wasser, hingegen fast keine Spur von Alkohol. Der Wein dickt somit ein und wird, da er nichts als Wasser einbüsst viel süsser und geistiger: Kanariensekt. Verbände man aber denselben Wein mit einer Kautschoukblase, so wäre der Erfolg ein ganz anderer. Diese Scheide hielte allen Wasserdampf zurück, während der Alkohol- und Ätherdampf (Geist und Blume) ungehindert durch sie diffundirten; das Resultat dieser modifizirten Sektbereitung wäre nun aber kein Sekt, sondern ein fader, geistloser Weinjulep.

Wenn sich zwei Flüssigkeiten wegen Mangel von Adhäsion nicht gleichförmig mischen (lösen) lassen, die eine aber in der andern durch ein adhäsionweckendes Mittel suspendirt erhalten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0114-6 DFG

wird, so nennt man diess eine Emulsion und zwar nach erfolgter Haptogenmembran-Bildung, *Emulsio vera*, ohne oder vor dieser *Emulsio spuria* (echte und nachahmende Milchschwebe.)

Mandelöl löst sich im Wasser nicht und mischt sich beim Schütteln mit Wasser nicht gleichförmig; es scheidet sich, als specifisch leichter sehr rasch wieder auf der Oberfläche ab. Zusatz von Alkohol, Alkalien, Seifen zum Wasser ertheilt demselben eine grössere oder kleinere Adhäsionskraft zum Öle, die bereits nach erfolgtem Schütteln eine andauernde Schwebe *(Emulsio spuria)* bewirkt, welche mittelst des stets sich wiederholenden Aus- und Eintrittes des durchgehenden Lichtes aus einem stark lichtbrechenden Fett-Töpfchen in die schwächer brechende Wasseratmosphäre den optischen Ausdruck des „Milchigen" darbietet.

Hat man dagegen die Suspension des Mandelöles in einer eiweisshältigen alkalischen Flüssigkeit vorgenommen, so bleibt der Vorgang bei der anfänglichen *Emulsio spuria* nicht stehen. Die suspendirten Fett-Töpfchen, (die bei der *Emulsio spuria* frei sind und frei bleiben,) die sich an ihrer Peripherie im Contakte mit der luftabsorbirenden, also sauerstoffhältigen Flüssigkeit durch einen Oxydations-Prozess (ranzide Verwesung) in feine dünne Schichten von Fettsäuren umwandeln, präcipitiren hierdurch auf sich eine Molekularhülle von geronnenem fettsaurem Eiweiss (oder s. Protein,) die jedes weitere Zusammenfliessen der Öltheile hindert, den Prozess weiterer Oxydation sistirt und somit die Suspension in Permanenz erklärt. Der freie Fett-Tropfen der *Emulsio spuria* zellt sich somit in eine Haptogenmembran ein (ἁπτος Contact und γεννάω erzeugen) und wird zur Emulsionskugel der *Emulsio vera* (Thiermilch, Samenmilch.) Diese Haptogenmembran der Butter-Emulsionskugeln in der Kuhmilch muss durch den mechanischen Akt des Rührens und Schlagens durch das Buttern zerrissen werden, damit sich der frei austretende Fettinhalt zu den Klümpchen der Butter agglommeriren und abscheiden könne. Der *Emulsio spuria* bedient sich wahrscheinlich die Dünndarmdauung zur Resorption der Fette; der alkalische Gallensaft ist das emulsive Adhäsionsvehikel zwischen der wasserfeuchten Membran und dem wasserscheuen Fette. Eine *Emulsio vera* ist vielleicht in manchen Fällen, wo aus dem formlosen Bla-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0115-2 DFG

stem sich die Webung gestaltet, das *primum movens* aller Zellen-Bildung.

Die Quellung ist gleichsam der inverse, reciproke Begriff von Lösung; sie ist die Einlagerung einer Flüssigkeit in die hypothetischen Poren eines starren Körpers. Mittelst der Quellung stellt die Natur sehr zähe, schlüpfrige Körper dar, die wegen ihrer geringen Masse die Reibung bekämpfen und so zu sagen oft improvisirte Membranen darstellen, wie die Gelenkschmiere und der Thierschleim.

Menstruum heisst diejenige Flüssigkeit, die die Lösung (homogene Mengung) eines starren Körpers oder einer anderen tropfbaren oder selbst elastischen Flüssigkeit vermittelt. Die Lösung von Gasen in Flüssigkeiten wird Absorption genannt. Die meisten Salze lösen sich im Wasser, nur wenige (Jod-Brom-Kalien, einige Acetate und Metallchloride) lösen sich in Alkohol, noch wenigere in Äther, ätherischen und fetten Ölen; Harze lösen sich in Äther und Alkohol; Fette in Äther und kochendem Alkohol; ätherische Öle in fetten Ölen, Alkohol, Äther und Essigsäure. Äther, Alkohol, fettes Öl, Terpentinöl, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Kali, Essigsäure, Salzsäure und Wasser sind die gebräuchlichsten Menstrua, die zur Scheidung von Complexen in der chemischen Analytik eine unentbehrliche Rolle spielen; z. B. die Analyse des Schiesspulvers beginnt mit der Lösung des Salpeters im Wasser. Der mit Wasser erschöpfte Rückstand wird mit Schwefel-Kohlenstoff digerirt, der allen Schwefel aufnimmt. Der erschöpfte Rest ist die Kohle; diese quantitative Analyse ist ohne allen chemischen Prozess, bloss durch die molekulare Wirkung der Menstruen vollbracht worden.

Beim Erhitzen streben die absorbirten Gase ihren elastisch-flüssigen Aggregatzustand wieder anzunehmen und aus ihrem Menstruum zu entweichen. Durch blosses Erhitzen und Auskochen, kann man jede Flüssigkeit luftleer darstellen. Beim Verdunsten oder sonstigem Entziehen des Menstruums, scheiden sich die Molekule des gelösten festen Körpers wieder im starren Aggregatzustande ab. Geschieht diess allmälig, wenigstens nicht zu stürmisch, so treten diese freibeweglichen Moleküle nach prädestinirten geometrischen Axenzügen aneinander, ein Polyeder — einen Krystall bildend. So wie die geometrische Erscheinung des Flüssigen: die solide Kugel mit endlichem Halbmesser; (der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0116-8 DFG

Tropfen,) des Gasigen: die Kugel mit unendlichem Halbmesser ist, so ist die geometrische Erscheinung des Starren entweder das Polyeder — der Krystall, oder die Hohlkugel mit differenzirtem Inhalte: die Zelle mit allen ihren histoplastischen Consequenzen (Krystallisation und Webung: Organisation.)

Je allmäliger die Menstruumsentziehung, also der Wechsel des Aggregatzustandes war, um so regelmässiger und grösser bilden sich die Krystalle; je stürmischer, um so kleiner und unregelmässiger (Störung.) Ein kohärentes Aggregat gestörter, stürmisch abgeschiedener, bei zu rascher Erstarrung sich selbst in der Formentwicklung hemmender Kryställchen, bedingt den krystallinischen Zustand. Der Mangel jeder geometrisch ableitbaren symmetrischen Form, bedingt den amorphen Zustand. So ist die Kreide amorpher kohlensaurer Kalk; der Urkalk und Carraramarmor sind krystallinischer kohlensaurer Kalk, der rhomboëdrische isländische Doppelspath endlich, an welchem Huygens die epochemachenden Gesetze der doppelten Brechung des Lichtes entdeckte, ist krystallisirter kohlensaurer Kalk, ein Krystallindividuum.

Ein formelles Menstruum kann auch die Wärme abgeben. Geschmolzene Körper krystallisiren beim langsamen Abkühlen und Erstarren. Auch Gase oder Dämpfe können unmittelbar mit Überspringung der flüssigen Aggregatform fest werden, sie krystallisiren dann immer und heissen Schnee oder Sublimate. Der Prozess selbst, ein Analogon des Destillirens, heisst Sublimiren. So ist Schnee gefrorner Wasserdampf; so sind die *flores sulfuris, succini, benzoes,* krystallisirte Dämpfe von Schwefel, Bernstein- und Benzoësäure. Krystallisation und Sublimation sind, wie die Destillation mächtige Hebel zur Reindarstellung der Körper, so wie sie eine treffliche Controlle der chemischen Einerleiheit und Reinheit von Substanzen abgeben. Wenn man Krystallisations-Vorgänge im Dunklen beobachtet, so sieht man sie häufig von Phosphoreszens, elektrischer Lichtentwicklung begleitet. Auch Wärmeentwicklung lässt sich beobachten.

Die gelösten Moleküle starrer Körper bedürfen, ihrem trägen Beharrungsvermögen zu Folge, häufig eines äusseren Impulses, um die nunmehr rasch erfolgende Krystallbildung einzuleiten. So kann man das krystallisirte, unterschwefligsaure Natron (Hyposulfit, Antichlor) in seinem reichlichen Krystallwasser durch Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0117-3
DFG

wärmen schmelzen und unter Vermeidung jeder Erschütterung wird die in einer verkorkten Eprouvette erkaltete Lösung tagelang flüssig und krystalllos bleiben; der geringste Stoss reicht aber dann hin, urplötzlich die Krystallbildung und Festwerdung der ganzen Masse zu bedingen, wobei das Glasröhrchen so heiss wird, dass die Hand es kaum zu fassen vermag.

Die Bedingungen zur Krystallisation sind somit Lösung und freie Beweglichkeit der Moleküle, so dass sie den leisen Zügen nach den prästabilirten Axen des werdenden Polyeders zu folgen vermögen; und ferner allmälige Entziehung dieses Lösungmittels: dieses Menstruum kann, wie wir sahen auch Wärme sein, dann wird die Abkühlung die Krystallisationsbedingung darstellen. Diese Entziehung des Lösungsmittels muss aber nicht bloss die Verdampfung sein, sie kann auch als hydro- und analytische Fällung auftreten. Versetzt man eine koncentrirte Lösung von Chlorbaryum in Wasser mit rauchender Salzsäure, so entsteht in kürzester Zeit ein Niederschlag von krystallisirtem Chlorbaryum; hierbei hat keine chem. Zerlegung Platz gegriffen.

Die indifferente conc. Mineralsäure hat einfach dem Salze das Lösungswasser zu ihrer eigenen hygroskopischen Verdünnung entrissen, wesshalb es sich sofort krystallinisch abschied. Solche Fällungen werden hydrolytische genannt und verschwinden sogleich auf Wasserzusatz. Bei der erst in neuester Zeit studirten Darstellung von Krystallen fossiler unlöslicher Mineralien benützte man die analytische Fällung, die durch die allmälige Diffusion oder capillare Infiltration der gelösten Bestandtheile dieser unlöslichen Verbindung zu Stande kommt. Um Rothbleierz-Krystalle zu erhalten, füllt man einen Cylinder fast voll mit der conc. Lösung von doppelt chroms. Kali und einen zweiten mit der Lösung von salpetersaurem Bleioxyd: diese stellt man in ein reines Gefäss mit destillirtem Wasser, füllt die beiden ersteren und das letztere endlich mittelst ruhigen Zugiessens ganz voll mit Wasser, so dass der ganze Apparat im Wasser untergetaucht ist, wo nun mehr die beiden Bestandtheile sich auf dem Wege der Diffusion begegnen, chromsaures Bleioxyd-Rothbleierz bilden, das in mikroskopischen Nädelchen niederschneit, die sich sehr allmälig vergrössern. Oder man taucht in beide Reagentien einen Docht, der durch capillare Aufsaugung eines in das andere infiltrirt und so die krystallinisch-analytische Fäl-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0118-9 DFG

lung veranlasst. Auch der Schmelze kann man sich in vielen Fällen zur Darstellung der krystallinisch-fossilen Mineralien bedienen, deren Bildung auf anderem Wege versagt, wenn man sie mit hohem Drucke verbindet, ein Mittel, dessen sich selbstverständlich auch die Natur zur Darstellung vielen metamorphischen und krystallinischen Gesteins bediente. Kreide liess sich bisher bei keiner Temperatur schmelzen — sie brennt sich unter Kohlensäureverlust ätzend und der gebildete Ätzkalk schmolz selbst, trotz seines blendenden Weissleuchtens (Drummond'sches Solarlicht,) im Fokus der Deflagratoren und in der Flamme des Knallgasgebläses nicht. Als man aber gepulverte Kreide in eine Glasröhre füllte, diese, die vom strengflüssigen, böhmischen Glase war, vor dem Löthrohre zuschmolz und sie nunmehr einige Stunden in geschmolzenes Blei senkte, fand man nach dem Erkalten die früher amorphe, inzwischen geschmolzene Kreide zu einem schneeweissen, krystallinischen Carraramarmor erstarrt von solcher Schönheit, dass diese Erfindung, Hohlmodelle von Statuen mit Marmorguss zu füllen, so folgenschwer für die plastische Kunst werden möchte, wie die Buchdruckerkunst für die Literatur.

Die Kohlensäure, die sich bei gesteigerter Temperatur im Bleibade aus der Kreide zu entwickeln beginnt, findet im geschlossenen Raume der dicken, druckfesten Glasröhre keinen Ausweg, ihre durch die Hitze fortwährend gesteigerte Expansionskraft übt einen so gewaltigen Gegendruck auf die Kreide aus, dass jede weitere Kohlensäure-Entwicklung schweigt und nunmehr schmilzt die Kreide, um beim Erkalten zu krystallinischem Urkalk zu erstarren.

η. Morphotische Charakteristik. Die morphotische Charakteristik behandelt die geometrischen Verhältnisse jener Polyeder, in welchem die Natur bereits theils von selbst die Fossilien, theils in den Laboratorien die chemischen Kunstprodukte hervorgebracht und gebildet hat. Sie nimmt auf die noch übrigen zahlreichen Gestalten, die nur der mathematischen Deduktion ihre Existenz verdanken, keine Rücksicht; in Bezug auf sie und ihre nähere Begründung muss auf ein Lehrbuch der Krystallographie verwiesen werden, hier mag nur im Allgemeinen entwickelt werden, dass man 6 Krystallsysteme aufstellt:

1. Das tesserale oder reguläre mit 3 senkrechten, gleich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0119-7 DFG

grossen Axen. Dahin gehört der Würfel, das Oktaëder, das Rhomben- und Pentagon-Dodekaëder.

2. Das zwei- und einaxige Vierkanten-, Tetragonal- oder Pyramidalsystem mit zwei gleichen und drei senkrechten Axen. Hieher gehören der quadratische Achtflächner und seine Ableitung mit unendlicher Axe, die quadratische Säule.

3. Das ein und einaxige mit drei senkrechten aber durchaus ungleichen Axen, auch das Rauten-rhombische oder orthotype System genannt, enthält den Rechteck-Achtflächner (Orthotyp,) die rectanguläre Säule, das Rechteck-Ditetraëder, Doppelvierflächner und die gerade Rautensäule.

4. Das zwei- und eingliedrige mit 2 senkrechten und einer dritten schiefen Axe, auch das schiefe Rauten-, klinorhombische oder hemianorthotype System genannt, enthält die schiefen rectangulären und die geraden rhomboidischen Säulen (Rautlingssäulen.)

5. Das ein- und eingliedrige, schiefe Rautling- klinorhomboidische, anorthotype System besitzt drei Axen von denen keine zur anderen senkrecht steht und beschliesst mit der schiefen Rautlingssäule, dem Anorthotyp-Prisma die Reihe der symetrischen dreiaxigen Gestalten.

6. Das System der viera xigen Gestalten, das rhomboëdrische Sechskanten- oder Hexagonalsystem, in dessen Gestalten drei in einer Ebene liegende sich in Winkeln von 60° kreuzende Axen von einer vierten senkrechten geschnitten werden. Hieher gehören das Rhomboëder oder der Rautenflächner, die regelmässige sechsseitige Säule und die zwölfflächigen Doppelpyramiden.

Aus diesen Grundgestalten lassen sich nun durch die Vorgänge der Entdeckung, Entkantung, Zuschärfung und Zuspitzung eine grosse Menge abgeleiteter und kombinirter Gestalten entwickeln, deren näheres Studium uns hier nicht betreffen kann. Wichtiger ist für uns das Studium der Poly- und Isomorphie.

Polymorph heisst eine Substanz dann, wenn sie bei gleicher elementärer Qualität oder chemischer Zusammensetzung eine verschiedene Krystallform zeigt, so vermag das in der Thier- und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0120-9 DFG

Pflanzenkohle amorph erscheinende Carbonelement im Graphit rhomboëdrisch und im Demant tessular zu krystallisiren.

Aus Mineralwässern, die auf Kosten ihrer freien Kohlensäure sich mit der Kreide der durchsickerten Erdschichte sättigten, fällt dieser kohlensaure Kalk nach dem Evaporiren der Kohlensäure einmal in der Kälte in mikroskopischen Kalkspath - Kryställchen, das andere Mal bei erhöhter Temperatur über 50° R. in den mikroskopischen Arragonitkryställchen heraus; offenbar bediente sich die Natur bei der Bildung der beiden Species des dimorphen kohlensauren Kalkes, des prismatischen Kalkhaloids oder Aragonits und des rhomboëdrischen Kalkhaloids oder Kalkspaths derselben Verhältnisse. Ein noch auffälligeres Beispiel der Dimorphie und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, liefert das rothe Quecksilberjodid (Deuterojoduretum Hydrargyri.) Dieser in prismatischen scharlachrothen Nadeln krystallisirende Körper dunkelt beim Erhitzen, schmilzt und liefert ein schön citrongelbes, rhomboëdrisches Sublimat, das nach dem Erkalten bei Stoss, Druck oder Reibung von der Angriffsstelle aus, sich unter sichtbarer Molekularbewegung in die ursprünglichen rothen Prismen zurückverwandelt.

Isomorphie ist die Fähigkeit heterogener aber homologer Verbindungen in gleichen oder ähnlichen Krystallformen mit geringen Winkeldifferenzen zu krystallisiren. Die Formel einer Isomorphie, ist so recht eigentlich zum Begriffe des genus in der modernen Mineralogie geworden. Verbindungen von gleichem Typus sind häufig isomorph und können sich als solche innerhalb der weiten Grenze der stöchiometrischen Gesetze in den mannigfaltigsten Verhältnissen vertreten, die Farbenreihe und Varietäten bedingend, ohne an dem mineralogischen Habitus und an der Krystallform Wesentliches zu ändern. Ein neutrales Sesquioxydsulfatatom mit einem neutralen Monoxydsulfatatom und einer gewissen Menge Krystallwasser ($3SO_3 . R_2O_3 + SO_3RO + n\,HO$,) ist die isomorphe Formel der oktaëdrischen Alaunsippe, in welche das schwefelsaure Thonerde-Kali eben so gut passt, wie das schwefelsaure Chromoxydnatron, oder das schwefelsaure Eisenoxydammoniak, oder endlich das schwefelsaure Zirkonerde Lithium. Ebenso lässt sich eine isomorphische Formel für die Feldspathe, Zeolithe, Kuphonspathe etc. entwerfen.

ς. Akustische Charakteristik. Sie ist eine doppelte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0121-4 DFG

in Bezug auf das Klanggeben oder Klingen die Schallentwicklung und die Schalleitung der Körper. Aus ihrer entschieden in die Physik zu verweisenden Casuistik sind hier nur wenige Einzelfälle hervorzuheben. Zinn schreit beim Biegen, krystallisirte Oxalsäure in warmer Hand an's Ohr gehalten knistert, Kochsalz auf glühende Kohlen gestreut verknistert; alle festen oder flüssigen Substanzen, die bei dem Akte ihrer plötzlich hereinbrechenden Decomposition grosse, ihr ursprüngliches Volum weit übertreffende Volumina von gespannten Dämpfen oder Gasen entwickeln, wirken im geschlossenen Raume explosiv und verursachen durch die heftige Lufterschütterung den Knall. Schiesspulver, chlorsaures Kali und Cyankalium, Knallquecksilber etc.

Bei geringerer Heftigkeit des Prozesses tritt Verpuffung ein: Salpeter auf glühenden Kohlen; Wasserstoffgas in einer Röhre brennend, erzeugt durch die rasche Succession kleiner Explosionen bei passender Dimension des Aufsatzrohres einen schrillend pfeifenden Ton, der als Warnzeichen bei der neu verbesserten Grubenlampe benützt wird (chemische Harmonika.) Jederman kennt den Klang des Goldes oder Silbers und weiss ihn von dem dumpfen Tone auffallenden Blei's zu unterscheiden.

Zweitens Chemische Charakteristik.

In ihr kann man wieder folgende Unterfälle unterscheiden:

α. Osmische Charakteristik.

Trotz der grossen, oft sehr idionsykratischen Subjektivität des Geruchssinnes, haben seine Angaben für den Chemiker dennoch hohen Werth, sie lassen sich aber leider wegen ihrer steten concreten Eigenthümlichkeit in keine übersichtlichen Gruppen bringen. Im Allgemeinen sind es vorzugsweise die flüchtigen Körper, welche riechen und wenn man den Contact des Riechstoffes mit der nervenreichen Schleimhautfläche als *Conditio sine qua non* beim Geruche voraussetzt, dann liefert namentlich der Moschus einen praktischen Beweis von der ungeheuerlichen Theilbarkeit der Masse, da ein Gran desselben auf der empfindlichsten Wage in's Gleichgewicht gebracht, grosse Säle durchduften und mit seinem durchdringenden Geruche erfüllen kann, ohne dass die Wage einen Ausschlag verriethe, so, dass man auch hier

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0122-0 DFG

den für Auge und Ohr so fruchtbaren Weg der Wellenbewegung in der Sinneswahrnehmung einschlagen zu müssen glaubte.

Saure Gerüche gibt es eben so wenig, als saure Geschmäcke; das Saure ist eine Tastempfindung der betreffenden Schleimhäute, die nichts mit den specifischen Geschmacks- und Geruchswerkzeugen zu thun hat; ebenso das Herbe, sei es das adstringirende der Alaune und Gerbsäuren oder das styptische der metallischen, Vitriole. Verstaubende Pulver fixer Substanzen können ebenso Tast- und Geruchsempfindungen in der Nase veranlassen, als die Effluvien wahrhaft flüchtiger Substanzen. Gewisse Metalle, die man als solche nicht zu den flüchtigen zählen kann, veranlassen sehr starke und unangenehme Geruchsempfindungen, so das Zinn, das Kupfer, während das weit flüchtigere Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht riecht. Ob in dieser Thatsache ein Unterstützungsgrund der Wellentheorie des Geruchssinnes zu sehen sei, oder ob sie sich aus der Annahme noch unbekannter Metallwasserstoffe erkläre, muss dahin gestellt bleiben. Weiteres lässt sich über die osmische Charakteristik kaum mittheilen. Wenn man sagt Brom und Jod riechen chlorähnlich, die schwefliche Säure erstickend, Phosphorwasserstoff nach faulen Fischen, Selen nach Rettig, Phosphor, Arsen, Tellur nach Knoblauch, salzsaures Dadyl nach Kampher, Blausäure nach bittern Mandeln, so sind dies entweder bloss vergleichende oder rein tautologische und somit nutzlose Bezeichnungen.

β. Geumatische Charakteristik oder die Geschmacks-Controlle.

Sie kann theils des Eckels, theils der Giftigkeit wegen, nur in sehr beschränkter Weise gehandhabt werden; beim Geschmacksinn herrscht die materialistische Contacttheorie des löslichen Schmeckbaren mit der Gaumen-Schleimhaut und den hinteren Zungenwärzchen in uneingeschränkter Giltigkeit; die Zungenspitze tastet nur, sie schmeckt nicht. Solche Tastempfindungen sind das Saure und Herbe, wie oben beim Geruche entwickelt ward; die einzigen zwei angebbaren Geschmackskategorien sind süss und bitter. Der bittere Geschmack kömmt mehr oder minder allen Alkaloiden und den allermeisten krystallisirbaren Extraktivstoffen zu, in zweifelhafter Weise wird er von den Lösungen der Magnesia nachgeahmt (Bittersalz.) Der süsse Geschmack ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0123-6 DFG

bührt den Zuckern, einigen Extractivstoffen, einigen Halidbasen und ätherartigen Stoffen, wie dem Glycerin und Choroform und endlich mit einem Anklang von Herbe gemischt, den Salzen, des Bleis, der Beryll- und Thonerde. Das Salzige ist als reine Geschmacksempfindung schon mehr als zweifelhaft und überhaupt, sei es nun Tast- oder Geschmacksempfindung in seinen einzelnen Nüancen so gründlich verschieden, dass mit seiner Aufstellung als Geschmackstype nicht viel gewonnen wird. Alle übrigen sehr zahlreichen Anklänge eines feinen ausgebildeten Geschmackes sind zu concret und zu individuell, um in einer allgemeinen Charakteristik besprochen werden zu können.

γ. Die Reaktion.

Sie ist entweder sauer oder alkalisch, oder neutral und besteht in der Verfärbung gewisser empfindlicher Pigmente. Als vierten Fall könnte man auch die Bleichung, d. h. die gänzliche Zerstörung des Pigments hieher zählen. Die in dieser Hinsicht gebräuchlichen Pigmente sind: Lakmus von der Flechte *Roccella tinctoria*, das von Säuren geröthet und in solchem gerötheten Zustande von Alkalien gebläut wird; Veilchensyrup, enthaltend das blaue Pigment von *Viola odorata*, wird durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt; das tiefviolette Pigment der Georginen von *Dahlia variabilis*, wird durch Säuren roth, durch Alkalien blau; das Pigment des Campeche-Holzes von *Hämatoxylon Campechianum*, namentlich das Hämatein in dem ätherischen Capecheholzextrakte, welches durch die kleinste Menge Ammoniak geröthet und bei Gegenwart von Thonerde gebläut wird; endlich das Kurkuma-Pigment, das von Alcalien gebräunt wird, und im gebräunten Zustande durch Säuren wieder vergilbt. Alle die aufgeführten Pigmente werden durch schweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Stickoxydsäuren, durch die Oxydsäuren der Halogene, namentlich durch die Hypochlorite und durch Ozon nach kürzerer oder längerer Einwirkungsfrist dauernd zerstört und gebleicht; nur die schweflige Säure bildet öfters mit dem unzerstörten Pigmente eine farblose Verbindung, welche auf Zugabe einer stärkeren Säure wieder die Farbe in meist veränderter Nuance zum Vorschein kommen lässt. Alkalisch reagiren die Oxydhydrate der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, viele aber nicht alle basischen Salze; die Carbonate und selbst die Bicar-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0124-2 DFG

bonate der Alkalien, die Borate, Monochromate und basischen Silikate der Alkalien, das Quecksilberoxyd, das basisch essigsaure Bleioxyd und in gewisser Hinsicht selbst die freie Borsäure; endlich das Ammoniak, seine Carbonate, seine basischen Salze, seine Substitutionstypen und Paarungen, die stärkeren der künstlichen und präformirten Alkaloide. Sauer reagiren alle Lösungen unorganischer und organischer Säuren (nur theilweise die Borsäure, vorübergehend die Kohlensäure und Blausäure;) bei alkoholischen und ätherischen Lösungen muss man das Verdunsten dieser Menstruen auf dem eingetauchten Reagenzpapierstreifen abwarten, ehe die Verfärbung deutlich zum Vorschein kommt; ferner eine grosse Zahl aber nicht alle sauren Salze, so reagirt z. B. das saure, kohlensaure Natron schwach alkalisch, während hier wiederum die meisten neutralen Schwermetallsalze und selbst einige basische derselben, sauer zu reagiren vermögen, endlich viele Harze, Extraktstoffe und Pigmente.

Neutral reagiren viele Neutralsalze, aber wie aus Vorhergehendem klar wird, bei weitem nicht alle, die Halidbasen, die Kohlenhydrate, viele Extractivstoffe und die reinen Proteinate.

δ. Analytische Charakteristik auf nassem Wege durch Lösung, Färbung und Fällung.

In diese Rubrik gehören alle Reaktionen der einzelnen Stoffe, also eigentlich die gesammte Analytik der Chemie. In den diesem Werke angehängten Tabellen I, II, IV, V, ist eine Skizze dieser und der nunmehr folgenden Charakteristik schematisch versucht worden.

ε. Pyrochemische Charakteristik.

Prüfung der Stoffe auf trockenem Wege, theils durch Glühen in Porzellan-, Silber- oder Platinatiegelchen, theils durch Behandeln vor dem Löthrohre mit der Oxydations- oder Reductionsflamme, in dem Herdgrübchen der Löthrohrkohle oder in der Schlinge eines feinen Platinadrähtchens. Man ermittelt zuerst, ob der Körper verbrennlich ist oder nicht, unter Verkohlung oder ohne dieselbe, mit oder ohne Flamme, ob er Asche hinterlasse oder keine, ob er fix oder flüchtig sei. Durch diese einfachen Alternativen der pyrochemischen Vorprüfung, werden von vorne herein eine Masse zerstreuender Möglichkeiten der weitern vereinfachten Analyse ausgeschlossen. So z. B. kann ein schwefel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0125-7 DFG

saures Chinin unmöglich rein sein, wenn es beim Glühen einen feuerfesten Rückstand hinterliesse (Verfälschung mit Gyps;) ein Sublimat, der sich nicht vollständig verflüchtigte, ist mit einem anderen Salze verunreinigt; ein Alkohol, der mit grüner Flamme brennt, ist chlorsäure- kupfer- oder borhältig u. s. w. Auch hierüber enthalten die angeführten Tabellen das Wissenswertheste in gedrängter Skizze.

η. Die Charakteristik der chemischen Constitution in Bezug auf empirische Formeln und ξ. die Charakteristik der chemischen Constitution in Bezug auf rationelle Formeln, oder die Charakteristik der entfernteren und näheren Bestandtheile eines Körpers.

Während bei unorganischen Verbindungen der Körper mit einfachem Radikale die Entwerfung der Formel nach den stöchiometrischen Gesetzen kaum auf Schwierigkeiten stösst, verhält sich dies ganz entgegengesetzt bei dem verworrenen Baue der complicirten organischen Stoffe, der Körper mit zusammengesetztem Radikale. Bei dem Akte der organischen Elementar-Analyse wird durch das Glühen der gewogenen organischen Substanz mit Kupferoxyd oder chromsauren Bleioxyd der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser verbrannt, die aufgefangen, gewogen und auf Carbon und Hydrogen umrechnet werden, ebenso wird der Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk in Ammoniak überführt, in Salzsäure absorbirt, durch Platinchlorid als Platinsalmiak gefällt, welcher beim Glühen reines Platin zurücklässt; der Quotient dieses Platingewichtes durch 7, ergibt die Zahl des enthaltenen Stickstoffes. Durch Verpuffen mit chemisch reinem Salpeter, wird der Phosphor und Schwefel der org. Substanzen oxydirt und nach den bekannten Regeln der quantitativen Analytik als Phosphat oder Sulfat in der Asche bestimmt. Nach Abzug aller der prozentarisch umrechneten Bestandttheile ergibt sich als die nunmehr mit allen Fehlern behaftete Differenz der Sauerstoffgehalt der elementar-analysirten Substanz; dieses unmittelbare Ergebniss der Elementaranalyse, die prozentarische Zusammensetzung der organischen Substanz aus ihren entferntesten Bestandttheilen, den Elementen, lässt sich mit Zuhülfenahme einer parallelen Äquivalentbestimmung der Substanz

und der Anwendung einfacher stöchiometrischer Proportionen in die empirische Formel des untersuchten Körpers verwandeln.

Die empirische Formel ist somit unter der Voraussetzung der Fachkenntniss des Elementaranalytikers so lange von untrüglicher Richtigkeit und unveränderlich, als nicht ein grobes Versehen bei ihrer Entwerfung nachgewiesen oder ein radikaler Umschwung in den Mitteln der Analytik erfahren wurde, (die Construction empfindlicherer Wagen zweckmässigerer Apparate etc.) Bei all dieser unveränderlichen Richtigkeit aber lässt sie uns unbelehrt über die Lagerung der Atome, über die nähern Bestandtheile, über Synthese, Genesis und Analyse des Körpers, kurz über seine ganze Geschichte. Dieses Alles nun, was die empirische Formel mit ihrer trocknen Bezifferung verschweigt, hat die rationelle Formel zu leisten; die empirische Formel ist die Hieroglyphe einer Thatsache, die rationelle Formel entsiegelt diese Hieroglyphe und folgert aus ihr die Schlüsse einer induktiven Logik, sie ist subjektiv und veränderlich, ein Kind der Genialität und Systembefangenheit desjenigen, der sie aufstellt, eine andere, je nach dem Standpunkte dessen, der sie baut, — aber trotz dieses subjektiven Charakters, trotz ihrer hypothetischen Natur, hat eben sie das stärkste Schlaglicht des Verständnisses in die dunkelsten Schatten unserer Wissenschaft geworfen und so, wie die Euler'sche Hypothese die Experimente der Optik vorhersagte, so hat auch sie ein ganzes Heer experimentaler Entdeckungen bedingt und eingeleitet. $C_8 H_8 O_4$ ist die empirische Formel, zu welcher die Elementaranalyse des Essigäthers führt; trotz ihrer objektiven Richtigkeit sagt sie uns nichts über die Constitution des Körpers, nichts über seine Bildung. $C_2 \overbrace{H_2 . \overline{H . C_2}} O_3 . C_4 H_5 O = Ac\ O_3 . Ae\ O$ ist die rationelle erschlossene Formel des Essigäthers, die ihn als das essigsaure Salz einer Halidbase darstellen und bilden lehrt. Wenn einst über die Kohlenhydrate und die Klasse der Proteinstoffe rationelle Formeln an die Stelle der bisherigen empirischen getreten sein werden, wird sich mit dem gelichteten Dunkel dieser geheimnissvollen Körper, in denen die Webung des Thier- und Pflanzenleibes erfolgt, auch manches Räthsel unserer Wissenschaft des Lebens gelöst haben.

Körper nun, welche bei gleicher prozentarischer Zusammensetzung multiple empirische Formeln besitzen, heissen polymer,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0127-9 DFG

so ist der wasserfreie Rohrzucker oder die Stärke eine Polymerie der Milchsäure, $C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ = zweimal $C_6\ H_5\ O_5$.

Körper, welche gleiche empirische Formeln besitzen, werden isomere genannt. Die Stärke ist eine Isomerie des Rohrzuckers. Weil nun absolut Gleiches nicht verschiedene Eigenschaften bieten kann, so müssen wir zur Begreiflichmachung isomerischer Verhältnisse eine veränderte Lagerung der absolut und relativ gleichen Atome, eine andere Gruppirung derselben postuliren, was so lange Hypothese bleibt, bis nicht das Studium der Zersetzungsprodukte beider Substanzen, der Hauptschlüssel alles chemischen Wissens, so zu sagen eine differente Spaltbarkeit in nähere Bestandtheile und dadurch zwei rationelle Formelausdrücke für die eine empirische Formel erkannt und erforscht hat. Substanzen, die bei gleicher empirischer Formel zwei verschiedene rationale besetzen, heissen metamer; die Metamerie ist daher nichts anderes, als eine Isomerie, über die wir uns wissenschaftliche Rechenschaft zu geben wissen. $C_6\ H_6\ O_4$ ist eine empirische Formel, auf die man bei der Elementaranalyse des flüchtigsten Bestandtheils im Arak und Buchentheere stösst; die Eigenschaften beider Destillate sind völlig verschieden; diese isomere Heterogenität erklärt sich metamer durch folgende beide rationellen Formeln:

$C_6\ H_6\ O_4$ = (1.) $C_2\ HO_3 . C_4\ H_5\ O$ = (2.) $C_4\ H_3\ O_3 . C_2\ H_3\ O$, somit = (1) Fo O_3 . Ae O = (2.) Ac O_3 . Me O. Die eine dieser Substanzen, die von Arak abstammt, vermag nämlich durch zersetzende spaltende Einflüsse in Alkohol (Äthyloxydhydrat) und Ameisensäure zu zerfallen. Sie stellt sich als Salz einer Halidbase als ameisensaures Äthyloxyd dar. Die zweite dieser Substanzen wird durch den gleichen Einfluss in Holzgeist und Essigsäure gespalten und stellt sich daher als ein anderes Salz einer anderen Halidbase als Mesit oder essigsaures Methyloxyd dar; nunmehr ist das Räthsel der Qualitäts-Differenz bei gleicher empirischer Formel gelöst, diese Gleichheit als Zufälligkeit erkannt und die totale Verschiedenheit der Eigenschaften durch die gründliche Verschiedenheit der näheren Bestandtheile mit kausaler Nothwendigkeit motivirt. Auch über die Formelverhältnisse und Zersetzungsprodukte organischer Körper ist in den Tabellen III und VI ein übersichtliches Schema versucht worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0128-5 DFG

IV.
Pharmacotechnik.

Die Pharmacotechnik befasst sich mit der Begriffsbestimmung der pharmazeutischen Kunstausdrücke *(termini technici,)* die häufig ein trauriges Vermächtniss alter Zeiten sind und eines kühnen Reformators harren, der sie endlich auszumärzen wagt. Zugleich bespricht sie die pharmazeutischen Manipulationen, von denen wir manche, zugleich chemische bereits in dem Kapitel der Charakteristik abfertigten, von denen überhaupt Mohr in seiner pharmazeutischen Technik eine meisterhafte Schilderung entwirft Obwohl die Form der Arzneien recht gut einer logischen Eintheilung fähig wäre, wenn sie dem Gesetze nüchterner Nothwendigkeit gehorchte, so ist sie es doch jetzt nicht, wo sie in dem Wust willkürlicher Schöpfungen jede Spur dieses Gesetzes verläugnet; es wird daher gerathener sein, die einzelnen Arzneiformen in alphabetischer Ordnung folgen zu lassen.

1. *Aqua,* Wasser. Wasser, welches über Stoffe abdestillirt wird, die flüchtige Gemengtheile enthalten, wird ein gebranntes, abgezogenes, riechendes Wasser oder schlechtweg ein Wasser mit dem Beisatze des Rohstoffes genannt. So das Bittermandelwasser, Lavendelwasser, Brechnusswasser, Rosenwasser, Kirschlorbeerwasser etc.

2. *Bolus,* der Bissen, eine fast nunmehr obsolete Form, nicht zu verwechseln mit *bolus,* einem Fossile ist begreiflicher Weise nur bei der starren Aggregatform, bei dieser aber durch Zuhülfenahme indifferenter Teige und Oblaten im ausgedehntesten Masse anwendbar.

3. *Ceratum* das Cerat, Ölwachs, die Wachssalbe ist ein aus Öl und Wachs verschmolzenes Vehikel für Harze oder andere Arzneikörper äusserer topischer Anwendung, es ist nicht so hart, wie ein Pflaster und härter als die Salbe. Als *ceratum cetacei* bildet es die weisse und gefärbt die rothe Lippenpomade.

4. *Colatura* die Seihe. Alle Dekokte, Infusa und Infuso-Dekokte, alle Lösungen und Digestionen müssen zur Scheidung der ungelösten und bloss aufgeschlemmten Theile durch ein feines Seihetuch *(Colatorium)* geseiht werden. Geschieht dieses Durchseihen durch einen dichteren Stoff wie etwa durch reines ungeleimtes Papier, so entsteht das Filtrat. Stoffe, welche organische Substanzen zersetzen, sie oxydiren, verkohlen etc., dürfen selbstverständlich weder durch Papier, noch durch Colatorien fil-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0129-3 DFG

trirt werden. Hierher gehören alle concentrirten Mineralsäuren, viele sauren Metallsalze, die ätzenden Alkalien. Man filtrirt sie am besten über bleifreies gestossenes Glas, das in einen gläsernen Trichter gestampft ist, oder man reinigt sie durch die Dekanthation, d. h. durch ruhiges Stehenlassen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit von dem Sedimente. Häufig geschieht die Klärung organischer Säfte durch den Akt der Despumation, man kocht sie dann entweder für sich oder durch Zusatz von etwas Hühnereiweiss oder etwas Hausenblase, Gallerte, die beim Gerinnen die schwebenden Unreinigkeiten einschliessen und nach aufwärts reissen, wo sie mit dem Schaumlöffel abgenommen werden können. *(Mel despumatum.)*

5. *Decoctum*, die Abkochung. Alle Massen, die an kaltes Wasser ihre wesentlichen gewünschten Arzneikörper nicht abgeben, hingegen auch keine wirksamen flüchtigen Bestandtheile enthalten, werden in verkleinertem Zustande mit der hinlänglichen Menge destillirten oder Brunnenwassers erhitzt und durch eine viertel, halbe oder ganze Stunde unter Zugiessen der verdampften Wassermenge im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird colirt. Bei im kalten Wasser völlig löslichen Stoffen ist die Abkochung überflüssig; bei flüchtigen Stoffen ist sie schädlich, weil eben diese bei dem hohen Hitzegrade entweichen. Ein längeres Behandeln der Stoffe mit heissem Wasser oder anderen heissen Menstruen, wenn auch eben nicht bei der Kochhitze, wird Digestion genannt, geschieht es aber mit kalten Menstruen, ohne dass vollständige Lösung erfolgt, so heisst es Maceration, Einweichung oder Quellung.

6. *Eläosaccharum*, Ölzucker. Theils zur Geschmacksverbesserung, theils behufs leichterer Dispensation und längerer Aufbewahrung werden die ätherischen Öle mit Zucker abgerieben; die Bereitung geschieht gewöhnlich *ex tempore;* auf eine Drachme des Zuckers wird meistens ein Tropfen des ätherischen Öls gerechnet.

7. *Electuarium*, die Latwerge, der Leckbrei von λειχω lecken, ist ein Arzneimittel von Musconsistenz; es hält sich namentlich im Sommer nicht lange gut und wird durch Einkochen verkleinerter Pflanzenblätter mit Syrupen bereitet und oft mit andern Ingredienzien gemischt. Hieher gehören die obsoleten Theriake.

8. *Elixirium*, aus dem Arabischen *al ekchessir*, die Essenz

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0130-4 DFG

ist ein flüchtiges Arzneimittel von dicklicher Consistenz, meist eine sehr complexe Mixtur von Extracten und ätherischen Ölen, oft aber hat sich die Willkür dieses obsoleten Namens bemächtigt und ihn ganz gegen alle Analogie benützt; z. B. im *elixirium acidum Halleri*, einem Gemenge von Schwefelsäure und Brandwein.

9. *Emulsio*, die Milchschwebe von *emulgere* ausmelken. Sie unterscheidet sich in eine *spuria* und *vera*, die *spuria* ist die blosse Suspension durch Schütteln oder Reiben fein vertheilter Öl- oder Balsamtröpfchen in einem, sie nicht lösenden indifferentem Menstruum; die *emulsio vera* hingegen setzt die Coëxistenz eines Proteinats und die sekundäre Bildung von Emulsionskugeln mit ihren Haptogenmembranen voraus, wie dies eines Weitern in der molekularen Charakteristik auseinander gesetzt wurde. Zur *emulsia spuria* gehören die bekannten Suspensionen von Oleum Ricini, Leberthran und Copaivbalsam, zur *emulsio vera* die Thier- und Samenmilch.

10. *Extractum*, Auszug, ein Arzneimittel von ziemlich dicker, theilweise selbst fester Consistenz, bereitet durch das Infundiren, Digeriren oder Auskochen vegetabilischer oder animalischer Stoffe mit irgend einem Menstruum und nachheriges Verdunsten der Colatur im Wasserbade bis zur Honigdicke oder Trokne. Je nachdem Menstruum unterscheidet man *extracta aquosa, spirituosa, alcoholica* und *aetherea;* in chemischer Beziehung ist das Extract ein sehr complexes Gemenge der verschiedenartigsten, eben in dem angewandten Menstruum löslich gewesenen Substanzen. Aus der rationellen Experimentaltherapie, der einzigen, die eine Zukunft hat und die auf Einfachheit, Einerleiheit und Reinheit ihrer Versuchsbedingungen pochen muss, dürften sich daher bald die Extracte verlieren, um so mehr als ihre complexe Natur grosse quantitative Schwankungen der Bestandttheile und leichte Zersetzlichkeit bedingt. Werden die organischen Stoffe nicht durch Extrahiren mittelst eines Menstruums, sondern durch die Presse ihrer löslichen und flüssigen Bestandtheile beraubt und werden die ausgepressten Stoffe sofort zur Extractdicke abgedampft, so nennt man dies sofort *inspissatio* oder *inspissamentum*, Eindickung.

11. *Infusum*, der Aufguss, ist ein durch Maceriren und Digeriren eines Stoffes mittelst Wasser oder anderer Menstruen unter der Kochhitze dargestelltes flüssiges Arzneimittel, also im Grunde

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0131-0 DFG

eine Lösung ebenso komplexer Natur wie das Extract, ein Extract plus Wasser. Die Infusion muss bei flüchtigen Substanzen Anwendung finden, welche die Kochhitze nicht vertragen; die Dauer der Infusion ist gleichfalls von einer Viertelstunde bis zu einer und selbst mehreren Stunden auszudehnen. Hat eine Drogue neben flüchtigen, die Abkochung verbietenden, auch noch sehr schwer lösliche, die Abkochung erheischende Bestandtheile, so wird das Decoct-Infusum oder Infuso-Decoctum angewandt, was darin besteht, dass man entweder das bereitete Decoct des Stoffes zur Infusion einer neuen Partie desselben benützt, oder Decoct und Infusum unabhängig von einander bereitet und mischt.

12. Julep, *julapium* Zuckersaft, aus dem persischen Giulap, der Duft oder die Rose, Duftwasser, Rosenwasser, ein mit Zucker oder Syrup versüsstes aromatisches Wasser.

13. Kapsel, *capsula*, eine kleine Hülle aus Oblaten oder Gallerte, Leim, in welchen Hülsen sehr übelschmeckende, eckelhafte Medikamente eingeschlossen werden; pulverförmige Arzneimittel wickelt man einfach in Oblaten und lässt sie verschlucken, flüssige füllt man in die Leimkapseln und schliesst sie mit Leim. Beide Hülsen lösen sich im Magen, wodurch das Mittel zur Resorption gelangen kann (Copaivbalsam-Kapseln, Leberthran-Kapseln etc.)

14. *Lapis*, der Stein, ein gewöhnlich in stengliger Form vorkommendes hartes Arzneimittel zur äusseren Anwendung, zum Ätzen bestimmt. z. B. *lapis causticus* Kalihydrat, *lapis* schlechtweg oder *lapis infernalis*, *argentum nitricum fusum* Höllenstein, *lapis divinus, seu ophthalmicus, cuprum aluminatum* Kupferalaun.

15. *Linctus*, der Schlecksaft, ein stark versüsstes, syrupdickes Arzneimittel, das als Vehikel der mannigfaltigsten Säuren, Salze und sonstigen Arzneien dienen kann.

16. *Linimentum*, die Schmiere, ein dickflüssiges, zwischen Salbe und Öl mitten inne stehendes, fettiges Arzneimittel, das äusserlich angewandt und nicht wie die Salbe auf Läppchen oder Charpie aufgelegt, sondern eingerieben wird.

17. Liquor, ein obsoleter Name, der seiner Etymologie zu Folge, die eigentlich bloss die tropfbarflüssige Aggregatform bezeichnet, eine enorme Dehnbarkeit des Begriffes besitzt und aus einer gewissen alchymischen Geheimthuerei einer Masse von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0132-6 DFG

Präperaten vorgesetzt wurde; in den meisten Fällen ist er durch Solutio zu interpretiren.

18. *Mixtura*, die Mischung, das Gemisch; ein aus mehreren Theilen absichtlich gemischtes flüssiges Arzneigemenge z. B. die *mixtura oleosa balsamica*, *mixtura vulneraria acida*, auch *aqua Thedenti* genannt etc.

19. Mucilago, Pflanzenschleim, ist eine Quellung oder höchst concentrirte Lösung von Gummi und pectinartigen Stoffen, wie sie die Samen der Quitten, der Linden, die Knollen der Orchideen, das arabische Gummi, der Tragant liefern.

20. *Oxymel*, Sauerhonig, ein aus Essig und Honig gemischtes Vehikel zur Extraction und Aufnahme anderer Arzneien, wie z. B. *oxymel aeruginis* und *squillae*.

21. *Pasta*, der Teig, die Reglise, der Lederzucker, ein fester Kuchen, bald zum inneren Gebrauche wie die *pasta altheae*, bald zum äussern Gebrauche wie die *p. cosmetica*, oder die Wiener Ätzpaste bestimmt; auch durch Einkochen thierischer Stoffe kann sie erzielt werden, wie die *p. limacina* die Schneckenpaste, aus *limax rufus* bereitet. Das Wort stammt wahrscheinlich von *πασσον* her, dem Comparativ von *παχυς* dicht.

22. *Pillula*, die Pille, aus einer zähen Grundmasse geformte Kügelchen, in welche die mannigfaltigsten Arzneistoffe eingeknetet werden können, die sich 1. nicht verflüchtigen, 2. nicht der Art hygroskopisch sind, dass sie ein Zerfliessen der Pille bedingen, endlich 3. deren Wirkung eine langsame sein darf; überhaupt muss bei einem Pillenrezepte namentlich auf den Consistenzgrad und die Plasticität des resultirenden Gemenges gesehen, oder was noch besser wäre, dem kundigen Pharmazeuten freier Spielraum gelassen werden. Man bezeichne nur die Quantität des wirksamen Bestandtheiles und die Zahl der Pillen; das indifferente Vehikel möge der Pharmazeut verantworten. *Extractum liquiritiae* wird sich unter allen Verhältnissen dazu am besten mit Süssholzpulver eignen, da dieses Süss weniger als die sonstigen Zuckerarten zersetzend auf Metallpräparate einwirkt. Die Zahl der Pillen ist Legion und doch kann es, alles Übrige gleichgesetzt, keine resorptionsfeindlichere und unpassendere Form geben, als eben die Pillenform. Von dieser angeführten Pillenconstitution machen nur die *pilulae aeternae* oder *perpetuales* eine Ausnahme, gleichfalls ein Curiosum der alten Zeit, welche gegossene

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0133-2 DFG

Antimon-Schrottkörner waren, nach dem Gebrauche und ihrer Ausscheidung abgespühlt und wieder verwendet wurden und so für manche Familie, für mehrere Generationen das Laxirmittel abgaben.

23. *Placenta*, der Kuchen, eine runde Form, in welcher theils Harze in den Droguerienhandel, theils die von der Ölpresse herrührenden Samenrückstände des Leins und Rapses zur Anwendung kommen. Diese Form eignet sich namentlich zu Cataplasmen.

24. *Pulpa*, das Mark, das Mus, das Fruchtfleisch, der Brei (auch Puls.) Dieser Name bezieht sich theils auf das präformirte Fruchtmark, theils auf jene breiige Massen, die beim völligen Zerkochen von Früchten mit Wasser und Durchpressen durch ein Colatorium erhalten werden, z. B. *pulpa quassiae*, *p. tamarindorum* etc.

25. *Pulvis*, das Pulver, ein Aggregat starrer Molekule gestattet eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Dispensation der Arzneien, welche nicht flüchtig nicht flüssig und nicht hygroskopisch sind. Das Vehikel pulverförmiger Dispensation ist Gummi, Zucker oder Süssholz. Mit diesem Constituens wird das wirksame Princip auf das Innigste verrieben und gemischt. Nimmt man an, dass die Verreibung nach einer gewissen Zeit eine vollständig gleichförmige Mengung erreicht habe, und dass 1 Gran mit 99 Granen des Vehikels verrieben worden sei, so wird jetzt jeder Gran dieses Gemenges $^1/_{100}$ Gran der wirksamen Substanz enthalten, und wird er nun wieder mit 99 Gran des Vehikels verrieben, so enthält ein Gran dieser zweiten Verreibung $^1/_{10000}$ Gran des wirksamen Körpers u. s. w., also im Allgemeinen wird ein Gran der n^{ten} Verreibung $^1/_{100^n}$ Gran des wirksamen Körpers enthalten. Dies ist das Gesetz der homöopathischen Verreibung, die sich des Milchzuckers als Vehikels bedient, gegen den allerdings geltend gemacht werden kann, dass er leichter als Rohrzucker, Gummi und Süssholz viele Metallpräparate decomponire. In welchen Zusammenhange mit dem Pulver das alcoholisirte Pulver, die Limatur und Rasur stehe, ist schon in der molekularen Charakteristik erörtert worden. Auch die Zahl der stereotypen Pulverformeln ist ungeheuer, obwohl im mildern Grade auch gegen das Pulver das gilt, was gegen die Pille bemerkt wurde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0134-7 DFG

26. *Roob*, Salse, ein eingedickter süsser Fruchtsaft, kömmt aus dem arabischen *raba* eindicken, unterscheidet sich von der Latwerge dadurch, dass er sich bei Wasserzusatz vollständig löst, ohne wie sie, ungelöste Pflanzentheile zu hinterlassen. Er ist eine auf halben Wege stehen gebliebene Inspissation. Als Beispiele: *roob sambuci, r. dauci, r. juniperi* etc.

27. *Sapo*, die Seife im engeren Sinne, ein fettsaures Alkali, im weitern Sinne, jedes fettsaure Metalloxyd. Das Wort kommt muthmasslich von σαπω oder σεπο faulen, weil sich bei der Fäulniss thierischer Stoffe und namentlich fetten Fleisches, seifenartige Laugen entwickeln. Andere leiten es von dem plattdeutschen „Sepe" her. Die Verseifung geschieht durch Kochen der Fette mit Alkalien; mit flüchtigen Alkalien wird die Verseifung nie vollkommen, es entstehen *sapones volatiles*, die mit *spiritus camphoratus* versetzt die *opoldeldocs* oder *linimenta volatilia* darstellen. Durch Verseifung ordinärer Öle mit Kali, erzeugt man die Schmierseife, durch Verseifen von Schweinschmalz und Provencer-Öl mit Ätznatronlauge, entsteht die *sapo medicatus*, ein magarin- und ölsaures Natron. Die Ölsäure besitzt zwei Allotropien, eine leicht oxydable, an der Luft verharzende trocknende, und eine flüssig bleibende. Die erstere ist in den trocknenden Ölen, Leinöl, Mohnöl, die zweite, in den nichttrocknenden, fetten Ölen, Olivenöl, Mandelöl etc., enthalten. Man könnte die erstere zum Unterschiede griechisch Elainsäure, die zweite lateinisch Oleinsäure nennen. Geschieht nun die Verseifung eines trocknenden Öles mittelst Bleioxyd, so entsteht ein Firniss-elainsaures Bleioxyd; geschieht sie aber mit einem nicht trocknenden fetten Öle, so entsteht ein Pflaster, *emplastrum* oleïnsaures Bleioxyd, *diachylon simplex adhäsivum*, eine wahre Bleiseife, die als Vehikel aller andern zahlreichen Pflasteringredienzien dient. Wegen der Analogie, die man in früherer Unwissenheit über die Constitution der Fette zwischen diesen und den Harzen annehmen zu dürfen glaubte, nennt man auch die Verschmelzungen der Harze mit Alkalien Seifen, wie z. B. die Quajakseife. Die echte Seife lösst sich im Wasser und Alkohol zu einer klaren Flüssigkeit (*spiritus saponatus* wird aber durch Brunnenwasser in Folge der Bildung unlöslicher Kalkseifen weiss getrübt oder gefällt), Reagens auf destillirtes Wasser.

28. *Saturatio*, eine, in neuerer Zeit in Gebrauch gekom-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0135-3 DFG

mene Arzneiform. Wässrige Lösungen von Salzen mit sonstigen Ingredienzien gemischt und versüsst, werden in eigenen Entwicklungsapparaten mit Gasen gesättigt, (Kohlensäure Schwefelwasserstoff) und im luftdichten Verschlusse oder in dem Apparate selbst dispensirt. Auch Absorptionen dieser Gase in reinem Wasser, können auf diese Weise bereitet werden.

29. *Solutio*, die Lösung ist bei der molekulären Charakteristik vollständig erörtert worden.

30. *Species* heisst in der Arzneikunst die mechanische Zubereitung eines oder mehrerer trockener Mittel, wodurch sie in einen Zustand grober Verkleinerung gerathen, gleichviel ob sie zerschnitten oder zerstossen werden; Wurzeln, Hölzer, Blätter, daher die Bezeichnung: *Species ad cataplasma, species ad infusum pectorale* etc.

31. *Spiritus* war zur Zeit der Alchymie alles in gelinder Wärme mittelst Destillation Gewinnbare; so hiess die Essigsäure früher *spiritus aeruginis*, weil sie aus Grünspan durch Destillation dargestellt wurde, aber auch diese Bedeutung ist nicht consequent eingehalten, da der Name Spiritus häufig an der Stelle von Tinkturen steht, so z. B. *sp. ferri chlorati, s. mastiches* etc.

32. *Succus*, der Saft, durch Auspressen und Coliren aus Früchten und frischen Pflanzen dargestellte Flüssigkeit, die namentlich in der Homöopathie zur Anfertigung der Urtinkturen benützt wird.

33. *Syrupus*, von dem arabischen *scherb*, identisch mit *scherbet* oder *sorbet*, eine dicke Auflösung von Zucker in ungefähr der Hälfte seines Gewichtes Wasser, (in technischer Beziehung der Abfall der Raffinerien, der unkrystallisirbare braune Schleimzucker oder die Melasse). Wird diese dicke, reine Zuckerlösung, der Syrup der Pharmacien, mit den verschiedenartigsten, in ihm löslichen Arzneistoffen versetzt und digerirt, so entsehen die zusammengesetzten Syrupe z. B. *syrupus violarum, s. corticum. aurantiorum, s. rubi idaei* etc.

34. *Tinctura*, die Tinktur von *tingo*, wäre in consequenter Weise jede Lösung, deren Menstruum Alkohol oder Äther ist, *tinctura spirituosa* und *aetherea;* in etymologischer Beziehung eigentlich jede Lösung, in welcher sich das farblose Menstruum durch die gelösten Substanzen gefärbt hat.

35. *Trochisci*, Zeltchen von τροχος das Rad, theils rund-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0136-9 DFG

liche, theils rhomboidale oder parallelopipedische, bald Teig- bald Zuckermassen, bald opak, bald durchscheinend, auf das mannigfaltigste gefärbt, zum Zerfliessen im Munde bestimmt, deren Grundlage Mehl, Zucker oder Gummi ist und die mit den mannigfaltigsten Fruchtsäften, Säuren, ätherischen Ölen und sonstigen Medikamenten imprägnirt sein können. Die homöopathischen Streukügelchen sind eigentlich eine Duodezausgabe dieser Trochisci.

36. *Unguentum*, die Salbe, ein äusserlich anzuwendendes Arzneimittel fettiger Natur, in Bezug auf Consistenz zwischen Cerat und Liniment stehend. Gewöhnlich ist *axungia porci, (adeps suilla)* das Vehikel; Metallsalze, Harze und Pflanzenpulver die wirksamen Ingredienzen.

37. *Vina*, die Weine stellen Infusa, Lösungen und selbst Decocta dar, deren Menstruum Wein ist. Wird zugleich Alkohol angewandt, so entsteht die *tinctura vinosa*. Der alte Brechwein *vinum emeticum*, wurde durch Stehenlassen sauren Weines, im Antimonbecher dargestellt und enthielt somit Brechweinstein.

Andere Arzneinamen gebühren der Applikationsmethode des Mittels, so z. B. *gargarisma* das Gurgelwasser, *fumigatio* die Räucherung, *fomentum* die Bähung, *embrocatio* die Douche oder das Traufbad, Regenbad. Eine weitere Klasse von Namen besitzt eine therapeutische Tragweite und ist auf den beabsichtigten Heilzweck gerichtet, so die Klasse der antiphlogistischen Heilmittel, eines umfangreichen Sündenregisters der ältern Therapie, die *roborantia* und *tonica*, die *epulotica*, d. h. die Mittel zur Vernarbung, die *errhina* Schnupfen befördernde, *ptarmica* die Niesemittel, *purgantia*, *laxantia*, *eccoprotica*, die die Darmentleerung befördernden Mittel, *emetica* die Brechmittel, *emenagoga* die Menstruationsmittel, *diuretica* die Harntreibenden, *diaphoretica* die Schweisstreibenden, *ptyalagoga* die speichellockenden Mittel etc.

Alle diese Bezeichnungen, ebenso wie die zahlreichen physiografischen Klassifikationen der Mittel, entbehren jedes Anspruchs auf Wissenschaftlichkeit, und da die Heilmittel nur nach ihrem Causalnexus mit dem Heilzwecke geordnet werden dürfen, so muss ihre Eintheilung so lange unvollständig bleiben, bis eben dieser Causalnexus experimental studirt und erkannt ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0137-5
DFG

V.
Pharmaconomik.

Die Pharmaconomik ist eine Wissenschaft der Zukunft; sie wird die späte Vollendung der Therapie darstellen, deren Vergangenheit das empirische Kuriren war, deren Gegenwart die unthätige exspektative Skepsis ist. Nur die ersten Lineamente lassen sich andeuten und was an experimentalen Bausteinen des Systems der spätern Zukunft bereits gegraben ist, wird im speziellen Commentar unter der Rubrik jedes Mittels als „therapeutische Kritik“ nachgetragen werden.

Der Begriff „Pharmakum“ Heilmittel, ist ein teleologischer und als solcher an und für sich einer wissenschaftlichen Definition unfähig: ein Mittel zum Heilzwecke. In dieser paraphrastischen Tautologie liegt alles, was sich über ihn sagen lässt.

Nahrmittel und Genussmittel, (Speisen und Würzen im weitesten Sinne des Wortes,) sind allerdings gleichfalls teleologische Namen; aber die Zwecke, auf die sie gerichtet sind, haben als unveränderliche, der Willkür entrückte Naturzwecke eine in scharfen Umrissen bestimmbare Sphäre: ihre Definition gelingt daher leicht.

Nahrmittel, Aliment ist alles, das nach seiner Dauung (Resorption und Assimilation) an der normalen Organsynthese sich betheiligt.

Genussmittel, „Würze“ ist alles, das nach seiner Resorption auf dem Transito der Circulation funktionell untergeht, ohne zur Assimilation oder Elimination (im unveränderten Zustande) zu kommen: funktionell, denn eben auf seinem verwesenden Transito leistet es eine Aliquote molekularer oder chemischer Wirkungen.

Betheiligt sich ein Stoff nach seiner Resorption an der Organzersetzung, so ist er ein Gift; die Definition läst sich aber nicht umkehren. Genussmittel, die die individuelle Transitogrenze überschreiten, werden Gifte: der Organismus kann sie nicht mehr in seinem biochemischen Prozesse beherrschen; im Gegentheile sie beherrschen den biochemischen Prozess und drücken seinen Stoffen das Gepräge ihrer anomalen Herrschaft auf. Aus der Klasse dieser Gifte rekrutirt sich in mächtiger Weise das Heer der Arzneien.

Distinguirt man überhaupt das Formelle der Application,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0138-0 DFG

die Lage des Angriffspunktes der auf den Körper einwirkenden Stoffe, so gelangt man zu folgender Casuistik.

I. Das Mittel (Gift etc.) bleibt am Orte der Application, ohne einer weiteren Resorption zu folgen: Topische Mittel und wirkt hier 1. entweder chemisch, oder 2. physikalisch, (oder in beiderlei Sinne zugleich.)

I. Topische Mittel.

1. chemischen Momentes:
   - α *Caustica,*
   - β *adstringentia,*
   - γ *absorbentia,*
   - δ *hydrephelkystica* etc.

2. physikalischen Momentes:
   - α Kälte,
   - β Hitze,
   - γ *absorbentia,*
   - δ *inungentia* etc.

α *Caustica.* Arzneimittel, welche das Gewebe derart verändern, dass Innervation und Kreislauf, also inviduelles Leben in ihm unmöglich werden. Diess kann geschehen:

αα Auf dem Wege feuchter Schmelzung *caustica lytica:* Wienerätzpasta, KO HO.

ββ Auf dem Wege der Mumifikation, namentlich durch Metallchloride *caustica (metallica) phryctica: Pasta Cancoin.* Metallbutter, Cosmisches Pulver, Höllenstein etc.

γγ Auf dem Wege der sauren Verschorfung, *caustica oxylitica:* Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure.

β *Adstringentia.* In gewissem Sinne der Gegensatz der schmelzenden Ätzmittel und reihen sich als graduell schwächer wirkend an die *phryctica* an.

Man unterscheidet:

αα *Tannina* lohgärbende *ext. gallar.* etc.

ββ *Alumina* weissgärbende *alum. crud.* etc.

γγ *Plumbica* süssschrumpfende *ext. sat.* etc.

δδ *styptica, vitriola metallica* Kupfervitriol, Zinkvitriol.

Die *styptica* und *alumina* können in einigen Gliedern vortrefflich ätzen. Die *plumbica* haben von den *Phrycticis* der Ätz-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0139-9 DFG

mittel in hohem Grade die verdorrende, trocknende Wirkung, die namentlich Blutungen arrodirter Gefässe verhütet oder stillt.

γ. *Absorbentia.* 1. chemischwirkend: wie die nicht resorbtionsfähigen pharmaceutischen Eisenpräperate, die dennoch die Chlorose heilen, indem sie das bis in den dyspeptischen Magen und Dünndarm aufsteigende, dort Chylus und folglich auch Blut des alimentären, organisch - verlarvten, resorptionsfähigen Eisens beraubende Schwefelwasserstoffgas zu Schwefeleisen binden, worin ihnen *nitras bismuthi basicus* äquipollirt (Hannon) und 2. molekulär, indem sie ohne allen chem. Vorgang, Gase und Flüssigkeiten einfach in ihre Poren einsaugen: Kohle, Bolus etc.

δ. *Hydrephelkystica* wasseranziehende Mittel, auch sie vermögen schwach zu ätzen und reihen sich an die Oxylytica-Gruppe der Ätzmittel an; sie haben sich als Reitzmittel atonischer Gewebe und lokal im Darmtrakt als eine Klasse von Purgantien *(eccoprotica salina)* Ruf erworben.

Bei den topischen Mitteln physikalischen Momentes, sind die drei ersten Nummern bereits keiner Erklärung bedürftig; Nummer 4 δ. *Inungentia*, die salbenden Mittel, wenn sie nicht blosse Vehikel anderer wirksamer Ingredienzen darstellen, beschränken sich auf die Schlüpfrigmachung, Abhaltung fremder Stoffe und ähnliche molekuläre Vortheile. Salbung ist auch ein guter Schutz gegen Kälte. Körper, die im Wasser löslich und ätzend sind, wäscht man häufig mit Öl aus (Kalk aus dem Auge etc.)

Die Application der topischen Mittel geschieht 1. auf Schleimhäuten (Darmkanal, Clysma, Gargarismen etc.,) 2. auf der unversehrten Epidermis, die ohnediess für Flüssiges keinerlei Resorption, sondern nur Diffusion des Gasigen zulässt: *Balnea, unctiones*, epidermatische Methode, 3. auf der blossgelegten Cutis: endermatische Methode, endlich 4. auf absichtlichen oder zufälligen Wunden *(Radicalcur* der *Hydrocele* durch Punction und Einspritzung von Jod, Chloroform etc.

Gesetzt nun, das Mittel wird von dem Orte seiner Anwendung aus, in den Kreislauf geführt, sei es durch Resorption auf einer Wund- oder Schleimhautfläche, oder sei es durch Athmung mittelst Haut oder Lunge, so heisst es von nun an Resorptions-Mittel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0140-0 DFG

II. Mittel der Resorption und zwar mit

1. unverändertem Transito: theils Gifte, theils Heilmitttel;

α chemischen oder β physikalischen Momentes.

oder mit 2. verändertem Transito nach functioneller Zersetzung Genussmittel, Würzen;

ferner 3. mit nachfolgender Organanalyse und Retemtion im Organe selbst. Gifte namentlich Metallgifte;

endlich 4. mit nachfolgender Organsynthese und Assimilation: Nahrmittel.

Ad 1. α und β chemische Transito-Mittel. Hieher gehört namentlich das Jodkalium, das einzige Jodpräparat, das man (eine beabsichtigte Resorption vorausgesetzt) rationeller Weise geben sollte; es transsudirt mit Ausnahme des Sperma's und der Galle in alle Se- und Exkrete; seine rasche Blutwasserwoge bahnt sich selbst nach langer Brandung durch die widerstandskräftigsten Exsudatschwarten den Weg, alles lösend und verflüssigend und den Rücktritt in den Kreislauf anregend und erleichternd.

Hieher gehört gleichfalls die vortreffliche Wirkung des Jodkaliums nach chron. Metallvergiftungen bei Hydrargyrose, Merkurialzittern, Bleiparalysen. Die in den erkrankten Organen deponirten Metallgifte werden von der anprallenden Woge des Jodkaliums flott gemacht, gelöst und unter den Erscheinungen momentaner Exacerbation in den Kreislauf zurück und von da zur rasch heilsamen Elimination gebracht.

Auch die Diurese vieler Mittel, die Wirkung der Solventia, die Diaphorese der Ammonverbindungen ist eine solche Transito-Wirkung theils chem. theils physikalischen Momentes. Die Blausäure z. B., die nach ihrer blitzraschen Resorption in einfachem Transito zur Cerebrospinalflüssigkeit, ohne dass zu irgend einer chemischen Veränderung ihrer selbst oder des Gewebes, die auch nie gesehen wird, Zeit bleibe, tödtet, muss ein Transitogift physikalischen oder molekulären Momentes darstellen; würde ja doch ein Derangement, eine Displacirung der peripolaren Ganglienanordnung, wie sie sich Du Bois Reymond denkt, allein schon hinreichen, die electrotonischen und somit auch wahrscheinlich die vitalen Verhältnisse des Centralnervenmarkes zu vernichten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0141-6 DFG

Ad 2. Der Alkohol wird nach seiner Resorption nicht etwa assimilirt, eingehend in irgend ein organisches Gewebe, er wird aber auch innerhalb grösserer Grenzen und im Falle seiner Vortheilhaftigkeit nicht als solcher durch Harn, Athem oder Schweiss entfernt. Leute, die bei kleinen, mässigen Mengen dieses Genussmittels, allen Alkohol durch den Athem abdunsten, sind immer kachektische marastische, vom Hunger verzehrte Individuen, die auch durch die kleinste Menge alkoholischen Genussmittels in einen trägen, soporösen Rausch versetzt werden; sie sollten sich lieber überhaupt dieses Genussmittels entschlagen.

In die Cerebrospinalflüssigkeit übergetreten, tritt er wahrscheinlich in chemische Wechselwirkung mit dem Phosphorfette der Nervensubstanz, die sich symptomatisch in Erregtheit, Rausch und Sopor graduell abspielt, wovon der Vernünftige es nur zur ersten Phase kommen lässt. Nun aber ereilt ihn bereits die mächtige vitale Verwesung. Der Biochemismus drückt ihm den Stempel seiner Oberherrschaft auf und verbrennt ihn zu Essigsäure (Abspannung, Katzenjammer,) die endlich selber zuletzt durch ihre Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser Wärme entwickelt und ein Äquivalent von inquilinem Fette von der Verwesung errettet, erspart: zwei Leistungen, die also den funktionellen Untergang des Alkohols im Blute zum Genusse machen.

Ein Genussmittel ist nie ein inquiliner Stoff und wird es auch nie. Aber auf seiner kurzen mit seiner schliesslichen Zersetzung endenden Wanderung vollbringt es oder hilft es vollbringen inquiline Leistungen, organische Funktionen, den realen Inhalt jedes Genusses.

Ad 3. Zu den resorbirten Mitteln mit nachfolgender Organzersetzung und Retention des Giftes im Parenchyme der Organe, gehören namentlich die Metallgifte. Bei der *Encephalopathia saturnina*, bei den *tremores mercuriales* vermag die Chemie die betreffenden Metalle in organischer Larve im Parenchym der centralen Nervenorgane nachzuweisen. Für die kleinen Mengen von Kupfer, die wir in unsern Nahrungsmitteln zu uns nehmen, bilden Leber und Galle ein stetes Retinens und Depositum; wie der nie fehlende Kupfergehalt der Gallensteine beweist. Die Leber ist überhaupt ein Organ, welches sich sehr rasch der in Kreislauf getretenen Metallgifte bemächtiget und sie in eigenem Parenchym begräbt, bis sie der allmächtige Stoffwechsel in ihrer Larve

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0142-1 DFG

aufsucht und zur endlichen Ausscheidung flott macht. Es ist klar, dass auf die in Rede stehende Weise nur jene Metalle wirken können, welche resorptionsfähig sind; es handelt sich nun um das Kriterium der Resorptionsfähigkeit. Dieses Kriterium besteht darin: Wenn die Fällung, die Albumin in der Lösung eines Metalloxyds hervorruft, sich bei der Digestion in basischem Natronalbuminat wieder löst, so ist das Metall zur Resorption in's Blut geeignet; wir finden dies bei den allermeisten und zugleich bei den giftigsten Metallen.

Beim Silber steht die grosse Unlöslichkeit der inquilin rasch sich erzeugenden Chlorverbindung im Wege; wenn aber genug Kochsalz und Natronalbuminat disponibel sind, so dürfte sich auch das Chlorsilber des Dünndarmes vor seiner Umwandlung in Schwefelsilber lösen und so die seltenen Fälle der Argyrose des *teint broncé* bedingen, nachdem es in den Kreislauf gebracht und bis an die Körperperipherie verschleppt, dort dem photografischen Einflusse des Lichts unterlegen ist. — Die narkotische Wirkung im Allgemeinen, scheint nicht hieher zu gehören, und sich vielleicht rein molekular begreifen zu lassen. Anerkannter Massen, haben einige Alkaloide die Eigenschaft, die Blutkörperchen eines Blutes, dem sie in unwägbar kleiner Menge zugesetzt wurden, ihres Vermögens der Sauerstoffabsorption verlustig, also asphyktisch zu machen. Wenn nun die Sauerstoffzufuhr zum centralen Nervenmark auch nur kurze Zeit beschränkt wird, so lassen sich hieraus eben so, viele Nervensymptome ungezwungen ableiten, als wir bei dem Druck auf die *arteria poplitea* und gehinderter Blutzufuhr und Sauerstoffmangel Taubheit des Gliedes, Zittern des Fusses, also Sensibilitäts- und Motilitäts-Nevrosen bemerken. Ja es lässt sich auf diese Weise der Tod der Narkose auf eine Asphyxie des Blutes zurückführen.

Ad 4. Mittel, deren Resorption von ihrer Assimilation und Organplastik gefolgt ist, sind mit einem der inquilinen Stoffe bereits von gleicher biochemischer Qualität und heissen Nahrmittel oder Alimente, stets verzehrt durch die Leistungen und Kraftäusserungen im Organismus, rekrutiren sie sich immer wieder neu aus der Nahrung und ist letzteres unmöglich, so tödtet der normale Stoffwechsel den erschöpften Organismus unter dem Bilde der Inanition.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0143-7
DFG

So mager und unvollständig, so lückenhaft und unabgegrenzt diese Klassifikationsskizze nach dem Prinzipe der Pharmakonomik auch ist und heute noch sein muss, so führt doch auch sie schon unter einer ihrer Hauptrubriken zu den Alimenten und liefert somit den Beweis, dass die wissenschaftliche Diätetik, wenn auch lange nicht die ganze, so doch ein bedeutender Theilabschnitt der Therapie der Zukunft sein wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0144-3
DFG

Spezieller Theil.

Commentar.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0145-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0146-5
DFG

I.

Acetum aromaticum, (Acetum antisepticum, Gewürzessig). Acetum prophylacticum seu cardiacum, Acetum quatuor latronum (!), vinaigre de quatres voleurs, Pestessig.

Rp. Trockenes Wermuthkraut,
Trockenes Rautenkraut
Pfeffermünzblätter
Rosmarinblätter
Salveyblätter } je sechs Drachmen.
Lavendelblüthen: . . . . . eine Unze.
Engelwurzel
Kalmuswurzel
Knoblauch
Zimmtrinde
Muskatnuss
Gewürznelken } je eine Drachme.
Gemeinen Essig vier Pfunde.
Konzentrirte Essigsäure vier Unzen.

Dieses Gemisch lasse man durch drei Tage in einem gut verschlossenen Glasgefäse erweichen und setze zur stark ausgepressten Colatur:

Kampfer . . . . . drei Drachmen.
gelöst in höchst rektifizirten Weingeist 1 Unze.

Nach eintägigem Stehen werde filtrirt.

Er sei klar, und werde in gut verstopften Glasgefässen bewahrt.

Das Rezept zu diesem Präparate ist Henry's und Guibourt's Vorschrift entnommen und eine der zahlreichen Concessionen, welche die neue Pharmakopoe dem üblichen Herkommen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0147-0 DFG

zu machen sich veranlasst fand. Die Aenderungen gegen die Vorschrift von 1836 sind nicht sehr erheblich; die Herba Abrotani ist weggelassen, die Pfeffermünze ist an die Stelle der Krausemünze getreten, die Macerationsdauer von 12 auf 4 Tage gesunken und im Bezug auf die fünf ersten Ingredienzen ist eine Gewichtsvermehrung von 4 Drachmen eingetreten. Diese Reformen sind nicht so grundsätzlich, dass die wissenschaftliche Kritik dieses Präparat zu würdigen hätte. Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass die vielen möglichen Varianten der vorhandenen Bestandtheile auch wirklich von andern Pharmakopoeen ins Werk gesetzt sind, so dass wir in der preussischen Pharmakopoe Zittwer, in der sächsischen Cedoar, Allantwurzel, Citronenschalen, Wachholderbeeren, Radix Imperatoriæ und Herba Scordii erscheinen sehen. Der Zusatz der konzentrirten Essigsäure ist am besten geeignet, die dem Präparate meist fehlende Haltbarkeit zu erzielen. Erwärmung der Colatur vor dem Kampferzusatz würde wohl eine gewisse Verarmung des Präparates an flüchtigen Stoffen, aber auch eine grössere Dauerhaftigkeit zur Folge haben, weil durch die dabei erfolgende Gerinnung des Pflanzeneiweisses das gefährlichste Ferment aller späteren Gährungen und Zersetzungen hinweggenommen würde. Die kleine Menge des gestatteten Alkohols kann nur für die Lösung des Kampfers, nicht aber auf Haltbarkeit des Präparates von Einfluss sein. Vor Allem hat man sich vor einem schaalen (kahmigen) Essig zu hüten, weil ein solches Präparat unwiderruflich und bald zu Grunde geht. Die näheren, chemischen Bestandtheile des aromatischen Essigs sind: Wasser, Essigsäure, Weingeist, Kampfer und die ätherischen Oele der angewandten Pflanzen, Spuren von Benzoësäure, Schwefelallyl, Gerbstoff, Bitter- und Extractivstoffe. Ein völlig gleichwerthiges und haltbares Präparat erhielte man, wenn man 3 Drachmen Kampfer in einer Unze Spiritus recificatissimi löste, dieser Lösung einen Tropfen Lauchöl, einen Tropfen Zimmt- und Nelkenöl und je zwei Tropfen Pfeffermünzen und Rautenöl zusetzte, dieses Gemisch mit 10 Unzen konzentrirter Essigsäure vermengte und nunmehr so viel Wasser zugösse, als ohne Trübung vertragen wird. Besser ist es allerdings, sich dieser planlosen Komposition zu entschlagen, für die in therapeutischer Beziehung kein einziges, stichhältiges Experiment, sondern nur der Volksglaube in die Schranken tritt, der ihr als Wasch- und Räucherungsmittel die Prophy-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0148-6
DFG

laxe aller contagiösen Krankheiten zutraut. Es muss hier erwähnt werden, dass zur Reinigung der Luft in Krankenzimmern selbst von Aerzten diese und überhaupt derartige Räucherungen empfohlen werden, die doch nichts weniger als eine Reinigung der Luft bezwecken, sondern nur der Nase schmeicheln und für kurze Zeit den unvertilgten Gestank maskiren. Reinigung der Luft kann auf zweierlei Weise erreicht werden, entweder durch Erneuerung derselben, oder durch chemische Desinfection der alten Luft; Ventilation und Lüftung sind die besten Mittel für die erste Weise, wo sie nichts destoweniger im speziellen Falle contraindicirt wären, ist das Anzünden und Abbrennen einiger Unzen starken Weingeistes oder Schwefeläthers in einem flachen Gefässe von grossem Querschnitt als das souverainste Mittel zu empfehlen, für welches das übliche Durchschreiten des Zimmers mit Wachholderbränden ein sehr untergeordnetes Surrogat abgibt. Die zweite Weise der Luftreinigung oder die chemische Desinfection kann wieder durch mehrfache Methoden realisirt werden; dahin gehört das Aufstellen mit Chlorkalk gefüllter Gefässe, die Fumigatio chlorica, die Fumigatio nitrica der englischen Marine, wirksamer und weniger die Athmungswerkzeuge belästigend, als die erstere, und die künstliche Organisirung der Luft durch Phosphor oder durch das Verdunsten gewisser mit Sauerstoff gesättigter, ätherischer Oele, insonderheit des Terpentin- und Limetöles. Erneuerung der Luft kann wohl auch durch Explosion (Abbrennen des Schiesspulvers) und die chemische Desinfection derselben durch höhere Wärmegrade erzielt werden, denn die heisse Luft eines Back- oder gar eines Porzellanofens kann allerdings keine organischen Miasmen und Contagien mehr enthalten; da es aber in der Natur der Sache liegt, dass die Fälle der Anwendung dieser Mittel sehr beschränkt sein müssen, so gebührt ihnen kaum eine weitere Würdigung. Sehr zu warnen ist aber vor der so häufigen Verwechslung der Parfumerien mit den Desinfectionsmitteln, und so wie die Aetzung, wenn sie überhaupt von dem kundigen Chirurgen beschlossen wurde, durchgreifend angewendet sein will, so muss man auch bei der Luftreinigung sich streng an die Grundsätze der exacten Wissenschaft halten und sich aller halben und zweideutigen Massregeln lieber gänzlich entschlagen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0149-4
DFG

II.

Acetum Colchici (Zeitlosenessig).

2 Unzen frische zerschnittene rad. Colchici werden mit 1 Pfund Essig 3 Tage lang in einer Glasflasche macerirt, dann leicht ausgepresst, colirt und filtrirt.

Die Pharmakopoe schreibt die Zwiebelknollen der Zeitlose (Colchicum autumnale), die im Herbst nach Schroff und Stolze wirksamer sind als im Frühjahre, zur Bereitung des Zeitlosenessigs vor, und nicht den Saamen dieser Pflanze, der auch öfters zur Darstellung benützt wird. Auch auf der Bezeichnung „frische Knollen" muss bestanden werden, da die schwer zu trocknende Zwiebel sich bei dem verzögerten Trockengeschäfte wesentlich chemisch verändert. Die vorwaltenden chemischen Bestandtheile der Zwiebelknolle von Colchicum autumnale sind: Stärkmehl, Fruchtzucker, resinöse und fettige Substanzen, äpfelsaurer Kalk, Gallussäure und das bitter schmeckende Alkaloid Colchicin. Den scharfen, weichharzigen Bestandtheilen scheint im Wesentlichen der therapeutische Nutzeffect zu gebühren, der vorzüglich in der Einleitung der Diurese besteht.

III.

Acetum crudum, gemeiner Essig, acidum aceticum dilutum, acetum venale, acetum ex spiritu vini, **Schnellessig.**

Zum pharmazeutischen Gebrauch ist der in den Fabriken aus Weingeist erzeugte Essig anzukaufen; er sei farblos, frei von fremden Säuren, scharfen Substanzen und Metallen und so stark, dass zwei Unzen desselben durch zwei Drachmen krystallisirten kohlensauren Natrons völlig neutralisirt werden: (also einfacher: eine Unze durch eine Drachme.)

Zur Bestimmung der Essiggüte ist die Areometrie unzureichend, einerseits, weil die Differenzen der Eigenschwere für ein Perzent an der Scala des Instrumentes unlesbar klein ausfielen; anderseits, weil ausser der Essigsäure und dem Wasser in den Essigsorten des Handels die mannigfaltigsten Beimengungeu sich vorfinden, die theils wie Alkohol, Aldehyd, Essigäther das spezi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0150-6 DFG

fische Gewicht herabdrücken, theils, wie die extraktiven Substanzen, Zucker, Gummi es erhöhen. Das zwischen 1,013 und 1,036 schwankende spezifische Gewicht ist desshalb zur Werthbestimmung unbrauchbar. Desshalb bestand die ältere acetometrische Probe in der Forderung, dass zwei Unzen eines Essigs zur Neutralisation einer Drachme kohlensauren Kalis hinreichten. Der Umstand aber, dass das kohlensaure Kali in Folge seiner fast steten beträchtlichen und mannigfachen Verunreinigungen und seiner erstaunlichen Hygroskopizität eine äusserst wandelbare und ungenaue Sättigungscapacität aufweist, hat in der neuen Pharmakopoe als wesentliche Reform die Substitution dieses Salzes durch das reine, nicht hygroskopische, vor Verwitterung leicht zu schützende, krystallisirte kohlensaure Natron veranlasst. Die äquivalente Menge dieses neuen Salzes ergibt sich aus dem Vergleiche der beiderseitigen Atomgewichte: $KO.CO^2 = 69,2$; $NaO.CO^2 + 10HO = 142,2$; nun aber $69,2 : 142,2 = 1 : 2,05 = 1 : 2$. Zwei Drachmen des neuen Salzes äquivaliren also einer Drachme des früher gebräuchlichen.

Das Verfahren dieser acidimetrischen Essigprobe ist nun einfach folgendes: Eine Unze des fraglichen Essigs wird möglichst genau in einem geräumigen Becher abgewogen, hierauf mit einer Drachme krystallisirten, kohlensauren Natrons versetzt; nach Ablauf der ersten stürmischen Effervescenz senkt man für einige Augenblicke das Glas in siedendes Wasser, und hilft dem völligen Entweichen der absorbirten Kohlensäure durch Umrühren der Flüssigkeit nach. Nunmehr darf ein eingetauchter Streifen rothen Lakmuspapieres nicht mehr gebläut, ein gelbes Curcuma nicht mehr gebräunt werden. Tritt dennoch die Reaction ein, so ist der Essig als zu schwach zu verwerfen. Saure Reaction, also Röthung des blauen Lakmuspapieres würde einen unverfänglichen Überschuss an Essigsäure, und somit die Preiswürdigkeit der Waare bezeugen. Handelt es sich aber darum, nicht blos die Minimalgrenze der Brauchbarkeit, sondern wirklich den Prozentengehalt an Essigsäure zu ermitteln, so muss man zur Titrirmethode oder Massanalyse seine Zuflucht nehmen, die in der Vollendung, zu der sie namentlich Mohr gebracht hat, längst schon den von Descroizilles angewiesenen Kreis der Acidi — und Alkalimetrie überschritten, und sich als ebenbürtige Schwester der analytischen Waage zur Seite gestellt hat. Die Apparate dieser Methode bestehen aus einer graduirten Burette, d. h.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0151-1 DFG

einem Kommunikations-Gefässe, dessen höherer und weiterer Schenkel graduirt, dessen etwas kürzerer und weit engerer Schenkel in Form einer Ausflussröhre nach abwärts gekrümmt ist; in einem Sortimente von Pipetten, d. h. in eine dünne Spitze ausgezogener graduirter Röhren, deren Graduirung zur Verhütung von Fehlern, à l'ecoulement angefertigt ist, so dass der Theil der Flüssigkeit, der beim Öffnen und Ausfliessen der Pipette die Wände befeuchtend durch Adhäsion zurükgehalten wird, die Massbestimmung des Ausgeflossenen nicht beirre; ferner graduirte Cylinder mit bequemem Ausguss; dies Alles in der Capacität von 10 — 100 Cubikcentimeter, die man der Leichtigkeit aller Rechnungen wegen im französ. Decimalmasse in allen wissenschaftlichen Versuchen den übrigen landesüblichen Zolltheilungen vorgezogen hat; endlich in einem Litremasse, d. h. in einem Kolben, der in seinem engen Halse einen Theilstrich trägt, bis zu welchem gefüllt, er geradezu 1000 Cubikcentimeter, oder einen Litre enthält. Um sich nun die acidimetrische Probeflüssigkeit zu konstruiren., bereite man sich aus käuflicher Soda durch Umkrystallisiren und Calciniren wasserfreies, reines, kohlensaures Natron, wäge sich hievon das Äquivalent dieses Salzes in Grammen, also 53,2 Gramme auf einer empfindlichen Waage ab, bringe sie unter Vermeidung alles Verlustes in den erwähnten Litrekolben, löse es daselbst in destillirtem Wasser, und von diesem der Lösung bei 14° Reaumur so viel zu, bis das Gesammtvolum gerade einen Litre beträgt, d. h. bis die Flüssigkeit zum Theilstrich des Halses ragt. Nimmt man nun von dem zu prüfenden Essig an Grammen so viel, als das Äquivalent des zu suchenden Essigsäurehydrates beträgt, also 60 Gramme, so erhält man in der bis zur völligen Neutralisation verbrauchten Kubik-Centimetermenge der Normallösung kohlensauren Natrons den fertigen Ausdruck des promillarischen Säuregehaltes in dem untersuchten Essig. Hätte man z. B. zur Neutralisation der abgewogenen 60 Grammen eines käuflichen Essigs 45 Kubikcentimeter der Normalflüssigkeit (der Litrelösung des kohlensauren Natrons) verbraucht, so enthielte derselbe 45 Permillen oder $4^1/_2$ Perzente Essigsäure. Es kommt nun Alles darauf an, den Punkt völliger Neutralisation mit möglichster Schärfe zu treffen; dies gelingt, indem man den Essig nach Vollendung der Wägung durch eine Lösung von gallussaurem Eisenoxyd bräunlich oder durch frisch bereitete blaue neutrale Lakmustinktur roth färbt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0152-7 DFG

Bei der Anwendung der Letztern is es gut, die Titrirung in heissem Wasser vorzunehmen, um das Entweichen des Kohlensäuregases zu beschleunigen. Der so vorbereitete Essig wird hierauf aus der bis zur Marke mit alkalischer Normallösung gefüllten Burette tropfenweise unter stetem Umrühren und Vermeidung jedes Verspritzens, mit der Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis eine Nuancirung (beim gallussauren Eisenoxyd namentlich ein intensives Rothviolett) eintritt, das wie das Zünglein der Waage den Ausschlag der vollendeten Neutralisation gibt. Es ist klar, dass man bei stärkeren Essigen mit $^1/_{10}$, also mit 6 Grammen und bei schwächeren mit verdünnten Normallösungen arbeiten wird, auch bedarf es kaum der Erwähnung, dass man sich früher von der Abwesenheit fremder Säuren im Versuchsessig überzeugen müsse, weil sonst die acidimetrische Zahl nicht dem blossen Gehalte an Essigsäure entsprechen kann. Die Lösung des gallussauren Eisenoxydes zum Behufe der Nuancirung bereitet man durch Auflösung des mittelst Gallussäure in neutralem Eisenchlorid hervorgebrachten schwarzblauen Niederschlags in kochendem Wasser, das mit etwas Salzsäure gesäuert ist.

Zu den zufälligen und absichtlichen Verunreinigungen des Essigs gehören etwa folgende:

1. Zucker. Seine Gegenwart stört nur dann, wenn der Essig zur Darstellung essigsaurer Salze und sofortige Destillation konzentrirter Essigsäure verwerthet werden soll, in welchem Falle er ein brenzliches und gefärbtes Destillat liefern würde. Er findet sich in den aus stärkehältigen Substanzen mittelst geistiger Gährung und nachfolgender Oxydation erzeugten Essigen als ein der Gährung entronnenes Umwandlungsprodukt und wird durch die bekannte Trommer'sche Probe ermittelt.

2. Weichharze und andere scharfe Pflanzenstoffe wie Seidelbast, Pfeffer, Paprika, Senf, Cocco di levante u. s. w. In einem solchen Falle tritt der karakteristische Geruch der Beimengungen unmittelbar beim Vermischen mit konzentrirter Schwefelsäure auf, oder was noch besser ist, man dampfe den mit Soda neutralisirten Essig im Wasserbade bis zur Trockne ein und extrahire die Salzmasse mit Äther, der nach dem Verdunsten die an ihrem scharf kratzenden Geschmake erkennbaren Fälschungen zurücklässt.

3. Weinsteinsäure, die aber nicht rein zugesetzt, sondern

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0153-3 DFG

im Essige aus Weinstein mittelst Schwefelsäure freigemacht wird. Sie ist wohl eine der häufigsten Fälschungen des Essigs, um ihm stärkere Säure zu verleihen. Man ermittelt sie leicht durch die grössere Menge festen Rückstandes, der beim Verdunsten bleibt, durch den Nachweis der Schwefelsäure, durch den transitorischen, krystallinischen Niederschlag, der auf Kalizusatz entsteht, und im Falle der Abwesenheit vom Zucker, durch den sauren Caramelgeruch, der beim Verbrennen des verdunsteten Rückstandes frei wird.

Es ist aber hier zu bemerken, dass der echte Weinessig, der jedoch in Folge des Aufschwungs der Schnellessigfabrikation sich immer mehr aus dem Handelsverkehr zurückzieht, 2 bis 3 Permillen Weinstein enthalte.

4. Schwefelsäure, die jedoch weit seltener, als es das Vorurtheil des grossen Publikums glauben will, eine Fälschung des Essigs darstellt.

5. Salzsäure, wohl noch seltener. Hiebei ist zu erwähnen, dass schwefel- und salzsaure Salze in jedem Essig vorkommen müssen, auch dann, wenn er nicht aus Wein, Bier oder Früchten erzeugt ist, sondern aus dem Lutter der Schnell-Essigfabriken stammt, weil ja zur Essigbereitung Brunnenwasser genommen wird. Es handelt sich also hier nicht so sehr um den qualitativen Nachweis dieser Stoffe schlechtweg, weit mehr aber um den Nachweis des freien Zustandes derselben. Der gangbarste Weg hiezu ist die Destillation des Essigs aus dem Sandbade und die Prüfung der erstübergegangenen Portion des Destillats mit salpetersaurer Silberoxydlösung, wobei eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Trübung, resp. Fällung, Fälschung mit Salzsäure beweisen würde, während ein bei der Prüfung der letztübergegangenen Portionen des Destillats, durch Chlorbaryum erfolgender, weisser, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag die Schwefelsäurefälschung bewiese, die sich wohl auch durch stärkere Bräunung des konzentrirten Retortenrückstands verriethe.

6. Salpetersäure. Bei dieser gewiss gleichfalls höchst seltenen Fälschung ist der erste Antheil des Destillats, wie bei der Salzsäure, oder der native mit kohlensaurem Natron neutralisirte und durch Abdampfen konzentrirte Essig nach der Duflos'schen Probe zu untersuchen. Ein hineingeworfener Krystall käuflichen Eisenvitriols färbt sich nach dem Zugiessen überflüssiger, konzentrir-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0154-9 DFG

ter Schwefelsäure dunkelbraunroth; beim Erwärmen wird diese Färbung, die von einer Verbindung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Stickoxyd herrührt, unter Ausstossung brauner Dämpfe von salpetriger Säure verschwinden.

7. Die Metalle. Von den Metallen dürfte Zink, Kupfer und Blei im Essige gesucht werden. Eine Spur von Eisen ist allen Essigsorten mit Ausnahme des Spritessigs normaler Weise eigenthümlich; Kupfer und Zink können von Messinghähnen der Fässer stammen. Um diese drei Metalle zu ermitteln, ist es am besten, den Essig mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, zur staubigen Trockne abzudampfen und den Rückstand zu glühen; natürlich nur in Silber-Platin- oder Thongefässen mit bleifreier Glasur (Porzellan). Der Glührückstand wird in drei Theile getheilt, der eine Theil wird in Salzsäure gelöst, mit Amoniaküberschuss versetzt und filtrirt; besitzt das Filtrat einen Stich in Bläulich und erzeugt es nach der Übersäurung mit Essigsäure durch Ferrocyankalium eine röthliche Färbung, resp. Fällung, so war Kupfer zugegen, das wohl öfters im nativen Essig durch die genannten beiden Reagenzien angezeigt werden dürfte. Der zweite Theil wird in kochender Essigsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat mit schwefelsaurem Natron oder einem Gemische von gleichen Theilen, Schwefelsäure und Alkohol, versetzt. Entsteht hiebei eine weisse Fällung, die auf Zusatz von Schwefelammonium braunschwarz sich verfärbt, und gibt das essigsaure Filtrat mit chromsaurem Kali eine gelbe Fällung, so ist Blei zugegen, die man durch Behandeln des früher erwähnten Glührückstandes in dem Herdgrübchen der Löthrohrkohle unter Zusatz von etwas Cyankalium mittelst der Reductionsflamme des Löthrohres zu kleinen regulinischen Kügelchen erblasen kann, die sich nach dem Abschlämmen in dem Reibschälchen unter dem Drucke des Pistills zu Metallflittern abplatten. Jeder native Essig, der beim Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas, oder beim Vermischen mit starkem Hydrothionwasser eine bräunliche Färbung annimmt, oder wohl gar bräunlich schwarze Flocken abscheidet, ist in Bezug auf Metallgehalt verdächtig, und namentlich werden durch diese Reaction die kleinsten Spuren von Blei verrathen. Die dritte Portion wird mit Kobaltsolution befeuchtet, in der Oxydationsflamme des Löthrohres auf einer Platinunterlage (Drath oder Blech) geglüht, wobei sie, wenn Zink zugegen wäre, eine grüne Färbung annehmen müsste,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0155-4 DFG

Behufs der analytischen Trennung des Zinks vom gleichzeitig vorhandenen Kupfer und Blei ist es am gerathensten, den Rückstand des mit Soda neutralisirten, zur Trockne verdunsteten Essigs in schwacher Essigsäure zu lösen und durch Einleiten von Hydrothiongas alle drei Metalle zu fällen. Die dunkle Fällung wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und mit verdünnter Salzsäure übergossen. Alles Kupfer und Blei bleibt als ungelöstes Sulfuret auf dem Filter, während Alles Zink als Chlorid filtrirt. Dieses Filtrat lässt nunmehr auf Zusatz von Schwefelammonium weisses Schwefelzink und auf Zusatz von Blutlaugensalz eine gelblich weisse Gallerte fallen; aber wohl gemerkt, nur bei völligem Absein des Eisens, im Gegenfalle bliebe nichts anderes übrig, als die pyrochemische Probe mit Kobaltlösung anzustellen oder Eisen und Zink durch Kaliüberschuss zu trennen.

Ein guter Essig muss eine klare Flüssigkeit von heller Farbe, rein saurem, nicht brennendem Geschmacke, säuerlich labendem Geruche darstellen, die beim Giessen nicht schleimig oder zähe fliesst und beim Verreiben zwischen den Handtellern keinen Nachgeruch von Bier oder sonstigen Fusel verräth. Beim Verdunsten und Glühen darf nur ein unbedeutender fixer Rückstand bleiben. Trüb aussehender, schaal schmeckender und faulig riechender Essig ist auf alle Fälle zu verwerfen.

In Bezug der Essigsorten des Handels unterscheidet man den echten Weinessig, der immer seltener zu werden droht, sich durch einen angenehm weinigen Beigeschmack, durch das Aroma des Oenanthäthers und Weinsteingehalt auszeichnet; sich übrigens je nach der Weinsorte, aus der er durch Oxydation hervorging, wieder in verschiedene Varietäten spaltet. Er unterscheidet sich überhaupt vom Weine wesentlich nur dadurch, dass der Alkohol desselben durch Essigsäure ersetzt ist. Sowohl der genuine Weinessig, als auch der, in welchem Pyrethrum, Thymian, Himbeeren u. s. w. macerirten, sind in die Küche zu verweisen; der Arzneischatz hat mit ihnen um so weniger etwas zu thun, als sie einerseits höchst wandelbare Mixta composita darstellen, andererseits aber der Essigsieder bei der Unvereinbarkeit der hohen Weinpreise mit dem niederen Werthe der Essigwaare und der steigenden Vorliebe des Publikums für Weinessig sich genöthigt sieht, seinen Spritschnellessig mit Weinstein vermischt, und durch Caramel gefärbt als sogenannten Weinessig in Handel zu setzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0156-0 DFG

Eine weitere Essigsorte ist der Cyderesssig, dem überhaupt jeder Fruchtessig und schliesslich selbst der Meth- oder Honigessig an die Seite gesetzt werden darf. Alle diese Essige enthalten die wesentlichen Bestandtheile der verwendeten Früchte: Äpfelsäure, eigenthümliche Fuselöle und pektinartige Körper; sie sind nicht haltbar und zu pharmazeutischen Präparaten nicht empfehlenswerth; ebenso wenig der Bieressig, der grosse Mengen gefärbter Extractivstoffe und Dextrin enthält, sein Hopfenbitter in alle Präparate mit hinübernimmt und durch die Anwesenheit der aus den Getreidesaamen stammenden Erdphosphate, die durch Ammoniak präcipitirt werden, leicht zu erkennen ist. Essig, der aus den bei der Stärkefabrikation ablaufenden Spülwässern und Schlämpen erzeugt wird, schäumt in Folge seines Eiweissgehaltes beim Kochen und wird leicht schaal und faul. Aus den Waschwässern und dem melassehältigen Spülicht der Zuckerraffinerien dargestellter Essig ist gleichfalls weder wohlschmekend noch haltbar, namentlich ist der von der Runkelrübe stammende, von völlig scheusslichem Geschmacke. Der Sprit-Alkohol-Weingeist- oder Schnellessig enthält ausser dem geringen in der Praxis der Fabriken wohl unvermeidlichen Fuselgehalte des verbrauchten Weingeistes keine andern Bestandtheile als die Salze des zur Verdünnung verwendeten Brunnenwassers, Wasser, Essigsäure, Aldehyd, Essigäther und häufig eine kleine Menge der Oxydation entronnenen Weingeistes. An Essigsäureperzenten übertrifft er den besten Weinessig und an Haltbarkeit seiner Präparate alle übrigen Sorten, wesshalb man der Reform der Pharmakopoe nur Dank wissen kann, dass sie ihm die Aufnahme in die Apotheke gestattete.

Die Essigbildung wird fälschlich noch hie und da eine Gährung genannt, ja — selbst in neuerer Zeit hat R. Thomson durch irrig gedeutete Experimente über das längst aufgegebene Ferment der Essigbildung, über die Essigmutter Mycoderma aceti, eine mikroskopische Kryptogame, mit einer neuen Begriffsverwirrung in dieser bereits geklärten Sache der Wissenschaft gedroht. Zum Glücke aber ist auch von diesem letzten Rückfalle bereits Umgang genommen worden; man weiss heut' zu Tage, dass die filzig gelatinöse Essigmutter, die häufig auch der Tummelplatz einer mikroskopischen Thierwelt ist, nicht nur nicht die Rolle eines Fermentes spielt, sondern die Essigbildung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0157-6 DFG

prozentarisch beeinträchtigt, und das Produkt der Selbstzersetzung überantwortet. Die alte Verwirrung rührte nur daher, dass man häufig zuckerhältige Flüssigkeiten direct zur Essigbildung benützte; der Zucker kann aber nie unmittelbar Essig werden, ohne wenigstens für kurze Zeit Alkohol geworden zu sein, also die Phase einer wahren, geistigen Gährung durchlaufen zu haben. Diese intermediäre Gährung bedarf, wie jede Gährung, eines Ferments, und nur hiezu leistet die Essigmutter ähnliche Dienste, wie die Bierhefe.

Die Essigbildung ist eine wahre Verwesung oder Oxydation: Der Alkohol $C_4H_6O_2$ verwandelt sich unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff in Aldehyd und Wasser: $C_4H_4O_2$, 2HO. Dieses Aldehyd oxydirt sich unter abermaliger Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zu Essigsäure-Hydrat: $C_4H_4O_4 = C_4H_3O_3$. HO. Ein Theil dieser Essigsäure ätherifizirt bei längerem Contacte eine kleine Menge des Weingeistes damit Essigäther bildend: $C_4H_3O_3$. C_4H_5O. Öfters mag auch eine Mittelstufe dieser Oxydationsreihe, das Produkt der Davy'schen Glühlampe, die acetylige Säure: $C_4H_3O_2$ zur Entwicklung kommen; und diese Lösung verdünnter Essigsäure mit Aldehyd und Essigäther als Blume, als Complex der einfachen Oxydationsprodukte des Alkohols, stellt das dar, was wir in seiner Reinheit: Weingeist- oder Schnellessig und gemengt mit den Nebenbestandtheilen des Weines, Bieres oder Cyders: Wein-, Bier- oder Fruchtessig nennen.

Der schlagendste Beweis dieser Oxydationstheorie der Essigbildung liegt darin, dass jeder Tropfen Alkohol, der auf frisch ausgeglühten Platinmohr fällt, in Essigsäurehydrat sich verwandelt, da wir doch wissen, dass die sogenannte katalytische Wirkung des Platinschwammes in nichts anderem besteht, als in der durch Porenwirkung geschärften Affinität des molekular gebundenen Sauerstoffes. In dieser wichtigen Entdeckung Döbereiner's lag in nuce das Prinzip der heutigen Schnellessigfabrikation. Um es praktisch zu realisiren, bedurfte es nur noch jener technischen Anstelligkeit, welche in Bälde den Secretionsorganen des Thierleibes die Kunst ablauschte, in einen kleinen Hohlraum eine ungeheuer verbreitete Oberfläche einzuschalten; und so konstruirte sich der moderne Essigständer. Ein grosses Fass, je grösser, desto besser, (weil grössere Massen unabhängiger ihre Temperatur behaupten,) wird mit einem siebartigen Röhrensystem nach den Regeln der Ventilation durch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0158-2 DFG

zogen und mit losen Buchenspähnen erfüllt, die mit starkem Essig getränkt sind und deren einzelne Oberflächen eine ungeheure Gesammtoberfläche darstellen, die in dem relativ geringen Hohlraum des Fasses entfaltet ist. Auf die Oberfläche dieses Fasses fliesst im dünnen Strahle das Essiggut, der verdünnte Branntwein, der sogenannte Lutter der Brennereien auf, der Behufs gleichförmiger Vertheilung aus einem rotirenden Ausflussrohre abrinnt, das in den englischen Fabriken nach dem einfachen Prinzipe des Segner'schen Rades der Physik konstruirt ist, und somit durch die gleichsinnige Richtung der Ausflusslöcher an der einen Wandseite der hohlen Speichen, die von einem zylinderischen Axenreservoir gespeist werden, sich ohne Kraftaufwand selber in Bewegung setzt; durch die Pipe am Unterboden wird der fertige Schnellessig abgelassen. Grosse Oberfläche und durch die Ventilationsröhren stets erneuerter Sauerstoffszutritt mit Ausschluss jedes sonstigen Fermentes sind die Bedingungen dieses Prozesses. Die konischen Ständer sollen eine Höhe von 13, einen Unterbodendurchmesser von 14 und einen Oberbodendurchmesser von 15 Fuss haben. Die solchergestalt erzeugten Essige haben in der Regel 5 Perzent Essigsäurehydrat, mit Leichtigkeit können aber 10perzentige erzielt werden, ja, durch das wiederholte Aufgiessen des mit neuem Branntwein versetzten, erst abgeflossenen Essigs kann wahrer Essigsprit erzeugt werden; das stöchiometrische Äquivalent der Theorie aber, das für 5 Theile Alkohol etwas über 6 Theile Essigsäure beansprucht, kann in Folge der Verdunstung und anderer Störungen von der Praxis nie erreicht werden. Als Minimaltemperatur des Arbeitsraumes bei der Essigbildung sind 12 bis 14 Grade Celsius anzunehmen, bei 25 Graden aber geht der Prozess allerdings am raschesten vor sich, doch ist auch die Verdunstung am störendsten.

Gewissermassen als ein mikrochemisches Seitenstück des Ständerfasses der Essigfabriken ist der Spitaler'sche Kohlenständer zu betrachten, in dessen achtmassigem, cylindrischen Glasgefässe, das mit einem gläsernen Deckel lose gegen Staub geschützt wird, sich kleine Bruchstücke frisch ausgeglühter und mit starkem, reinen Essig getränkter Buchenkohle befinden; das Essiggut wird in schwachem Strahle aufgegossen und nach kurzer Frist als fertiger Essig durch die Bodenabzugsröhre des Essigständers entleert. Die tägliche Produktion bei den genannten Dimensionen des Apparates unter Anwendung von 1 Raumtheil

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0159-0 DFG

Weingeist auf 10 Raumtheile Wasser erstreckt sich auf 2 Mass dauerhaften, 10perzentigen Essigs. Etwa nach Jahresfrist ist die abgestandene Kohle, die hier durch ihre Porenwirkung und Sauerstoffabsorption für die Ventilation des grossen Ständers vikariirt, durch eine frisch ausgeglühte Portion zu ersetzen.

Der Essig wird theils für sich zu Waschungen arzeneilich angewendet, theils pharmazeutisch als Menstruum zu den mannigfaltigsten Extractionen und Digestionen verwendet, namentlich ist er das Constituens aller sogenannten medizinischen Essige. Seine diätetische Benützung ist bekannt; er wirkt namentlich lösend auf die Proteinsubstanzen, wenigstens veranlasst er ihre Quellung, was ihn zu einem unentbehrlichen Ingredienz vieler Saucen und Beizen der Küche gemacht hat; auch in die Kosmetik hat er sich einzuführen gewusst. Sollte das Volksmittel, „Essig nüchtern gegen Fettleibigkeit anzuwenden" sich wirklich vor der exacten Kritik bewähren, so liesse es sich vielleicht eben aus seinem lösenden Verhalten gegen die Proteinate, das der Plastik der Gewebe feindlich entgegentrete, und daraus erklären, dass seine im Organismus sich bildenden Salze, die Acetate, im Blutstrom zu Carbonaten der Alkalien verbrannt werden, von welchen Salzen wir wissen, dass sie alle abgelagerten, eiweissartigen und fettigen Substanzen flott machen, sie in die Circulation zurückführen und der schliesslichen Zersetzung und Ausfuhr überliefern.

IV.

Acetum Scillae (Meerzwiebelessig).

2 Unzen frische zerschnittene Meerzwiebel werden mit 1 Pfund Essig 3 Tage lang macerirt, leicht ausgepresst, colirt und filtrirt. 1 Unze getrocknete Meerzwiebel soll mit 16 Unzen Essig 8 Tage lang macerirt werden.

Die meisten Pharmakopoeen, darunter selbst die österreichische Militärpharmakopoe, verwenden die getrocknete Meerzwiebel in den Verhältnissen 1 : 6 oder 1 : 9 oder 1 : 12. Da es aber thatsächlich ist, dass das scharfe Prinzip der Meerzwiebel, das sogenannte Scillitin theils flüchtiger Natur ist, theils sich beim Trock-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0160-1 DFG

nen verändert, so schreibt die neue Pharmakopoe nicht ohne Grund die frische Meerzwiebel zur Bereitung dieses Präparates vor. Ein grosser Übelstand bei der Anfertigung dieses und aller ähnlichen Präparate bleibt aber immer noch der, dass die Pharmakopoe bei ihnen allen den üblichen Vorgang der Maceration und Auspressung beibehalten hat. Für alle derartigen Extractionen ist die Anwendung des Verdrängungsapparates zu empfehlen, mittelst dessen bei möglichster Ersparung des Menstruums die gesättigtesten, klarsten und an schleimigen, die Haltbarkeit beeinträchtigenden Substanzen ärmsten Lösungen erhalten werden.

Der Scillaessig ist von gelber bis rothbrauner Farbe, von scharf bitterem Geschmacke und enthält das fragliche Scillitin, Gummi, Schleimzucker, Spuren von Gallussäure und kleesauren Kalk, der bei längerer Aufbewahrung des Präparates aus dem Essig allmählig herausfällt. Der Schleimgehalt bedingt eine frühe Verderbniss, kann nur unvollständig durch das Erhitzen der mit dem frischen Präparate gefüllten Gläser im Wasserbade und sorgfältigen Verschluss derselben nach der Apert'schen Methode unschädlich gemacht werden und zwingt uns, nur kleine Vorräthe des Präparates zu bereiten.

Dem fraglichen *Scillitin*, einem flüchtigem, starken Prinzipe, das übrigens in chemischer Beziehung so gut wie unbekannt ist, dürfte im Wesentlichen die Heilwirkung des Acetum scilliticum gebühren, namentlich kömmt ihm der blasenerzeugende Hautreiz und die emetische Wirkung zu. Dieses Prinzip scheint nach rascher Resorption ins Blut überzutreten und bei seinem excrementellen Austritte durch die Niere dieses Organ zu immer gesteigerter Secretionsthätigkeit anzuregen, wodurch eine Verarmung des Blutes an Wasser resultirt, die durch eine weitere Resorption wässeriger Flüssigkeiten compensirt werden muss. Dieselbe Substanz also, welche auf der Haut als Rubefaciens wirkt, eine lokale Blutkongestion und eine vermehrte Transsudation des Blutliquors (Blasenbildung, Vesicans) bewirkt, und die immer ein scharfes und flüchtiges Prinzip zugleich sein muss, veranlasst ins Blut aufgenommen bei ihrem Austritt durch die Niere in ganz gleicher Weise die Diurese, die man als Heilindication bei Hydropsien zu betrachten gewohnt ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0161-7
DFG

V.

Acidum aceticum concentratissimum, konzentrirteste Essigsäure. Acetum radicale, Acetum glaciale, Eis- oder Radikalessig.

Rp. Krystallisirtes, essigsaures Natron 10 Unzen.

Trockne es in einer eisernen Pfanne bei mässigem Feuer so lange, bis es in ein gleichförmiges weisses Pulver zerfallen ist, welches noch warm in einem gläsernen Kolben gegeben und übergossen wird mit:

Konzentrirter, reiner Schwefelsäure 10 Unzen.

Sofort wird der Kolben rasch mit der Liebig'schen Kühlröhre verbunden, und aus dem Sandbade in die stark gekühlte Vorlage abdestillirt die Menge von . . . 3 Unzen.

Im Falle der Verunreinigung des Destillates mit schwefliger und Salzsäure wird es in einem wohlverschlossenen Gefässe mehrere Tage hindurch digerirt über:

Braunsteinpulver . . . . 2 Drachmen.
Trockenes essigsaures Natron . 1 Drachme.

Die abgegossene Flüssigkeit wird rektifizirt und das nunmehrige Destillat in einem gut verschlossenen Glasgefässe aufbewahrt.

Es stelle eine wasserhelle, entzündbare, von fremden Säuren und Metallen freie, durchdringend sauer, aber weder brenzlich noch schweflig riechende Flüssigkeit dar, von der Eigenschwere 1,003 bis 1,070.

Was diese Darstellung der konzentrirtesten Essigsäure betrifft, so ist etwa folgendes zu erwähnen. Um das möglichst wasserarme Essigsäurehydrat zu erhalten, muss das essigsaure Natron in einem flachen eisernen Gefässe unter stetem Umrühren im Sandbade erhitzt und so seines Krystallwassers beraubt werden. Anfänglich schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wirft dann beim Platzen leicht verspritzende Blasen, ballt sich zu Klümpchen, und zerfällt in ein weisses fettglänzendes Pulver (hier ist das Trockengeschäft für vorliegenden Zweck beendet) das schliesslich sich wieder zu erweichenden Klümpchen ballen und endlich in sogenannten Feuerfluss gerathen würde. Das so getrocknete Salz ist im hohen Grade hygroskopisch und wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0162-3 DFG

daher am besten sogleich verarbeitet oder doch unter genauestem Verschlusse aufbewahrt werden müssen. Die Temperatur muss unter 200 Graden gehalten werden; weil sonst Zersetzung des Salzes eintreten würde, da das Eintragen der ganzen zur Zersetzung des Salzes nöthigen Schwefelsäuremenge sehr leicht in Folge des heftigen Aufschäumens und der stürmischen Deplacirung der Essigsäure unangenehme, namentlich dem minder Geübten unbezwingbare Schwierigkeiten veranlasst, so sind eine tubulirte Retorte oder ein mit einer Trichterröhre montirter Kolben, die man in aller Ruhe mit dem Liebig'schen Kühlapparate verbinden und in die man sodann portionenweise die Schwefelsäure eintragen kann, als Destillationsgefässe entschieden vorzuziehen. Die endlich völlig beschickte Retorte überlässt man vor dem Zutritte feuchter Luft geschützt, einige Zeit der Ruhe, um die völlige Durchdringung und Zerlegung des essigsauren Natrons geschehen zu lassen und destillirt endlich das Gemenge bei 130 Graden also etwa 10 Grade über den Siedpunkt des Essigsäurehydrats hinaus. Wegen der grossen Neigung des Essigsäurehydrates unter 14 Graden in einem abgekühlten Luftstrome zu farblosen Blätterkrystallen zu erstarren, ist es wichtig, den Durchmesser der den Kühlapparat durchsetzenden Röhre, ja nicht zu enge zu wählen, weil sonst Verstopfung dieser Röhre und Zertrümmerung des Apparates durch gespannte Dämpfe die traurige Folge sein könnte. Die von der Pharmakopoe vorgesehenen Verunreinigungen: schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure oder gar die mit empyreumatischen Stoffen, Acetonen, und Eupionen werden dann gar nicht vorkommen, wenn man mit reinem essigsauren Natron arbeitend, nur die von der Pharmakopoe vorgeschriebenen 3 Unzen überdestillirt: von 10 Unzen krystallisirtem essigsauren Natrons, die mit 10 Unzen englischer Schwefelsäure zerlegt wurden. Die Gegenwart der Salzsäure im Destillate würde wie immer die käsig-weisse in verdünnter Salpetersäure unlösliche, auf Zusatz von Silberlösung entstehende Fällung verrathen. Die Verunreinigung durch schweflige Säure würde durch die milchige Trübung ausgeschiedenen Schwefels beim Einleiten von Hydrothion sich kundgeben ($SO_2+S_2H_2=S_2+2Aq$.) Die Entfernungsmethode, die die Pharmakopoe gegen diese beiden Verunreinigungen empfiehlt, besteht in dem Digeriren mit Manganhyperoxyd (Braunstein) und essigsaurem Natron

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0163-9 DFG

in trockenem Zustande; die schweflige Säure wird durch das Oxygen des Hyperoxyds zu Schwefelsäure umgewandelt, die zugleich mit der Salzsäure des Präparats einen äquivalenten Theil Essigsäure aus dem trocknen essigsauren Natron abscheidet, Glaubersalz und Kochsalz bildend. Nach tagelanger Digestion wird die so gereinigte Säure von dem Sedimente dekanthirt und für sich allein der Rektifikation, (nochmaligen Destillation) unterworfen, weil die Destillation mit dem Braunsteinpulver ein heftiges Stossen verursachen und die Gefahr des Mitgerissenwerdens der Braunsteintheilchen befürchten liesse. Das Manganhyperoxyd oder der Braunstein könnte durch manche andere Hyperoxyde, namentlich durch das braune Bleihyperoxyd ersetzt werden, das aus der Mennige, dem sogenannten Bleihyperoxydul dem Plumbum oxydatum rubrum der Pharmakopoe Pb_3O_4 durch einfache Digestion mit verdünnter Salpetersäure bereitet wird, die ihm unter Abscheidung des gewünschten braunen Bleihyperoxyds PbO_2 das enthaltene Doppelatom von Bleioxyd entzieht und als Nitrat in Lösung führt.

Was das sogenannte Liebig'sche Kühlrohr betrifft, so ist diese Vorrichtung ursprünglich von Göttling angegeben worden, und besteht im Wesentlichen aus einer Blech- oder Glasröhre grösseren Caliber's, beiderseits mittelst durchlöcherter Pfropfen geschlossen, durch die als Axe des Kühlrohres eine beiderseitig mehrzöllig herausragende engere Glasröhre wasserdicht durchgesteckt ist, die mittelst durchbohrter Korke in gewohnter Weise einerseits mit dem Destillirgefässe, andererseits mit der Vorlage communicirt. Überdiess wird an beiden Enden des weiten Kühlrohres eine Glasröhre durch eine zweite enge Bohrung des Korks dicht eingeführt, die in dem Hohlraum der Röhre gleich hinter den beiden Pfropfen endet. Die am untern Ende des schräg mittelst eines Statives aufgestellten Kühlrohrs eingepasste enge Glasröhre wird aussen zurückgebogen und parallel dem ganzen Kühlrohre entlang nach aufwärts geführt, wo sie in einem Trichterkopf senkrecht endigt, der bestimmt ist, das neuzufliessende Kühlwasser aufzunehmen und das Kühlrohr zu speisen. Die am obern, höhern Rohrende eingefügte Röhre krümmt sich als einfacher Heber nach abwärts und dient als Abzugsröhre für das gebrauchte warm gewordene Wasser, das durch sie in ein untergestelltes Gefäss sich entleert. Das geniale

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0164-4 DFG

Prinzip dieses einfachen Göttling'schen Kühlapparates, der mit wenig Wasser eine andauernde und regelmässige Abkühlung leistet, besteht, wie man sieht, darin, dass das frische kalte Wasser, wie es seiner höhern Eigenschwere entspricht, unten zufliesst, während das bereits verbrauchte und erwärmte Wasser, das seinem geringern spezifischen Gewichte zufolge obenauf schwimmt, auch von oben abfliesst. Während aber Göttling den schräg abwärts gerichteten Hals der hochgestellten Retorte in absteigender Richtung mit dem schrägen Kühlrohr verband, hat Liebig, um das Hinüberfliessen des nicht destillirten, sondern blos aufgespritzten Rohstoffs in das Destillat zu verhüthen, die unscheinliche, aber wesentliche Verbesserung angebracht, die den ganzen Apparat auf seinen Namen umtaufte; die Retorte tief und mit dem Halse schräg nach aufwärts zu stellen, und sie durch eine Winkelröhre mit dem Kühlrohre zu verbinden, wodurch alle aufgespritzten Theilchen wieder in den Bauch der Retorte zurückfliessen, ohne der Destillation zu entrinnen.

Die Mengenbestimmung der Pharmakopoe ist eine solche, dass auf 82,2 Gewichtstheile trocknen essigsauren Natrons, also auf 1 Äquivalent circa 1½ Äquivalente (genaue 73,5 Gewichtstheile konzentrirter reiner Schwefelsäure entfallen; und zwar ist diese Bestimmung nicht etwa eine willkührliche, sondern sie hält die berechtigte Mitte zwischen zwei gleichstörenden Extremen); bei 49 Gewichtstheilen oder einem Äquivalente Schwefelsäure würde unter geringerer Hitze die unvollständige Zersetzung des Salzes und der Verlust an Ausbeute die schädliche Folge sein; bei grösserer Erhitzung aber müsste nothwendig ein brenzlich verunreinigtes Destillat resultiren; nähme man aber 98 Gewichtstheile oder 2 Äquivalente Schwefelsäure, so würde, da denn doch nun einmal die Zerlegung des Salzes nur eine allmälige sein kann, der erste Antheil abgeschiedener Essigsäure mit dem siedenden Schwefelsäureüberschusse zusammentreffen und die Dekomposition beider zu Wasserdampf, schwefliger Säure und Kohlensäure, also abermals Verlust an und Verunreinigung des Destillats veranlassen. Will man rohe englische Schwefelsäure zu dieser Destillation verwenden, so muss man sie vorerst von ihrem stets höhern Wasser — und Gehalte an Salpetersäure, durch Erwärmen und Abrauchen in offenen Schaalen befreien.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0165-0 DFG

Die Destillationen überhaupt können theils auf freiem Feuer über Flammen und auf glühenden Kohlen, theils in eigenen, die Wärme regulirenden Bädern vorgenommen werden. Der konstante Siedepunkt (bei gleichem Barometerstande) von Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, oder von Soolen, wie Chlorkalzium, Kochsalzlösung etc., ferner die konstante Zersetzungstemperatur gewisser Flüssigkeiten, wie das nur uneigentlich sogenannte Sieden des Öhlbades sind derartige Selbstregulatoren des Feuers, die ohne Thermometerkontrolle eine genaue begränzte Temperatur erzielen und unterhalten. Weniger gilt dies von schmelzenden Metallen und dem Sande, denen höchstens eine gleichförmigere aber durchaus keine konstante und thermometrisch begränzte Wärmequelle zugesprochen werden kann, so, dass viele Destillationen, die man aus ungerechtfertigter Scheu vor der Flamme im Sandbade vornimmt, ebenso sicher auf freiem Feuer geführt werden, namentlich auf doppelluftzügigen, Berzel'schen und Fuchs'schen Weingeistlampen, wenn man nur seitliche kalte Luftströmme abhält, und Triangel oder Drathnetze aus gut leitenden Metallen zwischen Gefäss und Flamme schiebt, wo dann weder ein Anbrennen des Retorteninhalts, noch ein Springen des Glasgefässes zu befürchten stünde, und noch der grosse, beim Sandbade entfallende Vortheil garantirt wäre, durch Auf- oder Niederschrauben des Dochts die Temperatur, je nach Umständen plötzlich zu steigern, oder zu dämpfen, wie denn überhaupt bei wissenschaftlichen Arbeiten ein mittelst durchbohrten Korks durch den Tubulus der Retorte in deren Luftraum eingesenktes Thermometer die genaue Kontrolle der erforderlichen Temperatur vollbringen muss.

Den vorgeschriebenen 10 Unzen krystallisirten essigsauren Natrons entsprechen stöchiometrisch 4,4 Unzen Ausbeute an Essigsäurehydrat. Die Pharmakopoe gibt somit fast 1½ Unzen der Ausbeute verloren, aber unvermeidlich, denn ein Versuch, auch diese noch abzudestilliren, würde das ganze Destillat mit brenzlichen Verunreinigungen schwängern. Wollte man aber dennoch die zurückbleibende Essigsäure verwerthen, so könnte man nach Beschickung der Retorte mit 2½ Unzen warmen Wassers in gewechselte Vorlage noch an 4 Unzen konzentrirter Essigsäure als Nebenprodukt destilliren. Will man die Retorte vor dem gewöhnlichen Zerspringen durch die erkaltende

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0166-6 DFG

Salzmasse bewahren, so gibt es kein anderes Mittel, als vor dem Erstarren heisses Wasser in sie zu giessen.

Das Essigsäure-Hydrat wird häufig aus dem Bleizucker, dem neutralen, essigsauren Bleioxyde, einem Salze des Handels, durch Zerlegung mit Schwefelsäure dargestellt. Im Grossen bei Fabriksprozessen ist diese Darstellung wegen des weit billigeren Preises des Bleizuckers von pekuniärem Nutzen, wobei auf zehn Theile des feingeriebenen, entwässerten Bleizuckers drei Theile Schwefelsäure entfallen; im Kleinen aber bietet diese Methode durchaus keine Vortheile; einerseits, weil der zwar billigere Bleizucker bei gleichem Gewichte nur 40 Perzent von der im Natronsalze vorfindigen Essigsäure enthält, und andrerseits, weil bei viel unvollständigerer Zerlegung ein stets brenzliches Produkt und völlig werthloses Nebenprodukt abfällt.

Sehr empfehlenswerth wäre für pharmazeutische Zwecke die von Nelson angegebene Bereitung des Radikalessigs.

Rp. 2 Unzen trocknen, essigsauren Kalis (Terra foliata Tartari) werden in einer Porzellanschale mit 6,5 Unzen konzentrirter Essigsäure von spezif. Gewichte: 1,04 übergossen und zur Trockne verdampft, hierauf aus einer Retorte unter 300 Grad destillirt. Das Destillat betrage 3 Unzen und bedarf keiner weitern Rektifikation.

Das Prinzip dieser einfachen und netten Darstellung besteht darin, dass sich hiebei zuerst zweifach essigsaures Kali bildet, das bei 148° schmilzt, und bei 200° kocht, von wo an es das zweite Essigsäure-Atom als Hydrat abdestillirt, während das zum Versuche benützte Salz unverändert in der Retorte zurückbleibt, also immer wieder zu einem neuen Versuche dienen kann.

Wollte man fabriksmässig dargestellten Eisessig, (nicht den Radikalessig der Droguisten) zu Arzneizwecken benützen, so müsste er mindestens der vorgeschriebenen Rektifikation über Braunstein und essigsaures Natron unterzogen werden.

Die Vorschrift der früheren österreichischen Pharmakopoe, das Essigsaurehydrat durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem Natron und doppelt schwefelsaurem Kali zu erzeugen, die noch immer die gesetzliche der preussischen Pharmakopoe ist, wurde mit allem Rechte wegen der von ihr unzertrennlichen praktischen Schwierigkeiten nunmehr aufgelassen.

Das reine Essigsäurehydrat ist farblos, besitzt einen durch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0167-2 DFG

dringend sauren, stechenden Geruch und sehr sauren Geschmack, erstarrt bei der Abkühlung zu prismatischen Krystallblättern, die bei 16 Grad schmelzen, während die Säure selbst bei 120 Grad siedet. Ihre Dämpfe brennen mit einer alkoholähnlichen Flamme und mit Sauerstoff gemengt, explodiren sie heftig durch den elektrischen Funken; mit Wasser, Äther, Alkohol, ist sie in allen Verhältnissen mischbar; ätherische Öhle, Harze, Kampher, Pigmente, lösst sie mit grosser Leichtigkeit auf, sie besitzt das spez. Gewicht von 1,063; da aber das Essigsäurehydrat mit wenig Wasser gemischt sich verdichtet, und mit mehr Wasser gemischt, sich erst verdünnt, (eine mehreren Säuren eigenthümliche Beschaffenheit,) so ist klar, dass das spezifische Gewicht durchaus kein richtiges Mass für die Qualität und den Konzentrationsgrad der Säure abgeben könne, denn eben das angegebene Gewicht des reinen Essigsäurehydrats gebürt auch einer Säure, die fasst mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist, wornach sie acht Atome Wasser enthielte. Die Grenze der Verdichtung liegt bei dem spezifischen Gewichte 1,0735 und entspricht einer Säure mit 3 Atomen Wasser, oder auf 3 Gewichtstheile Säurehydrat fasst 1 Gewichtstheil Wasser. Die Angabe des spezifischen Gewichts, 1,063 bis 1,070, könnte also mit gleichem Rechte einer Säure von 1 bis 5 oder von 30 bis 50 Perzent Wasser entsprechen. Es ist somit diese Angabe der Pharmakopoe für sich allein ganz werthlos, im weitern Kontexte aber überflüssig, weil die Beigabe: „sie sei brennbar," eine hinreichende Garantie ihrer Konzentration bietet. Die Essigsäure hat drei zweifellos gekannte Quellen: 1. die bereits besprochene Oxydation des Alkohols oder Äthers, 2. die trockne Destillation oder thermische Zersetzung der Kohlenhydrate. (Holzfaser, Stärke, Zucker,) wo sie stets mit Assamar oder Röstbitter gepaart auftritt, das früher sogenannte acidum pyrolignosum, den Holzessig bildend, endlich 3. die spontane Zersetzung oder der Vermoderungsprozess der Citronen-, Äpfel-, Trauben- und Weinsäure, der von einem reichlichen Auftreten einer kryptogamischen Flora von mikroskopischen Pilzen und Algen begleitet wird. Man beansprucht ihre Bildung auch überhaupt bei der Oxydation sauerstoffarmer organischer Körper und bei der Fäulniss thierischer Substanzen, aber wahrscheinlich nur mit Unrecht. Im faulenden Harne, wo sie von einigen angenommen wird, tritt sie wenigstens mit Sicherheit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0168-7 DFG

nur dann auf, wenn der Harn ursprünglich zuckerhältig war und die Phase der geistigen Gährung durchlief. Die Essigsäure hat einen ziemlich stabilen Schwerpunkt, trotzt sehr kräftigen, zersetzenden Einflüssen, wie denen des Braunsteins-, der Chrom- und Salpetersäure ziemlich kräftig, zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäurehydrat in Kohlensäure, schweflige Säure und Wasser, gibt beim Zusammentreffen mit wasserfreier Schwefelsäure eine Paarung, deren Baryt- und Bleisalz löslich ist, tritt an Chlor successive allen Wasserstoff ab, diesen Verlust durch schrittweise Aufnahme von Chloratomen ersetzend, liefert bei der Destillation mit unterchlorigsauren Salzen, (Chlorkalk) das Chloroform und erzeugt beim Glühen ihrer Salze, der Acetate, theils die Carbonate der Basen, theils die Oxyde, Oxydule und regulinischen Metalle. Man nimmt in ihr das Radikal Acetyl an, das nach der Gerhardt Laurent'schen Anschauungsweise in Othyl umgewandelt werden muss. Nach Kolbe's elektrolytischen Versuchen dürfte man (im Sinne der Löwig'schen Stammkerne) das Liebig'sche Radikal-Acetyl $C_4\ H_3$ selbst wieder als zusammengesetzt betrachten, aus Methyl und einem Carbon-Doppelatom $= C_2.C_2\ H_3$, wodurch das Auftreten der Methaldehyde, Glieder der Formyreihe unter den Zersetzungsprodukten der Essigsäure begreiflich wird. Die drei gekannten Oxydationsstufen dieses Radikals sind: die unteracetylige Säure, deren Hydrat gemeiniglich Aldehyd heisst, $= C_4\ H_3\ O.HO = \underbrace{C_4\ H_4\ O_2}_{\text{Al. dehyd}} = \underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alcohol}} - H_2 =$ **Al**cohol dehydrogenatus; die acetylige oder Lampensäure, $C_4\ H_3\ O_2$, die als Verbrennungsprodukt mit Schnee gemischten, angezündeten Äthers, oder beim Aufgiessen von Äther auf dunkelroth glühende Thonplatten, oder bei der Davy'schen Glühlampe, (glühender Platinschwamm, der auf den Docht einer Weingeistlampe gelegt, dauernd fortglüht,) oder endlich bei der Oxydation des Aldehyds mittelst Silberoxyd entsteht, und in beissenden, zu Thränen reizenden, nach Meerrettig riechenden Dämpfen frei wird; und schliesslich als höchste Oxydationsstufe die Acetyl- oder Essigsäure: $C_4\ H_3\ O_3$, den Repräsentanten der flüchtigen Fettsäuren $C_n\ H_{n-1}\ O_3$, die als höchste Oxyde einem Gliede der Halidbasenreihe der Äthyle, $C_n\ H_{n+1}$ entsprechen, deren Hydrat wir im Vorhergehenden besprochen, wozu nur die Schlussbemerkung beizufügen ist, dass in neuester Zeit durch die Zerlegung trockenen essigsauren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0169-6 DFG

Silberoxydes mittelst Chlor, und nach der Gerhardt'schen Methode der Bildung der wasserfreien organischen Säuren die Darstellung der anhydrischen Essigsäure glückte, die ein in Wasser untersinkendes und sich damit nur langsam zum Hydrate verbindendes Öhl von stechendsaurem an die Blüthen des Cratägus oxyacantha erinnernden Geruche ist, das trocknes Lakmuspapier nicht röthet und mit der Kreide nicht braust.

Was das Vorkommen präformirter Essigsäure im organischen Reiche betrifft, so besitzt man darüber nur zweifelhafte Angaben: sie soll im Pflanzenreiche in den sauerschmeckenden, rothbraunen Fruchtkolben des Essigbaums Rhus typhina, dem Färbersumach und im Thierreiche nach Scherer spurenweise in der Muskelflüssigkeit vorkommen.

Im freien Zustande ist die Essigsäure durch ihren Geruch hinlänglich behufs ihrer Erkennung charakterisirt; aus ihren Salzen macht man sie vorläufig durch konzentrirte Schwefelsäure frei; erwärmt man dieses Gemisch noch mit Alkohol, so tritt der unverkennbare, liebliche Duft des Essigäthers auf; glüht man ein trocknes, essigsaures Salz mit arsenigsaurem Kali, so entwickelt sich der charakteristische Gestank des Kakodyloxyds; beim Vermischen essigsaurer Salze mit neutraler Eisenchloridlösung entsteht eine blutrothe Färbung, die auf Zusatz kleiner Mengen Salzsäure verschwindet; beim Kochen der Essigsäure mit einem löslichen Quecksilberoxydulsalz scheiden sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit demantglänzende Krystallflitterchen vom essigsauren Quecksilberoxydule ab. Alle diese Proben werden bei Untersuchung von Gemengen behufs grösserer Schärfe und Zuverlässigkeit mit dem durch Schwefelsäure gewonnenen Destillate angestellt. Hat man Essigsäure im freien Zustande, so kann das charakteristische Verhalten dieser Säure gegen Bleioxyd zur Erkennung derselben benützt werden. Diese Säure gibt nämlich beim digeriren mit dem indifferenten Bleioxyde eine stark alkalisch reagirende Lösung von drei basisch essigsaurem Bleioxyde.

Als Kriterien der Reinheit des pharmazeutischen Präparates mögen folgende Momente berücksichtigt werden:

1. Die Dämpfe des siedenden Eisessig müssen sich aus einer engen Röhre austretend, durch Annäherung einer Flamme entzünden lassen; zugleich darf kein Rückstand beim Verdampfen bleiben; in eine Frostmischung gestellt, muss krystallinische Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0170-7 DFG

starrung eintreten, und die geringe Mutterlauge der Krystalle darf weder geistig nach Acetonen, noch brenzlich nach Eupionen riechen.

2. Eine mit Wasser verdünnte Probe muss mit salpetersaurem Silberoxyde und mit Chlorbaryumlösung völlig klar bleiben; eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Fällung würde mit ersterem Reagens Salzsäure, mit letzterem Schwefelsäure als Verunreinigung erweisen.

3. Beim Sättigen der verdünnten Säure mit Hydrothion darf durchaus keine Trübung oder Fällung eintreten, weder eine gelblich-weisse Schwefelmilch, noch ein dunkler Niederschlag, der Metallgehalt verriethe.

Die Essigsäure wirkt lösend auf alle Proteinate, wie wir beim Essig bereits auseinandersetzten, sie zerstört daher auch die meisten Zellenorganismen, wie die Blutkörperchen, und hemmt die Plastik der Gewebe. Das Mucin, den Schleimstoff, macht sie fadig gerinnen, in Natronalbuminat erzeugt sie eine transitorische, mit Casein und Pyin eine permanente Fällung. Das Keratin, einen der schwerlöslichsten Abkömmlinge der eiweissartigen Stoffe, versetzt sie in den Zustand transparenter Quellung, und durchdringt ihn leicht, was ihre blasenziehende Wirkung auf der äussern Haut und ihren Einfluss auf das Magen-Epithelium erklärlich macht. Nach Wöhler soll die genossene Essigsäure theilweise unverändert mit dem Harne ausgeschieden werden, was mir ebenso wegen der unverbrüchlichen Lebensbedingung eines alkalischen Blutes theoretisch unbegreiflich ist, als es in eigens hierüber anmir selbst angestellten Versuchen nie praktisch zu erweisen war. Die Essigsäure verwandelt sich im Thierkörper gleich nach ihrer Resorption in ein neutrales Acetat, in essigsaures Kali oder Natron, das sehr rasch im Blutstrom zu Carbonat verbrannt oder verathmet wird, und in diesem Zustande abermals zur Sättigung einer neuen Menge Essigsäure disponibel ist. Wollte man aber die Essigsäureeinfuhr über die Menge des inquilinen disponiblen Alkalis steigern, so sieht man bei ihr die rasch tödtliche Wirkung ebenso, wie bei allen Mineralsäuren. Die Acetate, und also auch die freie Essigsäure, insofern sie im Thierkörper sich in ihr Alcalisalz verwandeln muss, haben somit eine mit der der übrigen pflanzensauren Alkalien zusammenfallende theurapeutische Wirkung, die bei jenen Salzen näher erörtert werden soll. Die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0171-3 DFG

rationelle Anwendung des Eisessigs beschränkt sich daher auf die Reizung der äussern Haut und der nach aussen mündenden Schleimhäute des Respirations- und Digestionsapparates (Friktionen, Fomentirung von schwieligen Stellen, Leichdornen, Riechmittel bei Ohnmachten, Einpinslung bei Soor und Aphten).

VI.

Acidum aceticum concentratum crudum, konzentrirte Essigsäure, acetum concentratum crudum.

Sie wird aus den chemischen Fabriken bezogen, sei farblos, nicht brenzlich und vom spez. Gewichte 1,04.

In den chemischen Fabriken wird diese Säure erzeugt, indem man den sogenannten Essigsprit, der etwa 15 Perzent wasserfreie Essigsäure enthält, mit Kalk neutralisirt, die kolirte Lösung des essigsauren Kalks im eisernen Kessel zur Trockne verdampft und dann mittelst käuflicher Salzsäure destillirt, wobei man auf 10 Theile des trocknen Kalksalzes 13 Theile, also etwas weniger als zur totalen Zerlegung erforderlich wäre, von der Salzsäure nimmt, und etwa 14 Theile Essigsäure in die Vorlage abzieht, die mindestens 40 Perzente wasserfreier Säure enthält und das spez. Gewicht 1,06 anzeigt, ohne aber je ganz frei von Salzsäurespuren zu sein. Häufig geräth aus den Destillirgefässen eine Spur von Blei oder Kupfer in das Destillat. Wollte man die fixere Schwefelsäure zur Zerlegung des essigsauren Kalks anwenden, so würde schweflige Säure und brenzliches Öl das Präparat verunreinigen.

In neuester Zeit hat Völkel aus Solothurn, der fleissige Forscher der thermischen Zersetzungen, einen Weg gezeigt, das fragliche Präparat aus rohem Holzessig darzustellen. Der Holzessig wird mit Kalk neutralisirt, und von den hiebei sich abscheidenden Kalkverbindungen der Brandharze durch Dekanthation und Filtration möglichst gereinigt. Zu dem bis auf die Hälfte eingekochten Filtrate wird Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction zugemengt, wodurch die Kalkverbindungen des Kreosots und seiner Begleiter zerlegt und worauf die zu Klümpchen sich ballenden Harze ohne Schwierigkeit mechanisch entfernt werden. Um die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0172-8 DFG

gelösten flüchtigen Stoffe zu verjagen, wird die Lösung des essigsauren Kalks zur Trockne verdunstet, und bis zu seiner fast gänzlichen Geruchlosigkeit geröstet. Die Zersetzung des trockenen essigsauren Kalks geschieht nunmehr auf gleiche Weise wie früher. Das Destillat hat ebenso treffliche Eigenschaften, wie das Vorhergehende, nur besitzt es einen schwach brenzlichen Geruch, der aber von dem des rohen Holzessigs gänzlich verschieden, aber kaum zu beseitigen ist. Weil verdünntere Essigsäure leichter von dem Chloralkalziumrückstande der Retorten abdestillirt und die Pharmakopoe das hohe spez. Gewicht 1,06 bei diesem Präparate nicht fordert, so kann man etwa an 1 Drittel des Gewichts des trocknen Kalksalzes Wasser zusetzen, um unmittelbar und leichter ein Destillat vom vorgeschriebenen Gewichte, 1,04 zu erzielen. Je anhaltender der essigsaure Kalk geröstet wurde, je verdünnter das Destillat sein durfte und je sorgfältiger man die zur totalen Zerlegung nöthige Salzsäuremenge trotz eines mehrprozentigen Verlustes vermied (auf 10 Theile des Kalksalzes etwa nur 9 Theile Salzsäure von 1,16 spez. Gewichte), um so reiner wird das Destillat und um so weniger ist es mit Salzsäure und brenzlichen Stoffen geschwängert.

VII.

Acidum aceticum concentratum purum, reine konzentrirte Essigsäure, acetum concentratum purum.

Rp. Rohe konzentrirte Essigsäure 4 Pfunde.
Nach mehrstündiger Digestion mit:
Doppelt chromsauren Kalis . 2 Drachmen.
Wird die Flüssigkeit rektifizirt (d. h. destillirt).

Das Destillat sei eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit ohne schwefligen oder brenzlichen Geruch, in der Wärme völlig flüchtig, weder mit brenzlichen Stoffen, noch mit fremden Säuren und Metallen verunreinigt, vom spez. Gewichte 1,04 und einem solchen Säuregehalte, dass 1 Loth der Säure 3 Drachmen krystallisirten kohlensauren Natrons neutralisire.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0173-4 DFG

Den gegenwärtigen Preisverhältnissen der konzentrirten Essigsäure einerseits, und des essigsauren Natrons oder Bleizuckers andrerseits zu Folge, ist die vorerwähnte offizinelle Methode, die sich durch ihre Einfachheit und Reinlichkeit empfiehlt, zugleich entschieden die billigste.

Auch die Wahl des Läuterungsmittels der rohen Essigsäure muss als eine sehr glückliche bezeichnet werden, da das Bichromat des Kalis die brenzlichen Stoffe ebenso gut zerstört als die früher angewandte Kohle sie bindet und zurückhält, die schweflichte Säure eben so gut zu Schwefelsäure oxydirt, als der früher übliche Braunstein, ja selbst die Salzsäure fast eben so gut bindet, wie das vordem im Gebrauche gezogene essigsaure Natron. Nur bei starker Verunreinigung mit Salzsäure ist beträchtliche Chlorentwicklung zu fürchten, die das Wechseln der Vorlage und das Wegschütten der ersten Antheile des Destillats erfordert. Bei sehr unreinen Sorten roher Säure des Handels dürfte allerdings die normirte Menge des sauren chromsauren Kalis nicht ausreichen; ja, es dürfte Fälle geben, wo man zur dreifachen Menge, ja selbst zu einer Unze greifen müsste.

Die acidimetrische Titrirung und die chemische Kontrolle der Reinheit wird, wie bei den vorhergehenden Essigsäurepräparaten vorgenommen.

Zu den häufigen Begleitern destillirter Essigsäuren gehören das Acetyloxydhydrat oder Aldehyd $C_4H_4O_2$ und das Aceton $C_6H_6O_2$. Der Aldehyd wird am besten aus Weingeist erzeugt, indem man denselben mit gleichen Gewichtstheilen chromsauren Kalis und anderthalb Theilen Schwefelsäure vorsichtig mischt und aus einem geräumigen Kolben destillirt. Das Destillat wird mit Äther gemengt in eine Frostmischung gestellt und Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das hiebei auskrystallisirende Aldehyd-Ammoniak wird mit anderthalb Gewichtstheilen konzentrirter Schwefelsäure zersetzt; bei guter Kühlung der Vorlage in Eis wird der Aldehyd von dem entstandenen, schwefelsauren Ammon aus dem Wasserbade abdestillirt und über Chlorkalzium rektifizirt.

Er ist eine dünne, leicht entzündbare, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche, farblose Flüssigkeit, die bei 22° siedet, sich leicht zu Essigsäure oxydirt, in verdünntem Zustande angenehm obstartig, im konzentrirten aber fast erstickend riecht und eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0174-0 DFG

grosse Neigung besitzt, Paarungen $\underbrace{(C_4\ H_4\ O_2}_{\text{Aldehyd.}}.\ \underbrace{C_2\ H\ O_3}_{\text{Ameisensäure.}} = \underbrace{C_6\ H_5\ O_5)}_{\text{Milchsäure}}$ und isomere Umsetzungen (Metaldehyd, Elaldehyd) zu bilden. Am allersichersten wird der Aldehyd an seiner Eigenschaft erkannt, aus salpetersaurem Silber unter Zusatz von etwas Kali oder Ammoniak ohne alle Gasentwicklung metallisches Silber in spiegelnder, kohärenter Oberfläche abzuscheiden (moderne Fabrikation der Silberspiegel).

Das Aceton, der Essigalkohol entsteht wie alle Ketone bei der trocknen Destillation oder thermischen Zersetzung des Kalksalzes der entsprechenden Säure (hier Essigsäure) durch den Austritt eines Atoms Kohlensäure aus derselben, die mit dem Kalk verbunden, in der Retorte zurückbleibt. $C_4H_3O_3.C_aO = C_aO_2$, $\underbrace{C_3\ H_3\ O}_{\text{Aceton.}}$.

Das Aceton hat das spez. Gewicht 0,792, siedet bei 56 Graden, hat einen brennenden Geschmak, einen durchdringend brenzlich ätherischen, nur entfernt an Essigsäure erinnernden Geruch, ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar, leichter entzündbar als Weingeist, und färbt sich mit Kali an der Luft tief braun. Es wurde von Hastings unter den konfusen doppelsinnigen Benennungen „Naphta, Spiritus pyroaceticus, Äther pyrolignosus," die eben so gut Steinöl und die Methylverbindungen des Holzessigs bezeichnen können, es ist nicht bekannt, aus welchem Grunde und noch weniger, mit welchen Erfolgen in den geduldigen Arzneischatz eingeführt.

VIII.

Acidum benzoicum. Benzoësäure, flores benzoës, acidum benzoilicum, sal acidum seu essentiale Benzoës.

Rp. Grobgepulverte Benzoë . . 1 Pfund.

Diese Menge des gepulverten Harzes auf dem flachen Boden einer runden, eisernen Pfanne von 8 — 9 Zoll Durchmesser und 2 — 3 Zoll Höhe ausgebreitet,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0175-6 DFG

hierauf wird lockeres Löschpapier so über die Pfanne gespannt, dass es mittelst Kleister an die Pfannenränder geklebt, dieselbe völlig verschliesse. Eine kegelförmige Düte von steifem, dichten Papier mit gut verschlossener Spitze wird über die Pfanne gestülpt und mit einer Schnur befestigt. Mit der so vorgerichteten Pfanne wird nun aus dem Sandbade bei gelindem und gleichmässigem Feuer eine vier- bis sechsstündige Sublimation unterhalten. Nach dem Erkalten sind die an der Innenseite des Papierkegels sublimirten Benzoësäurekryställchen in einem Glasgefässe aufzubewahren.

Die Kryställchen seien weisse, sechsseitige Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen von weisser Farbe, angenehmen Benzoëduft, von anfangs süssem bald säuerlich kratzendem Geschmacke, in der Hitze schmelzend und dann im Aufkochen in hustenerregenden Dämpfen sich verflüchtigend. Ein Theil Benzoësäure löse sich in 200 Theilen kalten, 25 Theilen warmen Wassers und in einer kleinen Menge des höchst rektifizirten Weingeistes mit grosser Leichtigkeit.

Die an und für sich klare Methode filtrirt, so zu sagen, die Dämpfe der sublimirenden Benzoësäure durch das Löschpapier hindurch, das das brenzliche Öl einsaugt und zurückhält; namentlich ist eine zu dicke Harzschichte zu meiden und die Pfanne möglichst flach zu wählen, überhaupt die Temperatur von 200 Graden nie zu überschreiten, damit nicht trockne Destillation und thermische Zersetzung an die Stelle der einfachen Sublimation trete; es ist klar, dass eine gute Abkühlung der reverberirenden Papierdüte unerlässlich nöthig ist, um den Durchtritt der Benzoëdämpfe nach Aussen gänzlich zu verhindern. Dass statt der Papierdüte auch eine Schachtel aus Pappe und alles Ähnliche benützt werden könne, ist auch ohne alle pharmazeutische Autorität Jedermann begreiflich. Gutes Benzoëharz enthält 14 — 15 Perzente Benzoësäure, wovon die sorgfältigste Arbeit 10 — 12 Perzente darstellt. Wöhler löst das Benzoëharz in möglichst wenig kochendem Alkohol vom spez. Gewichte 0,83, setzt rauchende Salzsäure bis zur beginnenden Harzfällung zu und destillirt den hiebei sich bildenden Benzoëäther über, aus dem er nach seiner Überführung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0176-2 DFG

in Alkohol und benzoësaures Kali durch Digestion mit Ätzkalilösung mittelst konzentrirter Salzsäure alle Benzoësäure ausscheidet. Stenhouse hat Scheele's Verfahren auf nassem Wege modifizirt, indem er das feingepulverte Benzoëharz mit Kalkhydrat innig mischt, und durch kochendes Wasser den benzoësauren Kalk erschöpft, dessen eingedampfte Lösung mit etwas Chlorkalk gebleicht und mit konzentrirter Salzsäure zur Ausscheidung der Säure gefällt wird. Jeder auf nassem Wege dargestellten Benzoësäure fehlt jener eigenthümliche, vanilleartige Duft, der die auf trocknem Wege erhaltene begleitet und der nicht zu verwechseln ist mit den benzon- und benzolhältigen, thermischen Zersetzungsprodukten, welche als brenzliche Verunreinigungen manchen Präparaten anhängen, und irrthümlicher Weise sich der Vorliebe mancher Ärzte erfreuen, die das stinkendste und braunste Präparat dem vorschriftmässigen vorziehen. Dieser vanilleartige Duft ist durchaus kein Produkt der Operation, sondern ein Edukt des Harzes, ein dem Cumarin analoges, und in der Pflanzenwelt wahrscheinlich ziemlich verbreitetes, ätherisches Stearopten, das zu den Genussmitteln zählt und unter die flüchtigsten und feinsten Reizmittel der Nerven gehört, ein Umstand, der nicht mit Unrecht die Vanille mit dem Moschus der Pflanzenwelt vergleichen lässt. Diesem ätherischen Öle aber ganz allein die therapeutische Rolle der Flores Benzoës zuschreiben wollen, heisst auf seinen der Quantität nach weit mächtigeren Träger, die Benzoësäure ungerechter Weise vergessen, von der wir doch wissen, dass sie in der Form von Hippursäure den Körper verlässt, und demselben somit zur Bildung der Hippursäure, der Glycobenzoësäure die Elemente eines Atoms wasserfreien Leimzuckers, Glycocolls oder Glycins, einer Zersetzungstype des Bindegewebes, entreisst, einen Complex, der wie aus direkten, von mir angestellten Versuchen hervorgeht, ohne die Benzoësäureeinfuhr dem Organismus nicht, oder mindestens nicht in analoger Weise entzogen worden wäre, da ich bei einem täglichen Gebrauche von ungefähr 2 Decigrammen Benzoësäure durch 10 Tage eine reichliche Menge von Hippursäure entleerte, ohne dass die Elimination von Harnstoff und Harnsäure in meinem Harne auch nur im mindesten gesunken wäre, ein Umstand, der den grösseren Gaben dieses Mittels eine ihrer Qualität nach zwar ungekannte, aber unläugbare, biochemische Wirkung nicht absprechen lässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0177-7
DFG

Die Benzoësäure ist nicht nur im Benzoëharze, sondern auch im peruvianischen und toluitanischen Balsam, im Drachenblute, im Quajakholze, im Storax oder Styrax, in der Alantwurzel und in der Bibergrile, dem Castoreum enthalten, und findet sich daselbst theils als Benzoësäure frei, theils als Benzoat und als Benzoëäther. Zugleich bildet sie ein stetes Oxydations- und Umsetzungsprodukt aller ätherischen Öle, Stearoptene und Säuren der Benzoylgruppe, also eine eigene Gruppe von Gewürzen oder Genussmitteln, wohin das Cumarin des Steinklees, der Tonkabohne (Dipterix odorata), des Waldmeisters, und das ätherische Öl der Vanilleschoten gehört. Sie bildet sich bei der Verwesung des Bittermandelöles und der eiweissartigen Körper und bei der Fäulniss des Harnes der Herbivoren aus der in ihm enthaltenen Hippursäure.

Die Formel der Benzoësäure ist $C_{14}\ H_5\ O_3.\ HO$. Sie ist der Repräsentant einer eigenen Säuregruppe, deren allgemeine Formel $C_n\ H_{n-9}\ O^3/_5$ zu schreiben, und die bis in die Harzsäuren zu verfolgen ist. Jeder dieser Säuren steht ein ätherisches Öl an der Seite, der Zimmtsäure das Zimmtöl, der Anissäure das Anisöl, der Cumarinsäure das Tonkastearopten, der Cumylsäure das Kümmelöl, der Weidensäure das Gaultheriaöl (Oil of wintergreen) der Copaivharzsäure, der Tolusäure die ätherischen Öle des Copaiv- und Tolubalsam's und so schliesslich der Benzoësäure das Bittermandelöl. Liebig stellte ursprünglich in diesem Körper ein ternäres Radikal auf, als dessen Sauerstoffverbindung die Säure, und als dessen Wasserstoffverbindung das ätherische Öl galt. $C_{14}\ H_5\ O_2$ war nach ihm Benzoyl; $C_{14}\ H_5\ O_3 = \underbrace{C_{14}\ H_5\ O_2}_{\text{Benzoyl}}.\ O = Bz.\ O$ = Benzoyloxyd oder Benzoësäure; $C_{14}\ H_6\ O_2 = \underbrace{C_{14}\ H_5\ O_2}_{\text{Benzoyl}}.\ H$ = Benzoylwasserstoff war das entsprechende äth. Bittermandelöl, oder allgemein der Säure $C_n\ H_{n-9}\ O^2/_4$. O entsprach das ätherische Öl $C_n\ H_{n-9}\ O^2/_4\ H = C_n\ H_{n-8}\ O^2/_4$. Seit aber die moderne Wissenschaft die Unzulässigkeit sauerstoffhältiger Radikale begriff, ist der formelle Bezug ein anderer geworden. Die ätherischen Öle sind die Oxydhydrate (Alkohole) eines Binärradikals, eines Kohlenwasserstoffes, $C_n\ H_{n-9}$ dessen Tritoxyd die Säuren darstellen.

$C_{14}\ H_5 = B_z$ ist das moderne Benzoyl, das Tritoxyd des-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0178-3 DFG

selben $B_z\ O_3 = C_{14}\ H_5\ O_3$ ist die Benzoësäure, und das Oxydhydrat desselben $B_z\ O\ HO = C_{14}\ H_5\ O_2$ ist das Bittermandelöl. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Bittermandelöhles an der Luft mit alkoholischer Kali-Lösung, so erstarrt das Gemenge unter Absorption athmosphärischen Sauerstoffs zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kali.

Gerhardt, der sich das Studium der wasserfreien organischen Säuren zur Aufgabe gemacht hat, stellte die wasserfreie Benzoësäure nach seiner gewöhnlichen Methode durch Destillation des trocknen Natronsalzes mit Phosphoroxychlorid $P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right.$ zuerst dar als ein farbloses, zu spitzen, rhombischen Prismen erstarrendes, bei 42 Grad schmelzendes, bei 310 Grad siedendes Öl von neutraler Reaction, in Alkohol und Äther löslich, im kalten Wasser unlöslich und durch heisses Wasser in Benzoësäurehydrat verwandelbar. Das Benzoësäurehydrat zerfällt in der Glühhitze zu Kohlensäure und Benzol, als seinen beiden thermischen Zersetzungsprodukten: $C_{14}\ H_6\ O_4 = 2\ CO_2, \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}}$. Die Benzoësäure lässt sich in bekannter Weise *chloren*, das Resultat der vollständigen Chlorung, die *Chlorbenzoësäure* $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} O_3\ HO$ enthält das Chlor in derart organisch verlarvtem Zustande, dass selbes durch Nitras argenti nicht verrathen wird; mit Untersalpetersäure digerirt liefert sie die Nitrobenzoësäure $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\} O_3\ HO\ (X{=}NO^4)$, mit den Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure zusammentreffend, die gepaarte Benzoëschwefelsäure und mit Phosphorsuperchlorid $P\ Cl_5$ das Chlorbenzoyl $C_{14}\ H_5\ \underline{O_2\ Cl}$. Die von der Pharmakopoe geforderten Eigenschaften der Benzoësäure sind noch dadurch zu vervollständigen, dass sie in Äther mit Leichtigkeit löslich, bei 120,5 Graden schmelzbar sein, und bei 139 Graden sieden müsse. Ihre leichte Flüchtigkeit und ihre grosse Löslichkeit in fetten Ölen unterscheidet sie namentlich von der Hippursäure; mit Chromsäure destillirt, liefert sie nicht, wie die analoge Zimmtsäure, Bittermandelöl; ihre Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich, durch die meisten Säuren zerlegbar wo sich sodann beim Erkalten und hinreichender Konzentration der Flüssigkeit die Krystallnadeln der freien Benzoësäure abschei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0179-1 DFG

den. Das beste Extraktionsmenstruum für die analytische Scheidung der Benzoësäure aus organischen Gemengen ist der Äther, bei Harzen eine verdünnte Lauge von kohlensaurem Natron. Zur Kontrolle ihrer Reinheit kann man etwa folgende Anforderung an das offizinelle Präparat stellen:

1. Weisse oder doch nur blassgelbliche Färbung.

2. Vanilleartiger Duft, nicht brenzlicher Geruch.

3. Vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen ohne kohligen Rückstand, der Hippursäure oder Empyreuma bedeuten würde, und ohne mineralische Asche zu hinterlassen, die entweder eine nachlässige Reinigung der aus Alkohol wiederholt umzukrystallisirenden Säure oder gar eine absichtliche Fälschung mit Borsäure (Sal sedativus Hombergi) verriethe, wenn der feuerfeste Rückstand die Alkoholflamme grünen und das Curcumapapier bräunen sollte. Ein dritter feuerfester Rückstand, der in viel Wasser gelöst, sowol mit oxalsaurem Ammoniak, als mit angesäuertem Chlorbarium weisse Trübungen gäbe, würde eine gleichfalls übliche Fälschung des Präparates mit Gyps bedeuten.

4. Die Säure muss in einer etwas grössern Menge kochenden Wassers vollständig löslich sein, ohne sich mit konzentrirter Schwefelsäure dann hellbraun oder purpurn zu färben, (sonstige Anzeichen einer Verunreinigung mit Harz und Benzoë.

5. Die wässerige Lösung der Säure darf nach vorläufiger Ansäuerung mit Salpetersäure durch Nitras argenti nicht käsigweiss gefällt werden, und beim Erhitzen mit Kali ein darüber gehaltenes rothes Lakmuspapier nicht bläuen, weil sonst die mögliche Verfälschung mit Salmiakblumen vorläge.

IX.

Acidum boracicum, Borsäure, acidum boricum, sal acidus Boracis, sal sedativus Hombergi.

Diese Säure, die das Erzeugniss chemischer Fabriken ist, bildet weisse, geruchlose, perlmutterglänzende, blättrige Krystalle, die sich leicht im heissen Wasser und im höchst rektifizirten Weingeist lösen und die Flamme des letzteren grün färben.

Sie dürfen weder mit Schwefelsäure noch mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0180-3 DFG

Salzsäure verunreinigt sein; sind sie es, so müssen sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Borsäure, die früher stets aus dem Borax durch Zersetzung mittelst Schwefel- oder Salzsäure dargestellt wurde, wird heut zu Tage gerade umgekehrt zur Darstellung des Borax benützt, und grösstentheils im Toskanischen durch Condensation der dortigen Gas- und Dampfvulkane (Suffionen) gewonnen, indem man dieselben durch zugeleitetes Quellwasser verdichtet und das borsäurehältige Wasser nach seiner erfolgten Abklärung vom mitgerissenen Schlamme, Gyps und Thone in grosse, terrassenförmig übereinander aufgestellte bleierne Pfannen ableitet, in denen es zur immer grösseren Konzentration verdunstet und die so gut wie die Krystallisationskästen und die Trockenkammer auf eine höchst sinnreiche und Kosten sparende Weise von den Dämpfen der Suffionen erhitzt werden. Dieses erste Rohprodukt, dessen jährliche Ausbeute 15,000 Centner beträgt, enthält an 20 Perzent Kieselerde und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden, von denen es jedoch durch öfteres Umkrystallisiren völlig rein zu gewinnen ist. Die Borsäure gehört zu den feuerbeständigsten Säuren, und widersteht im trocknen Zustande geglüht, den stärksten Hitzegraden; nichts destoweniger wird sie unendlich leicht von den Dämpfen anderer Stoffe mitgerissen, so dass man beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung gegen 4 Perzente Verlust erleiden kann. Dieses mechanische Verstäuben muss auch die Erklärung ihres Vorkommens in den Dämpfen der Suffionen sein, wenn man nicht an die Existenz eines gasigen Borwasserstoffs glauben will, wie es allerdings die grüne Flammenfärbung wahrscheinlich machte, oder an Emanationen von Fluor-Borgas, die in geochemischer Hinsicht annehmbar wären und durch ihre schliessliche Zersetzung bei der Berührung mit Luft und Wasser den Borsäuregehalt der Suffionen liefern würden.

Um Borsäure als Borax darzustellen, löst man einen Theil des gereinigten Salzes in vier Theilen siedenden Wassers und zersetzt die heisse Lösung mit konzentrirter reiner Salzsäure. Die beim Erkalten herausfallenden Krystalle der Säure wäscht man mit etwas kaltem Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus siedend heissem um. Hat man Schwefelsäure zur Zersetzung des Borax genommen, so ist ein Glühen der erst abgeschiedenen Säure-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0181-8 DFG

krystalle im Platintiegel unerlässlich, um die hartnäckig anhängende Schwefelsäure zu verjagen.

Vor Kurzem hat man die Borsäure für einen relativ seltenen Gast der tellurischen Verbindungen gehalten; heutzutage weiss man, dass sie nicht nur in vielen Mineralien, sondern auch in den allermeisten Mineralwässern spurenweise vorkömmt; überhaupt scheint sie im Erdinnern eine bedeutende geochemische Rolle zu spielen.

Die Borsäure hat die Formel BO_3 und in perlmutterglänzenden Schuppen mit ihren 43 Perzenten Krystallwasser, die sie beim Glühen bis 200° schrittweise einbüsst, die Formel $BO_3 . 3HO$. Im wasserfreien Zustande bildet sie ein farbloses Glas. Das Hydrat fordert 25 Theile kaltes, und 3 Theile heisses Wasser zur Lösung, welche kaum sauer schmeckt, Lakmus schwach röthet, und Curcuma bräunt, wie Alkalien, ja unter Salzsäurezusatz wird diese Bräunung noch stärker, worin eines der karakteristischesten und empfindlichsten Erkennungsmittel der Borsäure besteht. Die Borsäure vermag nur die Kohlensäure und die Blausäure, und dies nur bei der Siedhitze in konzentrirter Lösung aus ihren Salzen auszutreiben, wird aber selbst von allen übrigen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur aus der Verbindung mit ihren Basen ausgeschieden, ja — wie Rose's interessanter Versuch mit der neutralen Lakmustinktur beweist, reicht selbst ein hoher Verdünnungsgrad mit destillirtem Wasser schon hin, den Borax in freie Säure und Natron zu spalten. So schwach ihre Affinität auf nassem Wege ist, so kräftig sind ihre pyrochemischen Funktionen; so treibt sie in der Schmelzhitze alle, auch die stärksten Säuren, aus ihren Salzen aus, wenn sie nur flüchtig werden können. Mit Salmiak geglüht, verwandeln sich die Borat ein Borstickstoff, ein voluminöses, weisses, geruch- und geschmackloses, sehr beständiges Pulver, das wegen der Billigkeit seiner Darstellung, seiner völligen Unschädlichkeit und seiner Eigenschaft, der Haut eine grosse Weisse, Glätte und Weiche zu verleihen, eine grosse kosmetische Zukunft haben dürfte. Von den Boraten sind nur die Alkalisalze im Wasser leicht, alle übrigen aber höchst schwer löslich, ohne aber andrerseits völlig aus ihren Lösungen gefällt zu werden, ein Umstand, der die quantitative Analyse der Borsäure beträchtlich erschwert. Die borsauren Alkalisalze, namentlich das kalzinirte zweifach-borsaure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0182-4 DFG

Natron sind im Feuerflusse geschmolzen, vortreffliche Flussmittel, die als dünne Firnissschlacke die erhitzten Metallflächen beim Löthgeschäfte überziehen, sie vor Oxydation bewahren, und blank erhalten, wodurch allein das Haften des Lothes ermöglicht wird; da sie als schmelzende Perle in der Schlinge des Platindräthchens vor der Löthrohrflamme die verschiedenen, Metalloxyde in ganz verschiedenen, aber bestimmten Farben auflösen, so sind sie das unentbehrliche Reagens des Pyrochemikers geworden. Ein Doppelsalz, das kieselborsaure Bleioxyd, schlechtweg schweres Glas genannt, hat F a r a d a y bei seinen Versuchen über Polarisation und Abhängigkeit derselben von kreisenden elektrischen Strömen benützt, und als ein werthvolles Material zur Anfertigung optischer Instrumente erkannt. Das borsaure Manganoxydul hat die merkwürdige Eigenschaft, Leinöhl oder andere trocknende Öhle in kleiner Menge beim Digeriren in der Kochhitze in helle, rasch trocknende bleifreie Firnisse zu verwandeln, und verspricht für die Malerei und Firnissbereitung von grossem Belange zu werden. Die Reaktion der Alkalien auf Lakmus wird so schwach von wässriger Borsäure bewältigt, dass selbst das *doppeltborsaure* Natron, der Borax, der als Tinkal in den Steppen der Tatarey auswittert und von seiner *früheren* Raffinirung in Venedig Borax Veneta genannt wurde, noch entschieden alkalisch reagirt.

Ausser der erwähnten Curcumareaktion hat man nur noch die Flammenprobe als Reagens auf die Gegenwart der Borsäure. Um sie mit strenger Beweiskraft und Gültigkeit anzustellen, muss folgendes Verfahren benützt werden. Man löst die Substanz in einem passenden Menstruum, wenn sie noch nicht gelöst war, und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, um alles etwa vorhandene Kupfer (dessen Salze gleichfalls die Flamme grünen) als Schwefelkupfer abzuscheiden; hierauf kocht man das Filtrat anhaltend mit Ätznatron-Lauge um alle Barytverbindungen zu fällen, von denen gleichfalls einige durch grünlichgelbe Flammenfärbung Irrungen veranlassen könnten. Das abermalige Filtrat wird, alkalisch, wie es ist, zur Trockne verdunstet, geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht, um alle Chlorverbindungen zu verjagen, die bei dem späteren Alkoholzusatze grünlich brennendes Chloräthyl oder Chlorformyl entbinden könnten. Nun erst ist die Probe reif zum Versuche; es wird Alkohol zugesetzt, Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion beigemischt, die Schaale

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0183-0 DFG

durch eine untergestellte Lampe erhitzt, und der Alkoholdampf entzündet. Bei Borgegenwart entsteht eine grüne Säumung der Flamme, die namentlich beim öftern Ausblasen und Wiederentflammen oder bei dem Umrühren mit einem Glasstabe deutlich erkannt wird.

Zur Reinheitskontrolle der offizinellen Borsäure diene Folgendes:

1. Der Geschmack sei weder salzig, noch entschieden sauer.

2. Sie sei in 3 Theilen siedenden Wassers und in Weingeist ohne Rückstand löslich.

3. Ihre Lösung werde weder durch salpetersaures Silberoxyd (Salzsäure), noch durch Chlorbaryum (Schwefelsäure) weiss gefällt.

Ob und in wiefern sie das traditionelle Ephitheton „sedativ" etwa richtiger verdiene, als die ganz falsche Bezeichnung „sal" oder „Salz" muss nach dem heutigen Stande der Experimentaltherapie gänzlich dahingestellt bleiben; ihre angebliche, das Gefässleben beruhigende, bei menorrhoischen Störungen so gerühmte Wirkung ist bisher weder rationell erklärt, noch, wenn man aufrichtig sein will, mit Schärfe erfahrungsgemäss bewiesen worden; nicht jeder, sondern nur der ursächliche Erfolg ist Beweis, nicht jedes post hoc ist ein propter hoc. Die Säure in kleineren Gaben genommen, erscheint als Natron- und Kalisalz, wie jede Mineralsäure im Harne, und ist nach dem Einäschern desselben, durch die Flammen- und Curcumaprobe deutlich nachweisbar. Von den Boraten erscheinen diejenigen, deren Base sich zur Resorption ins Blut eignet, als solche im Harne (Borax) während diejenigen, deren Base es nicht ist, wie z. B. das borsaure Eisenoxyd, mindestens theilweise einer Zersetzung im Darmkanale unterliegen, in Folge derer die Säure als Alkalisalz ins Blut aufgenommen und die Base als Metallsulfuret (Schwefeleisen) auf fäkalem Wege entleert wird.

X.

Acidum chloronitrosum, Salpetersalzsäure, acidum nitroso muriaticum, aqua regia, Königswasser.

Rp. Konzentrirte Salzsäure . . zwei Theile.
Konzentrirte Salpetersäure . . einen Theil.

Das Königswasser ist im Momente seines Erfordernisses zu mischen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0184-6 DFG

Wenn Salz und Salpetersäure in höchster Konzentration aufeinander wirken, so wird jedenfalls der Wasserstoff der Salzsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser oxydirt. Das Chlor der Salzsäure substituirt theils das verbrauchte Oxygen der Salpetersäure, theils bleibt es frei als Chlorina liquida im Säurengemische absorbirt. Gay-Lussac und Davy haben diese Substitutionstypen durch Destillation in eine bei 7 Grad Kälte gekühlte Vorlage näher erforscht, und sie als Chlorsalpetersäure $NO_2\ Cl_3$, als Chloruntersalpetersäure $NO_2\ Cl_2$, und endlich als Chlorsalpetrige Säure, $NO_2\ Cl$ erkannt. Es sind dies also lauter Verbindungen des Stickoxyds, NO_2, mit 1, 2 und 3 Atomen Chlor. Ihre Bildung lässt sich auf folgende Weise erklären: $3\,Cl\,H + NO_5 = NO_2\ Cl_3 + 3\,HO = NO_2\ Cl_2 + Cl + 3\ HO = NO_2\ Cl + Cl_2 + 3\ HO$.

Mässige Erwärmung unterstützt alle Lösungsprozesse des Königswassers, die Kochhitze aber verringert sie, da sie den wirksamsten Bestandtheil desselben, das freie Chlor, durch Vergasung hinwegführt. Das Königswasser entwickelt mit den Metallen der Kupfergruppe Stickoxyd, mit den Metallen der Platinagruppe gechlortes Stickoxyd, mit den Metallen der Eisengruppe, mit allen diesseits und mit Zinn jenseits derselben gar kein Gas, da der Stickstoff der Salpetersäure unter dem elektrolytischen Einflusse derselben in Ammoniak verwandelt wird. Durch Königswasser werden immer die höchsten Chlorungsstufen der Metalle erhalten; alle Sulfurete, den Zinnober nicht ausgenommen, werden darin gelöst, und ihr Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Soll Platin in Königswasser gelöst werden, so muss es aus rauchender Salzsäure und der konzentrirtesten Salpetersäure von 1,5 spezifischem Gewichte gemischt werden.

XI.

Acidum citricum, Citronensäure, acidum Citri.

Diese Säure, als Erzeugniss chemischer Fabriken, stelle farblose, angenehm aber stark sauer schmeckende, luftbeständige, rhombische Krystalle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0185-1 DFG

dar, die in gelinder Wärme verwittern, in höherer Temperatur schmelzen, bei 150° sich zersetzen und in ihrem gleichem Gewichte Wasser sich mit Leichtigkeit lösen. Sie sei frei von Weinsäure, Schwefelsäure, Kalk und Metallen.

Die fabriksmässige Darstellung der Citronensäure geschieht folgendermassen: Die als Handelswaare werthlose, schlechtere Sorte der Citronen und Limonen wird entschaalt und die Schaale zum Pressen und Destilliren des Limette- und Citronenöls benützt, das Fruchtfleisch wird erschöpfend ausgepresst, der Saft mit Eiweiss gemischt, durch Aufkochen geklärt, kolirt und siedend mit in Kalkmilch eingerührter Kreide gesättigt. Angefaulte oder verrottete Früchte muss man zuerst die Gährung durchmachen und beendigen lassen, und will man andere Früchte zur Darstellung der Citronensäure benützen, wie etwa die Johannisbeeren, (die zehn Perzent Branntwein und ein Perzent Citronensäure liefern) so hat man sie gleichfalls der vorläufigen geistigen Gährung zu unterziehen, nach deren Beendigung der Alkohol abdestillirt und der Retortenrückstand, wie früher beim Citronensafte angegeben, auf Citronensäure weiter verarbeitet wird. Durch die Sättigung des sauren Saftes mit Kalk bei der Siedhitze fällt coagulirter citronensaurer Kalk zu Boden, welcher nach dem Decanthiren mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrührt und mit, der verbrauchten Kalkmenge stöchiometrisch entsprechender verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmung zerlegt wird. Die Lösung der freigewordenen Citronensäure wird von dem gebildeten Gyps abfiltrirt und bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke abgedampft; nach längerem Stehen bilden sich grosse, wasserhelle, aber meist noch etwas gelbliche Krystalle, die durch Wiederauflösen, Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren völlig gereiniget werden. Zu erwähnen ist der Umstand, dass ein kleiner Schwefelsäure überschuss die Krystallisation eben so mächtig begünstigt, als der geringste Antheil unzersetzten citronensauren Kalks sie verzögert.

Die Citronensäure hat die Formel $C_{12} H_5 O_{11} + 3 HO$, als einbasisches Hydrat betrachtet, wäre sie somit $C_{12} H_6 O_{12}$ eine Polymerie der allgemeinen Formel $C_n H_{n-2} O_4$ oder 3. $C_4 H_2 O_4$ der Wein- und Äepfelsäuregruppe. 4 Theile der Säure lösen sich in 3 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers, und fast ebenso

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0186-7 DFG

leicht in Alkohol und Äther. Der Krystallwassergehalt der Säure variirt nach der Temperatur der Krystallbildung. Sie ist eine dreibasische Säure, deren Salze zumeist in Wasser löslich sind; das interessanteste Verhalten zeigt der citronensaure Kalk, durch das sich Kalksalze als das charakteristischeste Reagens auf Citronensäure empfehlen. Mischt man neutrale citronensaure Salze mit einer neutralen Chlorkalciumlösung, so bleibt die Flüssigkeit völlig klar, kocht man aber nun mehr, so entsteht ein flockiges Gerinnsel von citronensaurem Kalk, ähnlich dem Eiweiss, einen Akt wahrer Gerinnung darstellend. Wie man sich erinnern wird, wurde schon bei der Darstellung der Säure von diesem Kunstgriffe Gebrauch gemacht. Die Citronensäure gibt auch im Ueberschusse mit Kali leicht lösliche Verbindungen und verräth bei der thermischen Zersetzung durchaus keinen an Caramel erinnernden brenzlichen Geruch, sie kann daher sehr leicht und sicher von ihren Nachbargliedern und Fälschungen der Wein- und Traubensäure unterschieden werden. Bei 150 Grad liefert sie neben Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Spuren von Aceton eine neue Brenzsäure, die Akonitsäure, die in den Akonitumarten präformirt ist, und die sich bei einer auf 200° steigenden Erhitzung in 2 Isomerien spaltet, die man nach der anagrammatischen Nomenklatur Itacon- und Citraconsäure genannt hat. Wird Citronsäure mit tithonisirtem Chlor behandelt und das Zersetzungsprodukt in Tinctura Kalina aufgenommen, so entsteht das Kalisalz einer Säure, die als gechlorte Bernsteinsäure gelten kann, $C_4Cl_2O_3$. In konzentrirter Schwefelsäure ist die Citronensäure in der Kälte farblos löslich, beim Kochen dieser Lösung entweicht Kohlenoxyd und schweflige Säure und nach dem Verdünnen mit Wasser tritt ein acetonartiger brenzlichgeistiger Geruch hervor. Verdünnte wässrige Lösungen der Citronensäure sollen unter Schimmelbildung Essigsäure entwickeln. Citronensaure Alkalien (namentlich in der Rothfärberei gebräuchlich) vergähren beim Contakte mit Bärme oder faulem Käse zu Buttersäure, Metacetonsäure und Essigsäure.

Die Citronensäure, unter den Inquilinstoffen des Thierleibes bisher fehlend, ist desto verbreiteter im Pflanzenreiche; am reinsten findet sie sich in den Früchten von Citrus medica, Citrus aurantium, Citrus bergamum, Prunus padus, Solanum lycopersicum und dulcamara, Vaccinium myrtillus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0187-3 DFG

und im Verein mit Äpfelsäure in allen Ribes-, Rubus- und Fragrariaarten, als citronensaurer Kalk in Begleitung von Weinstein in den Tamarinden, endlich in kleiner Menge in den Caffeebohnen, in der Familie der Rubiaceen überhaupt, namentlich in der Färberröthe und dem Waldmeister, im Tabak von Maryland und Drurylane und angeblich selbst in den Runkelrüben.

Als Reinheitskontrolle dieser Säure mag Folgendes gelten:

1. Vollständige Löslichkeit in Alkohol.

2. Geruchloses und rückstandloses Verbrennen auf dem Platinblech.

3. Beim Versetzen der wässrigen konzentrirten Lösung mit Kalkwasser und Kalilösung darf bis zur beginnenden Alkalessenz keine Fällung entstehen. (Ausschluss der Weinsäure.)

4. Chlorbariumlösung darf keine Trübung hervorrufen, und die Krystalle der Säure dürfen beim Liegen an der Luft nicht feucht werden. (Ausschluss der Schwefelsäure.)

5. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium darf keine Fällung eintreten (Ausschluss der Metalle), namentlich des oft von den Abrauch- und Krystallisirgefässen stammenden Bleies.

Der therapeutische Werth dieser Säure ist wie der der ganzen Wein- und Apfelsäuregruppe zur Hälfte diätetischer Natur. In vielen Früchten und als Ingredienz mancher Speisen wird die Citronensäure ohne direkte therapeutische Absicht genossen, als Alkalisalz resorbirt, im Blutstrome zum Carbonat des Alkalis verbrannt und als solches eliminirt. Auf das chemische Detail dieses ganzen Vorganges kommen wir bei der Weinsäure, als den Repräsentanten der Gruppe zu sprechen; hier sei nur erwähnt, dass bei dem Genusse sehr beträchtlicher, bis zur Diarrhoe gesteigerter Mengen der freien Säuren, nie diese selbst im Harne erscheine, wohl aber ihr Zersetzungsprodukt, die Kohlensäure, wie ich mehrfach in dem Harne an akutem Arthrorheuma leidender Personen nachzuweisen Gelegenheit fand, die nach der Methode von Owen Rees und Dalrymple mit Succus Citri behandelt worden waren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0188-9 DFG

XII.

Acidum gallicum, Gallussäure, sal essentialis gallarum.

Diese Säure, das Erzeugniss chemischer Fabriken, stelle sehr zarte, seidenglänzende, weisse, geruchlose, langgestreckte Krystallnadeln dar, von schwach schrumpfend säuerlichem Geschmacke, in warmer Luft verwitternd, in 100 Theilen Wasser von wöhnlicher Temperatur, noch weit leichter in Weingeist und auch in Äther löslich. Ihre Lösung im Wasser färbt Eisenoxydsalze tief schwarzblau, ohne Leimlösungen zu fällen.

Um die Gerbsäure darzustellen, macht man mit siedendem Wasser einen dünnen Brei von gestossenen Galläpfeln, den man 10 bis 40 Tage bei einer Temperatur von 20 bis 30 Grad oder in direkter Sonnenwärme der athmosphärischen Verwesung überlässt, wobei das verdunstete Wasser ersetzt und die gebildete Schimmelhaut entfernt werden muss; in Bälde scheiden sich Krystallnadeln in dem Breie aus; bemerkt man keine Zunahme derselben mehr, was eben mit der angedeuteten Frist zusammenfällt, so wird die Masse mit siedendem Wasser erschöpft, heiss gepresst und filtrirt. Aus dem erkaltenden Filtrate scheiden sich gelblich graue Krystalle ab, die durch Thierkohle entfärbt, und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute nach dieser Methode beträgt je nach der Güte des Rohstoffes 20 — 25 Perzente vom Gewichte der verwendeten Galläpfel. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die gepulverten Galläpfel mit kochendem Wasser völlig erschöpft, und die syrupdicken Extrakte mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kurze Zeit über kocht. Die beim Erkalten sich ausscheidende Gallussäure beträgt 80 bis 88 Perzente vom Gewichte der verarbeiteten Gerbsäure. Eine minder ausgiebige Methode ist die kalische von Link. Das Galläpfelextrakt oder die vielleicht vorräthige, reine Gerbsäure wird in eine siedende Kalilauge portionweise eingetragen, welche aus einem gleichen Gewichte Ätzkali und dem doppelten Wasser besteht. Der erkaltenden, dunklen Lauge wird ein starker Essigsäureüberschuss beigemischt; das sich abscheidende Krystallmagma von saurem, gallussaurem Kali wird abgepresst, in möglichst we-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0189-7 DFG

nig siedendem Wasser gelöst, noch heiss zur Entfärbung, über Spodium filtrirt, und das zur Zerlegung des Gallats mit Salzsäure versetzte Filtrat zur Krystallisation in Ruhe gestellt. Sechzig Perzente Ausbeute sind der reichlichste Ertrag dieser Methode. In beiden Fällen, man mag nun durch Kalien oder Säuren die Gallussäurebildung beschleunigen, entstehen Humine, die eine hartnäckige Gilbung der Krystalle bedingen, und die noch am leichtesten bei der Lösung der Krystalle in Weingeist vom spez. Gewichte 0,9 zurückbleiben.

Die Gallussäure hat die Formel $C_{14} H_{18} O_{12}$ und scheint ein Spaltungsprodukt der Gerbsäure zu sein. Nach Robiquet's Untersuchungen ist Pektase unter Mitwirkung von Wasser das Ferment dieses wahrhaften Gährungsprozesses. Käsestoff und Bierhefe sind entschieden ohne katalytischen Einfluss, auch chemisch reine, von der in den Galläpfeln reichlich enthaltenen Pektase völlig befreite Gerbsäure verwandelt sich im feuchten Zustande an der Luft nicht weiter in Gallussäure, was also Fäulniss und Verwesung als genetische Momente entschieden ausschliesst, und die Gallussäurebildung in die Klasse der katalytischen Spaltungsprozesse oder in die Reihe der Gährung verweist; das Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wirkt in ähnlicher Weise katalysirend, wie die Pektase. Strecker formulirt diesen Spaltungsprozess folgender Massen: $\underbrace{C_{40} H_{18} O_{26}}_{\text{Gerbsäure}} + 10\,HO = 2\,\underbrace{(C_{14} H_8 O_{12})}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Zucker}}$. Zucker und Gallussäure wären demnach die Spaltungsprodukte der Gerbsäure, und wirklich, wenn man aus der mit Schwefelsäure gekochten Gerbsäurelösung sowohl die Schwefelsäure, als die neugebildete Gallussäure mittelst frisch gefällten Bleioxydhydrates ausfällt, gelingt in dem Filtrate, sowohl durch die Trommer'sche, als durch die Vergährungsprobe der bestimmteste Nachweis des Zuckers.

Der wollige Filz stürmisch krystallisirter Gallussäure schiesst bei langsamer Abkühlung heiss gesättigter Lösungen oft in dicken langen Säulengruppen an, die zu den rhombischen Prismen gehören. Bei 120° verlieren die Krystalle unter dem Ausdrucke der Verwitterung 10 Perzente Wasser; um 100° höher zerfällt die trockne Gallussäure in Kohlensäure und Pyrogallsäure (die auch durch Sublimation des getrockneten Galläpfel-Wasserextraktes in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0190-1 DFG

dem Benzoësäure-Sublimationsapparate gewonnen werden kann), die in weissen, perlmutter- bis fettglänzenden Blättchen oder Nadeln sublimirt, welche bei 115° schmelzen, bei 210° zu farblosen, stechenden Dämpfen verkochen; diese Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ihre Lösungen haben einen bittern Geschmack und verwesen, namentlich bei Alkaligegenwart, sehr rasch an der Luft unter Absorption ihres Sauerstoffs zu dunkelbrauner Gallhuminsäure und anderen Humuskörpern, die auch direkt durch thermische und chemische Zersetzung, aus Gerb- und Gallussäure hervorgehen und weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Äther löslich sind. Diese Eigenschaft gestaltet das pyrogallsaure Kali zu einem äusserst empfindlichen Erkennungs- und Absorptionsmittel des Sauerstoffs, den es begierig verschluckt, und durch seine tiefe Bräunung verräth. Die reine Säure reagirt nicht auf das Lakmuspigment, färbt Haut und Haare, überhaupt alle keratinhältigen Gewebe, dauernd dunkelbraun, und scheidet aus allen Lösungen des Platins, Goldes, Silbers und Merkurs die betreffenden Metalle regulinisch und vollständig ab; mit Kalkmilch erzeugt die Brenzgallsäure ein bald in Braun changirendes Purpurroth, das als empfindliches Erkennungsmittel dieser Säure dient. Mit Eisenoxydulsalzen bildet sie eine indigblaue, mit Eisenoxydsalzen eine dunkelgrüne Flüssigkeit, kleine Mengen der letztern aber reduzirt sie zu Oxydul. Nach Pettenkofers neuesten Untersuchungen ist sie ein fast 3perzentiger Bestandtheil vieler Holzessigsorten des Handels, und der Grund, dass die reinen, essigsauren Präparate als Mordans in der Schwarzfärberei die holzessigsauren nicht zu ersetzen vermögen. Der hohe Preis dieser Säure, das Loth beiläufig zu 4 — 5 Gulden Conv. Münze, bei der stets gesteigerten Nachfrage von Seite der Färber und Photographen (zur Fixirung und Hervorrufung des Bildes) dürfte in nächster Zeit eine fabriksmässige Ausbringung derselben aus dem Holzessige ins Leben rufen. Diese Säure findet sich in allen Röstungsprodukten gerbsäurehältiger Stoffe, so auch in der gerösteten Caffébohne, sie hilft mit die dunkle Farbe des Getränkes bilden, die zu Folge der erwähnten Eigenschaft der Pyrogallate mittelst des die Extraktion unterstützenden von Pleischl zuerst empfohlenen Sodazusatzes bedeutend erhöht wird. Als Haarfärbemittel (Nerine) ist sie den Metallpräparaten gegenüber völlig unschädlich, fast so wirksam, als die Silberkompositionen, vor denen sie die ungestörte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0191-7 DFG

Wirkung über Nacht im Dunkeln voraus hat, und weit wirksamer als die übrigen ammoniakalischen Lösungen von Torf und Braunkohle und hat desshalb auch schon, namentlich von Paris aus, ihren Weg in die Kosmetik gefunden. Wenn man den Harn, der nach dem Gebrauche von einem Skrupel Pyrogallsäure den Tag über gesammelt wurde, mit Phosphorsäure schwach angesäuert, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit Äther erschöpft, so ist in dem ätherischen Extrakte, wie bei der leichten Verweslichkeit dieser Säure vorauszusehen, nicht die Spur von Pyrogallsäure zu finden, wohl aber verräth der mit konzentrirter Schwefelsäure gemengte, native Harn einen ganz spezifischen, fast an Cascarilla erinnernden Geruch, der so gut wie die Unauffindbarkeit der Pyrogallsäure in den Fäkalmassen für die erfolgte Resorption und funktionelle Zersetzung derselben im Blute Zeugniss ablegt; bei dem Vorkommen dieser Säure nun in einem so gebräuchlichen Genussmittel, wie es der Cafétrank ist, wäre die arzneiliche und diätetische Prüfung dieses Mittels ein empfehlenswerthes Problem der Wissenschaft.

Zu den Eigenschaften der Gallussäure zurückkehrend, vervollständigen wir sie in Folgendem: Die Gallussäure löst sich in 100 Theilen kalten und 3 Theilen kochenden Wassers, in fast gleichen Theilen Alkohols, aber weit schwieriger im Äther. Ihre Lösungen, von denen nur die wässerige unter Huminabscheidung schimmelt, fällen weder Leim, noch Alkaloide, zum Unterschiede von der Gerbsäure. Ein Zusatz von Gummi- Dextrin- oder Stärkesyrup macht sie aber wieder gerbend, d. h. leimfällend, ein Umstand, der im Hinblicke auf die Strecker'sche Spaltungstheorie volle Berücksichtigung verdient. Alle gallussauren Salze (Gallate), namentlich die der Alkalien und die basischen davon, zersetzen sich in feuchtem Zustande sehr leicht, wobei ihre Farbe eine ganze Nuancenskala von Gelb, Grün, Blau, Purpur und Braun durchläuft. Auf diesen Umstand gründet sich die Anwendung der Gallussäure zur Erkennung kalinischer Mineralwässer. Mit alkalischen Erden namentlich mit Baryt entsteht eine blaue Verbindung des Baryts mit einer neuen Zersetzungsstufe: der Blaugallussäure, die sich im freiem Zustande mit rother Farbe im Wasser löst und desshalb auch Erythrogallsäure genannt wird; mit konzentrirter Schwefelsäure liefert die Gallussäure eine in Wasser unlösliche Rothgallussäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0192-3 DFG

Um neben der Gerbsäure (ihrem fast stetem Begleiter) die auf die Pflanzenwelt in ihrem Vorkommen beschränkte Gallussäure nachzuweisen, fällt man aus dem wässrigen Extrakte der Pflanzentheile mittelst einer Ichtyocollalösung den Gerbstoff völlig aus, verdampft das Filtrat fast bis zur Trockne uud erschöpft den Rückstand mit heissem Alkohol. Aus diesem Extrakte nimmt nach dem Verdunsten des Alkohols, Äther die Gallussäure auf, die er bei seiner Evaporation krystallinisch zurücklässt. Die wässrige Lösung dieser Krystalle wird Leimlösung nicht füllen, mit Eisenoxydsalzen aber die Tintenreaction hervorrufen.

Die Gallussäure findet sich als Spaltungsprodukt der verbreiteten Gerbsäure in kleiner, die Darstellungsmühe nicht lohnender Menge in mancherlei Pflanzen präformirt, so im Dividivi, (Cäsalpinia coriaria), im Gärbersumach (Rhus coriaria), in der Wallfischlaus (der Frucht von Anacardium occidentale), in den Blüthen des Wohlverley (Arnica montana), in der Brechwurzel (Cephaelis Ipecacuanha), in den Nieswurzgattungen und Herbstzeitlosen (Helleborus, Veratrum, Colchicum), in der Rinde des Brechnussbaumes (Strychnos nux vomica), in den Blättern der Bärentraube und des Kleestrauchs, (Arctostaphylos uva ursi Cytisus Hypocystis), im Fünffingerkraute (Potentilla erecta), muthmasslich auch in Tormentilla, Geum, einigen Quercus- und Mangiferenarten. Im Thierreiche ist sie bisher nicht eingebürgert gefunden, wohl aber erscheint sie im Harne nach grösseren Dosen von Gerbsäuren. Die Grösse der nöthigen Gerbsäuregabe, damit Gallussäure ausgeschieden werde, ist individuell verschieden, so ist bei mir mindestens ein halber Skrupel nöthig, während ich sie nach eingranigen Dosen im Harne Diabetischer wieder fand; es scheint dies von der jeweiligen, im Blute herrschenden Verbrennungsgrösse abhängig zu sein. Da die Gallussäure mit der Gerbsäure die Eisenreaction theilt, so verfiel Prout in den Irrthum, die Gerbsäure seiner Arzneigaben für urophan (harnzügig), zu halten und basirte darauf seine Therapie bei Nierenblutungen und schlaffen Katarrhen der atonischen Schleimhäute, chronischen Pyelitiden da aber die Gallussäure nicht die schrumpfende gerbende Capillaren contrahirende, blutstillende und „tonisirende“ Wirkung mit der Gerbsäure theilt und die letztere nur als erstere die uropoëtischen Wege passirt, so ist von ihrer Therapie in den genann-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0193-9 DFG

ten Krankheiten apriorisch nichts zu erwarten, wie sie denn auch längst in der Praxis durch die urophanen Alaune ersetzt ist.

Die ins Blut gelangte Gallussäure wird also bis zu einer gewissen Gränze wahrscheinlich zu Wasser und Kohlensäure verathmet, kaum anders, als die meisten andern Pflanzensäuren, die Zucker und die Fette. Ihre Einführung in den Arzneischatz entbehrt somit vom Standpunkte der rationellen Kritik jedes hinreichenden Motivs, ihr therapeutischer Nutzeffekt ist eine völlig unbekannte Grösse, ihr Preis hingegen eine sehr bekannte und bedeutende Grösse, da 1 Pfund derselben loco Wien mit 28 Gulden Conv. Münze bezahlt wird und sie auf 1 Gulden pr. Loth zu steigen verspricht. Unter diesen Verhältnissen ist wahrlich die eigene Darstellung derselben aus den chinesischen Galläpfeln (die billiger sind, als die von Aleppo und kaum schlechter) empfehlenswerth, da sie bei einiger Vorsicht nur auf ein Drittheil des Handelspreises zu stehen kommen dürfte. Die photographischen und kalotypischen Operationen sind bisher die einzigen, welche die Nachfrage nach diesem Präparate stets rege unterhalten.

XIII.

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, acidum muriaticum crudum.

Diese als Fabrikserzeugniss zu beziehende Säure sei frei von Arsenik.

Bei der Fabrikation der künstlichen Soda, die in England und Frankreich namentlich im riesigen Massstabe betrieben wird, fällt diese Säure als ein Nebenprodukt von solcher Wohlfeilheit ab, dass ein ganzer Zentner derselben, in mit drei Linien dicker Guttaperchaschicht fournirte Fässer verpackt, nur etwa einen Gulden Münze kostet. Bei dieser fabriksmässigen Bereitung der Salzsäure zerlegt man in grossen, gusseisernen, mit Thon gekuppelten Cylindern das Kochsalz mittelst Schwefelsäure in Galeerenöfen und leitet das destillirende salzsaure Gas in halb mit Wasser gefüllte Steinzeugflaschen; oder die Zerlegung des Kochsalzes findet auf der Sohle eines Flammenofens statt, und das gesammte salzsaure Gas wird durch eine Reihe von Absorptionskrügen geleitet. Die rohe Salzsäure stellt eine an der Luft in Folge von Hydratbildung und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0194-5 DFG

Wasseranziehung in weissen Nebeln stark rauchende, erstickend sauer riechende, gewöhnlich gelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,16 dar, als deren häufigste Verunreinigungen Eisenchlorid, Schwefelsäure und Arsen, als relativ seltenere freies Chlor, Brom, Jod, organische Substanzen von den Verkittungsmitteln der Vorlagen stammend, wohl auch Kochsalz und Glaubersalz zu nennen. Eigentlich störend bei dem Gebrauche der rohen Salzsäure ist wohl nur der Arsengehalt, der leicht in die mittelst ihr bereiteten Präparate übergehen, und sie durch seine Giftigkeit zur pharmazeutischen Anwendung unbrauchbar machen kann. Leider ist er ein sehr häufiger Gast und stammt aus der zur Bereitung verwendeten, rohen englischen Schwefelsäure, die so zu sagen fast immer arsenhältig ist. Die Ermittlung des Arsengehaltes in der rohen Salzsäure kann nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern muss mittelst des Marsh'schen Apparates vorgenommen werden, welcher (in Kürze) in Folgendem besteht: Eine zwei- oder dreihälsige Woulf'sche Flasche wird mit einem rechtwinklichen Gasleitungsrohr mittelst eines durchbohrten Korkes, der in den einen Hals der Flasche luftdicht passt, derart verbunden, dass der kürzere senkrechte Schenkel nur wenig unter das untere Niveau des Korks in die Flasche hineinragt, während der horizontale Arm in eine weitere Röhre luftdicht eingepasst ist, welche Stücke gröblich zerstossenen, frisch ausgeglühten Chlorkalziums, und an beiden Enden vorgeschobene lose Baumwollenpfröpfe enthält. In das andere Ende dieser Chlorkalziumröhre ist gleichfalls mittelst eines durchbohrten, luftdicht schliessenden Korkes eine Glasröhre von ziemlicher Enge schliesslich in eine dünne Spitze ausgezogen eingefügt. Der zweite Hals der Flasche wird mit einem gut passenden Korke verschlossen, nach dessen Lüftung die Flasche mit den Entwicklungsstoffen beschickt werden kann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Ist noch ein dritter Hals der Flasche vorhanden, so kann durch ihn mittelst eines durchbohrten Korkes ein Welter'scher Sicherheitstrichter mit doppelter oder einfacher Krümmung, mit oder ohne Kugel eingeschaltet werden, dessen in der Flasche endende Röhre unter das Niveau der darin befindlichen Flüssigkeit untergetaucht sein muss, eine Vorrichtung, welche bei plötzlicher Verstopfung etwa durch Zuschmelzen der Spitzröhre, und bei zu stark anwachsender Spannung des Gases die Flüssigkeit durch die Trichterröhre steigen, sich entleeren und dem Gase einen Ausweg gestatten liesse. Bei umsichtiger Benützung des Apparats ist sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0195-1 DFG

jedoch völlig entbehrlich. In die Flasche wird nun Zinkgranulatur gebracht, und dieselbe etwa zu ein Drittheil des Flaschenraumes mit destillirtem Wasser übergossen. Man setzt nun Salzsäure zu, so, dass auf bekannte Weise eine nicht zu heftige und nicht zu schwache gleichmässige Entbindung von Wasserstoffgas Statt hat. Eine zu heftige Entwicklung des Gases würde eine zu grosse Flamme und einen zu grossen Druck hervorrufen, zugleich durch die mächtige, den Prozess begleitende Wärmeentwicklung zu viel Wasser verdampfen. Eine zu träge Entwicklung würde durch zu geringen Druck leicht Stauungen des Gasstromes und das öftere Verlöschen des kaum wahrnehmbaren Flämmchens nach sich ziehen. Da der Apparat vor dem Beginne der Gasentbindung mit athmosphärischer Luft und folglich auch mit Sauerstoff gefüllt ist, ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff aber das höchst explosible und furchtbar zertrümmernde Knallgas darstellt, so hat man die eingeleitete Gasentwicklung durch einige Zeit, etwa 2—5 Minuten in Ruhe abzuwarten und sich vor dem sogleichen Anzünden des ausströmenden Gases sorglich zu hüten. Hat aber die Gasentbindung eine kurze Frist angewährt, so hat das von unten immer nachrückende Wasserstoffgas endlich alle Luft aus dem Apparate verdrängt und hinausgefegt, und da das reine Wasserstoffgas ohne Luftzutritt im Innern, den der luftdicht schliessende Apparat nicht gestattet, weder brennt, noch explodirt, so kann man ruhig nach dem Verstreichen dieser Zeit das aus der dünnen Spitze ausströmende Gas entzünden. Ob aber der Apparat wirklich luftdicht schliesse, davon überzeugt man sich am leichtesten, wenn man den Kork des zweiten Halses der zweihälsigen Flasche einpasst, und nunmehr durch eine kleine Weile mittelst des kräftigsten Lungenluftdrucks durch die enge Spitze der Brennröhre Luft einbläst. Schliessen alle Fugen, so muss sich dadurch die Luft des Apparats verdichten, und wie der äussere Druck aufhört, muss diese verdichtete Luft durch die feine Spitze mit ziemlicher Gewalt entströmen, was man leicht durch die Ablenkung einer vorgehaltenen Flamme erkennt. Bei der Berührung von Zink und Salzsäure deplacirt das Zink das Wasserstoffatom der Säure; aus Chlorwasserstoff und Zink wird Chlorzink und Wasserstoff, welcher gasig entweicht. $Cl\,H + Zn = Cl\,Zn + H$. Das Wasser wirkt als blosser Regulator und Moderator des Prozesses, und hindert namentlich die Verunreinigung des Hydrogens mit salzsaurem Gase, das bei Anwendung von konzentrirter Säure durch die Wärme des chemischen Prozesses

mit entweichen würde. Das entweichende Wasserstoffgas muss somit mit Wasserdampf gesättigt und feucht sein, ein Umstand, welcher sowohl seine Brennbarkeit, als seine weitere Verwendung bei der Marsh'schen Probe nachtheilig beeinflusst. Um es zu trocknen, passirt es die Chlorkalziumröhre; denn es ist ja bekannt, dass der geglühte, salzsaure Kalk unter die hygroskopischesten Körper zähle und mit solcher Schärfe trockne, dass er sogar bei der organischen Elementaranalyse zur Auffangung und Wägung des gebildeten Wassers benützt werden darf. Damit nicht etwa der feucht gewordene, zusammenbackende salzsaure Kalk zufällig die in das weite Rohr eingefügten engen Zu- und Ableitungsröhren verstopfe, den Apparat unwegsam und vielleicht gar platzen, jedenfalls aber die Flamme verlöschen mache, sind an beiden Enden der Chlorkalziumsäule lose Pfropfen trockener Baumwolle eingeschoben, die nicht nur diesen Übelstand verhüthen, sondern zugleich wie ein Sicherheitsdrathnetz durch ihr Fädengewölle wirken, und bei dennoch entstandenem Knallgemische der Fortpflanzung der Flamme bis in den Flaschenbauch, und somit der Explosion, dem einzig gefährlichen Umstande, Schranke und Ziel setzen. Aus dem Chlorkalziumrohr, gleichsam der Trockenstube des Apparats, tritt das entwässerte Hydrogen in die Brennröhre ein, aus deren dünner Spitze es mit mässiger Gewalt ins Freie entweicht. Diese Röhre darf weder zu weit, um aus physikalischen Gründen das Rücksaugen der Flamme, den Eintritt athmosphärischer Luft und das zu rasche Fallen des Gasdrucks, noch zu eng, um die mit der Nähe der Capillarität unendlich rasch wachsende Reibung und die zu gewaltsame Stauung des Gasstromes, noch endlich aus zu leichtflüssigem Glase sein, um das Zuschmelzen ihrer dünn ausgezogenen Spitze in der heissen Wasserstoffflamme zu verhindern. Diese Brennröhre muss auch desshalb von ziemlicher Länge, Dicke und Schwer-Schmelzbarkeit sein, um die Operation anhaltenden Glühens an irgend einer Stelle zu vertragen, ohne sich zu biegen oder abzuschmelzen. Ist nun das Wasserstoffgas rein, so brennt es ohne Rauch, Geruch und Farbe mit kaum sichtbarer, aber sehr heisser Flamme, die an kalten, platten Körpern sich brechend, dieselben bloss mit einem feintropfigen Niederschlage von Wasser bethaut. Das nicht entzündete Gas lässt beim Einleiten die salpetersaure Silberoxydlösung klar, und beim halbstündigen Glühen einer oder der andern Stelle der Spitzröhre durch eine untergestellte doppelte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0197-3 DFG

Luftzugs-Weingeistlampe, bildet sich jenseits der Glühstelle nicht die geringste Spur eines Spiegels, Schmauches oder Röhrenbelegs. Wäre hingegen eines der Ingredienzen, das Zink oder die Salzsäure arsenhältig, so würde sich neben dem Wasserstoffgase auch Arsenwasserstoff entwickeln, nach folgender Gleichung: $\underbrace{As \quad O_3}_{\text{ars. Säure}} + 6\,Zn + 6\,ClH = \underbrace{AsH_3} + 6\,ZnCl + 3\,HO$. Das nunmehr entströmende Gas würde mehr minder den Geruch nach Knoblauch zeigen, beim Einleiten in eine Höllensteinlösung dieselbe schwarz fällen, angezündet mit bläulichweisser, leuchtender Flamme, unter Ausstossung eines weissen Rauches von arseniger Säure verbrennen; kühlt man aber diese Flamme durch hineingehaltene kalte Porzellanscherben ab, so reicht der gehemmte Luftzutritt und die gesunkene Wärme allerdings noch zur Verbrennung des Wasserstoffgases aus, ohne aber zur Verbrennung des schwerer verbrennlichen Arsens zu genügen, das sich desshalb in Form eines dunklen, braunschwarzen, hie und da fast silberglänzenden Schmauches oder Spiegels ablagert. Das Arsenwasserstoffgas, dessen Einathmung höchst giftig ist, unterliegt auch bei der Glühhitze für sich einem thermischen Zerfallen in seine beiden Elemente: Arsendampf und Wasserstoffgas; bei eintretender Abkühlung verdichtet sich ersterer, während Letzteres als permanent entweicht. Glüht man nun eine Röhre heftig und dauernd, durch die Arsenwasserstoff strömt, so begreift man, dass, während Wasserstoffgas fortwährend am Ende der Spitzröhre ausströmmt und brennt, das abgeschiedene Arsen an der kältern Röhrenwand gleich jenseits der Glühstelle sich in Form des früher beschriebenen Spiegels, Schmauches oder Beleges ablagern muss, der herausgekrazt und auf glühende Kohlen gestreut, unter Knoblauchgeruch zu einem weissen Rauche von arseniger Säure verbrennt.

Diese Schmauchbildung jenseits der Glühstelle der Spitzröhre, veranlasst aber nicht bloss Arsen, sondern die Wasserstoffverbindung anderer Brenner und Metalle, namentlich Leuchtgas, C_4H_4, Sumpfgas, C_2H_4, Selenwasserstoff, SeH, Tellurwasserstoff TeH, Antimonwasserstoff, SbH_3, in etwas selbst Schwefelwasserstoff SH, und vielleicht alle die bisher nur vermutheten Metallwasserstoffe jener Metalle, die namentlich die Fähigkeit besitzen, die Alkoholflamme zu färben. Der abgeschiedene Schmauch ist in den erwähnten Fällen in entsprechender Reihe: Kohle, Selen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0198-9 DFG

Tellur, Antimon, Schwefel (und die Metalle). Allerdings ist der Arsenspiegel mit seinem starken, blendenden Silberglanze und seiner, bei durchgelassenem Lichte bräunlichen Farbe schon durch das Ansehen von dem matteren, dunkleren, tiefschwarzen Antimonspiegel, dem völlig glanzlosen, russigen Kohlenschmauch, dem rothen Selen und Tellur, und dem gelben Schwefelbelege in grösserer Derbheit leicht zu unterscheiden, bei Spuren und Gemengen ist aber diese Art der Unterscheidung eine schwierige, ja selbst unmögliche. Man hat empfohlen, über den erwärmten Schmauch in der Röhre Schwefelwasserstoffgas zu leiten; Kohle, Schwefel, Selen, Tellur blieben hiebei unverändert, Antimon würde sich orange-, Arsen ey- bis citronengelb verfärben, da sich beide in die gleichgefärbten Sulfurete verwandeln. Das beste Mittel ist aber unstreitig, den Schmauch mit einem unterchlorigsauren Salze (Eau de Javelle oder Bleichkalklösung) zu übergiessen. Besteht er blos aus Arsen, so löst er sich augenblicklich und verschwindet völlig, wodurch der strikteste Beweis dieses Giftes hergestellt ist, ist aber auch das Arsen in kleinerer Menge einem oder mehreren der anderen Belege beigemengt, so ist die Digestion des Schmauchs mit unterchlorigsauren Salzen das sicherste analytische Trennungsmittel; alles Arsen löst sich auf, während die andern Stoffe ungelöst zurückbleiben. Die abgegossene klare Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade bis zur Entfernung alles freien Chlors abgeraucht, in ihr kann man die ganze toxikologische Ausmittlung des Arsens von Vorne beginnen. Das Arsen reagirt im Marsh'schen Apparat nur dann, wenn es im regulinischen, legirten, gechlorten oder oxydirten Zustande zugegen ist. Wäre es in einem andern, etwa als Sulfuret vertreten, so müsste man es vorher in der oxydirten überführen, was entweder durch Vorpuffen der mit reinem Salpeter gemengten Verbindung oder auf nassem Wege durch Kochen mit irgend einer Chlormischung (Königswasser, chlorsaurem Kali und Salzsäure etc.) am leichtesten gelingt, in beiden Fällen aber muss man das Produkt dieser Operationen so lange mit verdünnter Salzsäure kochen, bis alle Stickoxyd-, Nitro- und Chlorverbindungen (freies Chlor und Oxychlorsäuren) entwichen sind, was man an dem negativen Resultate der Duflos'schen Probe mit Eisenvitriol und dem Nichtmehrgebleichtwerden eines feuchten Lakmuspapiers erkennt, weil sonst diese genannten Körper mit dem Wasserstoffe des Marsh'schen Apparates gefährliche,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0199-6 DFG

beim nachfolgenden Entzünden sehr heftig detonnirende Knallmischungen vorstellen würden. Als Verunreinigung der rohen Salzsäure ist übrigens das Arsen stets in einer zur Marsh'schen Probe direct tauglichen Form zugegen.

Es ist nun klar, dass man, um den Beweis des Arsengehalts einer Salzsäure im Marsh'schen Apparate zu liefern, absolut arsenfreies Zink zur Gasentwicklung benützen müsse. Das käufliche Zink ist gerade so oft arsenhältig, als die käufliche Salz- oder Schwefelsäure; will man sich nicht aus reinem gut gewaschenen Zinkblumen chemisch reines Zink reduciren, so muss man wenigstens die käufliche Handelswaare in einem hessischen Tiegel über Kohlenfeuer mit einem derartigen Zuschlag reinen Salpeters umschmelzen, dass auf die Unze des Metalls 10 Grane Salpeter entfallen. Man erfährt hiebei einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Metall, das zur lana philosophica verbrennt; aber man hat den Vortheil, dass der Rückstand des in destillirtes Wasser gegossenen, und dadurch granulirten Zinkmetalls arsenfrei ist, da der ganze Gehalt an dem weit leichter oxydablen Arsen durch den schmelzenden Salpeter in eine aufschwimmende Schlacke von arsensaurem Kali verwandelt ist, das sich im Wasser löst, und folglich leicht und vollständig vom Metalle getrennt werden kann. Keine der andern, zahlreich empfohlenen Methoden gewährt eine solche Sicherheit, wie die eben erwähnte; je mehr Metall man opfert, um so grösser ist die Garantie eines arsenfreien Präparates. Jedenfalls erheischt es die Gewissenhaftigkeit und in gerichtlicher Beziehung selbst die Vorschrift des Gesetzes, jeden zur Anwendung kommenden Marsh'schen Apparat mit seiner, wenn auch für chemisch rein dargestellten Beschickung und Speisung im individuellen Falle durch halbstündiges Glühen der Spitzröhre zu prüfen, und nur in dem Falle, dass auch nach Ablauf dieser hinlänglichen Zeit nicht der geringste Arsenschmauch sich bildete, nunmehr die auf Arsen zu prüfende Versuchssubstanz in den Kreis der Gasentwicklung einzuschalten. Zur Prüfung des Zinks auf Arsenfreiheit ist nun wieder eine arsenfreie Salzsäure nöthig, die man am sichersten aus der rohen käuflichen Säure erhält, wenn man ihr pr. Pfund 2 Drachmen Molybdänsäure des Handels zusetzt und nur das mittlere Drittel des Destillates in gewechselter Vorlage zum Gebrauche auffängt. Mit dieser fraktionirten Destillation über Molybdänsäure, (die im Retortenrückstande weiter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0200-3 DFG

benützt werden kann), und dieser partiellen Salpeterschmelze muss bei einer und derselben Salzsäure und Zinkportion so lange fortgefahren werden, bis die halbstündige Glühprobe im Marsh'schen Apparate die völlige Arsenfreiheit dieses Beschickungsmaterials zweifellos dargethan hat, anders kann man dem circulus vitiosus der Arsenkontrolle nicht entfliehen. Da die ganze Methode eine ziemlich umständliche und zeitraubende ist, so scheint es empfehlenswerth, die ganze Reinigungsoperation auf einmal in so grossen Massen vorzunehmen, dass die daraus resultirenden letzten reinen Produkte den voraussichtlichen Gebrauch für geraume Zeit decken. Hat man einmal völlig arsenfreies Zink und völlig arsenfreie Salzsäure sich dargestellt, so unterliegt die Prüfung aller übrigen Zink- und Säuresorten und überhaupt die Arsenausmittlung in allen übrigen Fällen nach der oben erläuterten Marsh'schen Methode durchaus keiner Schwierigkeit mehr.

Auf die Anwendung der Molybdänsäure zur Desarsenisation der Salzsäure, die ich hiemit als neu und genügend empfehle, brachte mich ein Analogienschluss von ihrer bekannten Phosphorsäurefällung. Bei dem bedeutenden Vermögen der Molybdänsäure, die kleinsten und verdünntesten Mengen der Phosphorsäure zu fällen und zurückzuhalten, und bei der augenscheinlichen Homologie aller Arsen- und Phosphorverbindungen lag es nahe, in der Molybdänsäure die Fähigkeit zu vermuthen, auch die arsenige und Arsensäure zu binden und zurückzuhalten, welche Vermuthung sich mir in einer Reihe von Experimenten praktisch auf das glänzendste bestätigte. Ich zweifle von vorn herein nicht, dass die der Molybdänsäure analogen Metallsäuren, namentlich aus der Farbmetallgruppe, insbesondere also die Chromsäure, in ganz ähnlicher Weise wirken dürften, die mit der Molybdänsäure aber erzielten Resultate waren so befriedigend, dass jede weitere experimentelle Prüfung ihrer Analoga unterlassen wurde.

Die rauchende Salzsäure wirkt als eine sogenannte Wasserstoffsäure nie direkt oxydirend auf organische Körper, namentlich wirkt sie wasserentziehend, humifizirend; stickstofffreie Substanzen in Humine, stickstoffhältige in Humine und Salmiak verwandelnd. Sie löst sehr kräftig die eiweissartigen und Gewebsbestandtheile, greift die Knochensubstanz und Zähne heftig an und erzeugt bei Vergiftungen braune, humusartige Schorfe; ihre Giftigkeit beschränkt sich aber auf Konzentration und Massenmoment; in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0201-9 DFG

verdünntem Zustande wirkt sie verdauend auf die Proteinsubstanzen, in welcher Eigenschaft sie die moderne, kaltbereitete Liebig'sche Fleischsuppe einem grossen Publikum vorführt, ohne dass übrigens dabei die Wissenschaft und der Heilzweck sonderlich gewonnen hätten. Auf die andern Verhältnisse der Salzsäure kommen wir bei dem folgenden Präparate zu sprechen

---

XIV.

Acidum hydrochloricum concentratum purum, konzentrirte, reine Chlorwasserstoffsäure, acidum muriaticum concentratum purum, acidum hydrochloratum concentratum, spiritus salis fumans.

Diese Säure, gleichfalls das Erzeugniss chemischer Fabriken, stelle eine farblose, wasserklare Flüssigkeit von stechend saurem Geruche und höchst sauerem Geschmacke dar, sei ohne Rückstand flüchtig und von spezifischem Gewichte 1,12.

Sie enthalte in 100 Theile 24 Theile Chlorwasserstoffgas.

Sie sei frei von Arsen, fremden Säuren, von Metallen und Salzen.

Ihre Bereitung kann entweder durch Zerlegung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure unter gewissen, die Reinheit des Destillats sogleich garantirenden Cautelen oder aber durch Rektifikation der rohen Salzsäure erzielt werden. Im erstern Falle müssen auf 3 Gewichtstheile Kochsalz 5 Gewichtstheile Schwefelsäure verwendet werden, wodurch dem Verhältniss von 1 Aequivalent Kochsalz und 2 Aequivalenten Schwefelsäure möglichst nahe gekommen wird. Es bildet sich dann das leicht schmelzbare Bisulfat des Natrons, das die freigewordene Salzsäure des total zerlegten Kochsalzes ungehindert abdestilliren lässt, während bei Anwendung von nur der halben Menge Schwefelsäure das neutrale Glaubersalz durch seine Zähflüssigkeit die Destillation erschwert und überhaupt bei nicht übermässiger Erhitzung die Zerlegung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0202-4 DFG

des Kochsalzes keine vollständige ist. Das Moment der Masse unterstützt nämlich bei allen Prozessen in merklichem Grade die Affinität. Kommt es aber auf die Verwerthung des Retortenrückstands als Nebenprodukt an, so liefert diese Methode zum ökonomischen Nachtheil das völlig werthlose, doppelt schwefelsaure Natron; in diesem Falle würde man etwa mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 3 Theile Kochsalz (mit anderthalb Aequivalenten,) ausreichen; das hiebei entstehende, anderthalb schwefelsaure Natron würde noch die Neutralisation mit Soda rentiren, um als Glaubersalz verwerthet zu werden.

Da die Pharmakopoe eine Säure vom spezifischenGewichte 1,12 vorschreibt, so kann man die zur Zerlegung bestimmte Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnen, oder auf 10 Pfunde Kochsalz 18 Pfunde Wasser zusetzen. Die Destillation geschieht aus einer gewöhnlichen, gläsernen tubulirten Retorte, die, um das Rückfliessen des blos Aufgespritzten zu veranlassen, mit ihrem Halse schief nach aufwärts gestellt ist. In diesem Hals ist mittelst eines luftdicht verschlossenen Korks der lange, fast wagrechte Schenkel eines rechtwinklichen Gasleitungsrohrs derart eingefügt, dass sein fast bis in den Bauch der Retorte vorgeschobenes Ende schief ausgesprengt mündet, um das Abfliessen jedes durch Verdichtung sich etwa ansammelnden Tropfens (der momentan den Weg des Gases absperren würde) zu gewährleisten. Der senkrechte, kürzere Schenkel des Gasleitungsrohrs mündet in die Vorlage, in welcher die nöthige Menge Wassers vorgeschlagen ist, und die in eine Kühlvorrichtung eingesenkt wird. Sie ist nur lose etwa mit einem Trichter bedeckt, durch dessen Hals die nicht lutirte Gasleitungsröhre hindurchgeht. Auch am Retortenhalse ist jedes Lutum wegen möglicher Verunreinigung des Destillats zu vermeiden, um den Verschluss des Korks völlig zu sichern, oder ihn ganz zu ersetzen, ist nur Kaoutschouk, und namentlich vulkanisirter, und in Natronlauge vom Schwefelüberschuss rein gesottener anwendbar, welcher für die kurze Dauer der Destillation von der konzentrirtesten Säure so gut wie nicht angegriffen wird. Das Kochsalz ist grob gepulvert einzufüllen, bei verdünnter Schwefelsäure kann die Beschickung des Apparats mit der nöthigen Menge auf einmal geschehen, bei konzentrirter Schwefelsäure, wie sie zur Darstellung höchst konzentrirter Salzsäure nöthig wäre, muss die Beschickung wegen der stürmischen Heftigkeit der Zerlegung, in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0203-0 DFG

Pausen geschehen; zu dem Ende wird in den Tubulus der Retorte ein Sförmig gekrümmtes Trichterr ohr lufticht eingefügt. Man feuert bis zum Erstarren des Retortenrückstands (entweder vorsichtig über freiem Feuer oder im Sandbade); um bei der nach Beschluss der Operation erfolgenden Abkühlung der Retorte das Zurücksaugen des Destillats zu verhüten, muss der vertikale Schenkel des Leitungsrohrs im Auge behalten und beim Beginne des Aufsteigens der Flüssigkeit in ihm, der Pfropf des Retortentubulus sogleich gelüftet werden. Um die Retorte zu retten, wird auf die noch heisse, erstarrende Salzmasse nach beendeter Destillation heisses Wssser gegossen (um sie zu lösen, zu entfernen und weiter zu verarbeiten). Es ist klar, dass zur Erzielung eines arsenfreien Präparats auch die in Wechselwirkung tretenden Rohstoffe arsenfrei sein müssen. Das Kochsalz ist es wohl an und für sich immer, die englische Schwefelsäure muss aber speziell darauf geprüft werden; da diese Säure von ihrer Darstellung in der Bleikammer her, fast immer Oxyde des Stickstoffes enthält, so werden die ersten Antheile des Destillats auch immer Chlor- und königswasserhältig und desshalb die Vorlage zu wechseln sein. Ueberhaupt ist das mittlere Drittel, oder ökonomischer die acht mittleren Zehntel immer der reinste Theil des Destillats.

Will man aus der rohen käuflichen Salzsäure das reine Präparat rektifiziren, so beschickt man sie per Pfund mit einer Drachme Braunstein, zwei Drachmen Molybdänsäure und etwa einer Unze Kochsalz. Hierauf destillirt man bei sehr guter Kühlung, (wegen der beträchtlichen latenten Wärme der Salzsäuredämpfe) ohne den Rückstand je zur Trockne zu bringen, in etwa 3—5 Fraktionen, d. h. mit etwa 3—5mal gewechselter Vorlage. Zwei dieser Zusätze, die das Arsen bindende Molybdänsäure, und das die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirende Manganhyperoxyd lassen sich voraussichtlich durch einen einzigen vertreten, nämlich durch das Bichromat des Kalis, das sogenannte Chromsalz des Handels. Der Kochsalzzusatz dient vorsichtshalber zur völligen Fixirung der Schwefelsäure, die erste Fraktion des Destillats ist jedenfalls wegen Chorhältigkeit zu entfernen. Die Destillation, die nahe zur Trockniss fortschritte, müsste ein eisenchlorid- und arsenhältiges Destillat liefern und sind desshalb auch die letzten Fraktionen meist zurückzuweisen. Da 1 Centner der rohen Salzsäure etwa 10 Gulden, 1 Centner der rekti-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0204-6 DFG

fizirten aber im Droguenhandel circa 60 Gulden kostet, so dürfte die eigene Rektifikation bei der Mässigkeit der Regieauslagen für den Pharmazeuten rentiren, obwohl es andererseits und im Allgemeinen als ein Fortschritt bezeichnet werden muss, dass die Darstellung dieser wichtigen für Industrie und Wissenschaft gleich unentbehrlichen Hauptstoffe aus den Winkellaboratorien in die grossen Werkstätten der Fabriken übersiedelte.

Die Chlorwasserstoffsäure, das Wasserstoffchlorid, die Chlorosäure des Hydrogens, die lange für Muriumsäure, für das Oxyd eines hypothetischen Radikals der Soolen, Murium gehalten wurde, besteht aus gleichen Aequivalenten Chlor und Wasserstoff Cl H, sie ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch, stark saurer Reaktion, in der stärksten Glühhitze unzerlegbar, unter Abkühlung und hohem Druck zu einer sehr beweglichen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichtbar. Das Gas ist irrespirabel, erzeugt heftiges Brennen und Jucken auf der Haut und wird vom Wasser kräftig absorbirt, wie schon sein Nebeln und Rauchen an feuchter Luft bestätigt. 1 Raumtheil Wasser nimmt bei 10° C, 418 Volumina Chlorwasserstoffgas auf, wodurch sein eigenes Volum um die Hälfte wächst, $V' = 1{,}5.\ V.$ und sein spezifisches Gewicht auf 1,34 steigt. Die Absorption dieses Gases in Wasser heisst flüssige Salzsäure und stellt die erwähnten Präparate dar. Dem Gewichte nach nehmen 100 Theile Wasser bei erfolgter Sättigung 10° C. und 1 Atmosphäre Druck (776 Mm. Barometerstand) 42 Perzente Salzsäuregas auf. Diese Säure siedet bei 84, der Siedepunkt steigt bis 112, wo er konstant wird, und eine 20perzentige Säure destilliren lässt. Verdünntere Säuren geben beim Kochen anfangs Wasser aus, bis ihre steigende Konzentration die gleichmässige Destillation einer 20perzentigen Säure gestattet. Die konzentrirteste Säure praktischer Darstellung ist eine 38perzentige, vom spez. Gewichte 1,19. Sie muss an kühlen Orten aufbewahrt werden, weil sie bei der grossen Tension der aus ihr entwickelten Dämpfe in der Wärme leicht die Gefässe sprengt. Noch leichter als Wasser absorbirt höchst rektifizirter Weingeist das Salzsäuregas, so dass sich eine 80perzentige spirituöse Salzsäure darstellen lässt.

Die Prüfung der officinellen Säure geschieht nun entweder auf aräometrischem oder acidimetrischem Wege. Die eingesenkte, Aräometerspindel gibt an der Skale ihres Halses entweder unmittelbar die spezifischen Gewichte an oder sie notirt willkürliche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0205-2 DFG

Grade, z. B. die Beaumé's, in welchem 0 = 1000, 1 = 1007, 2 = 1014', 3 = 1021, 4 = 1028, 5 = 1035, 6 = 1043, 7 = 1050, 8 = 1058 entsprechen. (In allgemeiner Formel B = Beaumé und S = dem spezifischen Gewichte 7 B + 1000 = S, wobei in den über 6 liegenden Graden eine Augmentativkorrektur von 1—2 Graden eintritt). Die acidimetrische Probe wird wie bei der Essigsäure ausgeführt, nur muss sich die zum Versuche verwendete Menge der Salzsäure nach den Aequivalenten derselben richten, es müssen somit entweder 3,64 Grammen oder 36,4 Grammen, je nach der Konzentration genommen werden. Die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten Kubikcentimeter der normirten Natronlösung liefert im erstern Falle die Perzente, im zweiten Falle die Permillen des Gehaltes an Chlorwasserstoff.

Die weitere Kontrolle der Reinheit vollzieht sich in Folgendem: 1. Eine Probe der Säure im Porzellanschälchen bei gelinder Wärme verdampft, darf keinen Rückstand lassen. (Ausschluss der Salze.) 2. Beim Erwärmen der mässig verdünnten Säure mit Zinnfeile darf keine bräunliche Fällung oder Färbung von Zinnsulfür auftreten. (Ausschluss der schwefligen Säure, die hier nicht auf gewohnte Weise durch Schwefelwasserstoff in Form von Schwefelmilch nachweisbar ist, weil freies Chlor und Eisenchlorid, andere mögliche Verunreinigungen der Salzsäure), die gleiche Fällung von Schwefel veranlassen. 3. Ein sogenannter Ozonpapierstreifen, d. h. ein mit Jodkaliumkleister betünchtes Papier darf sich beim Eintauchen in die Säure nicht bläuen (Ausschluss von Chlor), das übrigens auch durch die Bleichung eines in eine Glasröhre geschobenen und darin befeuchteten Lakmuspapiers erkannt wird, wenn man die Glasröhre mittelst eines durchbohrten Korks in den Hals eines Kölbchens passt, in welchem die Säure zum Kochen erhitzt wird. 4. Die stark verdünnte und mit Ammoniak neutralisirte Säure muss beim Versetzen mit Chlorbaryumlösung völlig klar bleiben, (Ausschluss der Schwefelsäure), wobei man sich vor der in der Einleitung erwähnten hydrolytischen Fällung zu hüthen hat, die aus der Präzipitation krystallinischen Chlorbaryums besteht, und beim Vermischen einer konzentrirten Lösung dieses Salzes mit wasserentziehenden Mineralsäuren zu Stande kömmt. 5. Die mit Ammoniak nicht völlig neutralisirte Säure darf durch Ferrocyankalium nicht blau gefällt werden. (Ausschluss des Eisenchlorids.) 6. Die mit Ammoniak etwas abgestumpfte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0206-7 DFG

und mit Wasser verdünnte Säure muss beim Einleiten von Hydrothion bis zur Sättigung völlig klar bleiben, namentlich darf kein gelb- oder dunkler gefärbter Niederschlag entstehen. Die durch Ammoniak überneutralisirte Säure muss gleichfalls beim Vermischen mit Schwefelammonium klar, ungefällt und ungefärbt bleiben. 7. Der Marsh'sche Apparat muss nach halbstündiger Glühoperation seiner Spitzröhre die völlige Abwesenheit von Arsen konstatiren, dessen Gegenwart bei sehr kleinen Mengen durch Hydrothion (ei- bis citrongelbe Fällung) nicht scharf und sicher genug verrathen wird. Eine halbstündige Glühoperation ist für alle Fälle völlig ausreichend und die Empfindlichkeit des Marsh'schen Apparates, die mindestens noch $^1/_{10000}$ Gran Arsen in 2 Unzen Salzsäure zu erreichen vermag, ist für die rigourösesten medizinischen Rücksichten vollkommen ausreichend.

Zur Entdeckung der Salzsäure dient in der mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung die Solution des salpetersauren Silberoxyds, die je nach der Konzentration eine milchige opalisirende Trübung oder einen käsigen, derben weissen, höchst lichtempfindlichen Niederschlag von Chlorsilber hervorruft, der sich in Ammoniak löst und hieraus durch alle Säuren wieder gefällt wird. Ist aber das Chlor in organischen Larven zugegen, in den Chlorungen der organischen Säuren und Halidbasen in den kampferartigen Chlorverbindungen der ätherischen Oele, in Chloroform etc., so muss seinem Nachweise mit Silbersalz die Zerstörung der organischen Verbindung vorhergehen, die in den meisten Fällen am besten durch Kochung mit alkoholischer Kalilösung erfolgt.

Alle Metalle, welche unter irgend welchen Modalitäten Wasser zu zersetzen vermögen, also vom Kalium angefangen, bis zum Zinn lösen sich derart in Salzsäure, dass unter dem Entweichen freien Wasserstoffs eine Chlorstufe des Metalls sich auflöst. Alle andern Metalle werden entweder gar nicht, oder nur unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft (wie namentlich das in der Eudiometrie gebrauchte Kupfer) von der Salzsäure angegriffen. Die Metalloxyde lösen sich alle bis auf Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul derart in Salzsäure, dass Metallchloride und Wasser gebildet werden. Die genannten drei veranlassen ganz dieselben Bildungen, nur sind die entstehenden Chlormetalle unlöslich, das Chlorblei allerdings nur schwer löslich. Eigentlich salzsaure Metalloxyde gibt es desshalb nicht und die früher soge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0207-3 DFG

nannten basischen Muriate sind Oxychloride, wie dies in der Einleitung näher besprochen wurde. Viele Chlormetalle lösen sich in Alkohol und Äther, einige verwandeln sich beim Glühen der Luft in Oxyde; die meisten sind in höherer Temperatur flüchtig, und die es nicht sind, verwandeln sich in amorphe, geschmolzene hornartige Schlacken, woher ihr Name Hornerze entnommen wurde. Ueber die Giftigkeit der Salzsäure ist im vorigen Abschnitte bereits Erwähnung geschehen; nachzutragen ist hier nur, dass Sodawasser und Magnesia usta mit Mandelöhl verrührt, das beste Antidot darstellt; da aber die Säure wohl nur in konzentrirtem Zustande giftig, dann aber auch so schnell verschorfend wirkt, dass das Antidot fast gleichzeitig mit ihr gereicht werden müsste, so ist, wie bei den Vergiftungen leider fast immer, auch hier von der Anwendung dieser Mittel in der Praxis selten etwas zu hoffen; der gebildete Schorf lässt sich nicht mehr chemisch wegneutralisiren, die gefährliche, reactive Entzündung liegt jenseits der Tragweite eines chemischen Antidots, und eben, wenn der Schorf sich abstösst, beginnt die eigentliche Gefahr für den Kranken, da unter ihm aus den angefressenen Gefässen nunmehr die meist tödtlichen Blutungen ihren Anfang nehmen.

XV.

Acidum hydrochloricum dilutum purum, reine verdünnte Chlorwasserstoffsäure, acidum muriaticum dilutum, acidum hydrochloratum dilutum, spiritus salis acidus.

Rp. Reine konzentrirte Chlorwasserstoffsäure ein Pfund.
Destillirtes Wasser — — ein Pfund.

Das Gemisch habe das spezifische Gewicht 1,06 und enthalte 12 Perzent Chlorwasserstoffgas.

Sowohl die konzentrirte, als die verdünnte reine Salzsäure sind nach Vorschrift der neuen Pharmakopoe schwächer, als die der früheren, österreichischen Pharmakopoen, im Vergleiche mit dem Arzneischatze anderer Länder aber stärker. In der preussischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0208-9 DFG

Pharmakopoe ist bloss die konzentrirte Salzsäure mit dem spez. Gewichte 1,12 vertreten. Auch wir begreifen die Berechtigung der Aufnahme dieses Präparats weder vom wissenschaftlichen, noch vom praktischen Standpunkte. Da es einfach durch Verdünnen der konzentrirten Säure mit Wasser dargestellt wird, so erfüllt es keine einzige Forderung der Wissenschaft, die nicht durch die konzentrirte Säure und das destillirte Wasser der Offizinen im gleichen Maasse befriedigt würde; die ärztliche Praxis macht aber stereotype Verdünnungen nur dann nöthig, wenn die konzentrirte Substanz höchst giftig ist, während die dann vorgeschriebene Verdünnung eine so grosse ist, dass auch bei einem unvorsichtigerem Verschreiben und Dosiren eine Gefahr kaum zu erwarten steht. Man erspart bei solchen offizinellen Verdünnungen alles Bedenken über Dose und Zeitbestimmung und die Mühe, sie magistraliter zu verschreiben. Eine solche Verdünnung aber stellt das gegenwärtige Präparat noch lange nicht dar, da müsste etwa ein Pfund der konzentrirten Säure mit 10 Pfunden Wasser verdünnt werden. Dosirung und Dispensation dieses offizinellen Präparats erfordern also noch immer dasselbe Bedenken und dieselbe Vorsicht in Mengen- und Zeitbestimmung der Gabe, wie die konzentrirte Säure. Der leitende Gedanke bei Normirung dieses Präparats ist uns somit nicht völlig klar, und sähen wir dasselbe gerne durch eine absolut gefahrlose, weit höhere Verdünnung ersetzt, die nichtsdestoweniger aller therapeutischen Indication entsprechen würde.

XVI.

Acidum hydrocyanicum, Cyanwasserstoffsäure, acidum hydrocyanatum, acidum borussicum, acidum carbazoticum, acidum zooticum, Blausäure, Kohlenstickstoffsäure.

Gepulvertes, gelbes Cyaneisenkalium . . . eine halbe Unze.

Wird in einem Glaskolben übergossen, mit einem Gemische von:

Konzentrirter reiner Schwefelsäure 2 Drachmen

und destillirten Wassers . einer halben Unze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0209-7 DFG

Man passe nun an den Destillirkolben das Liebig'sche Kühlrohr, und an dieses eine durch Eis oder eine Frostmischung stark gekühlte Vorlage, in welcher sich an:

destillirtem Wasser . . . . . eine halbe Unze vorgeschlagen befindet; nunmehr wird aus dem Sandbade bis zur beginnenden Trockniss destillirt. Zu der in die Vorlage abgezogenen Flüssigkeit muss so viel Wasser zugemischt werden, dass sie in 100 Theilen 2 Theile wasserfreie Blausäure enthalte. Dieses zweiperzentige Gemisch wird in weissen, gläsernen Lothfläschchen mit gutschliessenden Pfröpfen sorgfältig aufbewahrt, und in schwarzes Papier eingewickelt.

Die äusserst giftige Flüssigkeit sei farblos klar, vollkommen flüchtig und von eigenthümlichem, betäubenden Geruche.

Sie muss nach Vermischung mit Ätzkalilösung und Eisenvitriol (Eisenoxyduloxydsalz) und nach schliesslicher Ansäuerung mit Salzsäure einen blauen Niederschlag erzeugen.

Das gelbe Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür Ferrocyankalium) ist eine Doppelverbindung des Cyans, die auf zwei Äquivalente Cyankalium (Cyanobase) 1 Äquivalent Eisencyanür (Cyanosäure) und 3 Äquivalente Krystallwasser enthält. Wird dieses Salz mit stärkeren Säuren, namentlich mit Schwefelsäure destillirt, so bildet sich unter Zerlegung des Hydratwassers dieser Säure schwefelsaures Kali und Cyanwasserstoff, der in statu nascenti mit dem der Schwefelsäure ziemlich trotzenden Eisencyanüre, die sogenannte Ferrocyanwasserstoff- oder Eisenblausäure bildet, die zwischen 60 und 100 Graden in Cyaneisen und freie Blausäure wieder zerfällt, wovon die Letztere abdestillirt, während das Eisencyanür mit schwefelsaurem Kali und Wasser gemengt, als ein grünes Pulver im Destillirgefässe zurückbleibt. Die praktische Ausbeute entspricht nie ganz dem Cyangehalte des Cyankaliums, entweder weil ein Theil dieses Salzes mit dem Eisencyanür die grüne Verbindung des Retortenrückstandes bilden hilft, oder weil ein Theil der bereits entbundenen Blausäure im Contacte mit der Schwefelsäure in ameisensaures Ammoniak zersetzt wird. Diese Umstände diktiren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0210-8 DFG

mit stöchiometrischer Nothwendigkeit die relativen Gewichtsmengen: 1 Äquivalent Blutlaugensalz enthält 2 Äquivalente Cyankalium und fordert desshalb 2 bis 3 Äquivalente Schwefelsäure, welchem Verhältnisse die Norm der Pharmakopoe von 2 Drachmen Säure auf 4 Drachmen Blutlaugensalz hinreichend nahe kömmt. Die Verdünnung der Schwefelsäure ist nöthig (mit 2 bis 3 Theilen Wasser), einerseits, um die Verflüssigung des Gemisches zu bewirken, anderseits, um den katalysirenden Einfluss der Schwefelsäure auf die Blausäure möglichst zu hindern. Wesentlich ist es, eine von Salpetersäure und Stickoxydverbindungen freie Schwefelsäure zur Destillation zu benützen, da sonst die Ausbeute an Blausäure bedeutend geschmälert wird. Da der Contact zwischen Schwefelsäure und Blausäure eine seiner Dauer proportionale Menge der Letztern in Ammoniak und Ameisensäure spaltet, so ist nichts schädlicher, als die Destillation zu protrahiren. Man destillire möglichst rasch in die gut gekühlte Vorlage, unter heftigem Sieden des Gemisches. Bei Anwendung des freien Feuers kann man hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wo bei dem Sieden von Flüssigkeiten, in welchem Pulver aufgeschlemmt sind, ein heftiges, oft selbst den Gefässen Gefahr drohendes Stossen auftritt, diesem Umstande dadurch begegnen, dass man Gewölle von Platindraht, oder Abschnitzel dieses Metalls, das durch seine grosse Wärmeleitungsfähigkeit eine gleichförmige Erhitzung und ein ruhiges Sieden sichert, in die Destillationsgefässe einlegt; bei Benützung des Chlorkalcium- oder Sandbades fällt diese Vorsicht als unnöthig hinweg. Alle übrigen Cautelen bleiben die bei Destillationen überhaupt gebräuchlichen, die an andern Orten schon mehrfach besprochen wurden.

Es handelt sich nur darum, eine zweiperzentige Säure darzustellen. Das nach vorerwähnter Norm erhaltene Destillat ist allerdings ein mehrperzentiges (nach stöchiometrischer Berechnung ein sieben- bis achtperzentiges), da aber alle bisherigen Versuche unmittelbar durch Destillation eine Säure vom fixen Gehalte darzustellen, scheiterten, und anderseits die Heftigkeit des Giftes durchaus keine Lauheit und Gleichgültigkeit in quantitativer Hinsicht gestattet, so ist es unerlässlich, das jeweilige Destillat genau auf seinen Gehalt zu prüfen und durch Verdünnung in ein zweiperzentiges zu verwandeln. Zu diesem Behufe wiegt man 100 Gran des Destillats genau ab, versetzt sie tropfenweise unter stätem Umrühren und Absitzenlassen der entstehenden Fällung mit einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0211-4 DFG

Lösung von salpetersaurem Silberoxyde so lange, bis der letzte Tropfen dieses Salzes in der mittlerweile geklärten Flüssigkeit, keine weitere Trübung oder Fällung mehr hervorruft. Diese Flüssigkeit, aus der nunmehr alle Blausäure in Form von Cyansilber gefällt ist, säuert man nun mit einigen Tropfen Salpetersäure an, um die mögliche Reduktion von Silber durch die etwa gebildete Ameisensäure zu paralysiren, dekanthirt den Niederschlag, sammelt ihn auf einem bei 100° getrockneten, tarirten Filter, wäscht ihn daselbst mit lauem Wasser so lange aus, bis das filtrirende Waschwasser mit Salzsäure klar bleibt, trocknet ihn sammt dem Filter bei 100° C. im Wasserbade bis zur Erzielung eines konstanten Gewichtes, das man notirt, und von dem man die Tara des Filters subtrahirt. Je 5 Gran des solchergestalt gewogenen Cyansilbers entsprechen einem Prozente wasserfreier Blausäure.

Liebig hat eine volumetrische Bestimmung der Blausäure gelehrt; man wiegt hierbei von der Blausäure in einem Kölbchen wieder 54 Centigramme ab, macht sie durch Zusatz einiger Tropfen Kalilösung alkalisch, und versetzt sie nun tropfenweise, unter Schütteln und vorsichtigem Abwarten mit einer titrirten Silberlösung in so lange, als die momentan entstehende Trübung sich wieder löst, bis endlich eine schwache, bleibende Trübung entsteht, welche, wie das Zünglein der Wage, die Beendigung des Prozesses markirt. Der chemische Vorgang ist nun der: durch den Kalizusatz hat sich blausaures Kali, oder besser Cyankalium gebildet, das sich mit salpetersaurem Silberoxyde in salpetersaures Kali und Cyansilber umsetzt, welches eine momentane Trübung veranlasst, sich aber sogleich im überschüssigen, unzersetzten Cyankalium zu der Doppelverbindung Cyansilberkalium auflöst. Tritt aber noch einmal salpetersaures Silberoxyd hinzu, so wird auch das lösende Cyankalium des Doppelcyanürs auf früher erörterte Weise zersetzt und das gebildete Cyansilber muss nun, da es kein Lösungsmittel mehr trifft, bleibend fallen. Das erste Erscheinen einer bleibenden Trübung markirt daher mit grosser Schärfe den Moment, in welchem die Hälfte der Blausäure in Cyansilber verwandelt wurde, das durch die andere Hälfte noch in Lösung erhalten ist. Titrirt man nun die Silberlösung in der Art, dass 10,8 Grammes chemisch reines Silber in verdünnter, reiner Salpetersäure gelöst, in einer Schale zur Trockniss verdunstet werden, dass man ferner den Rückstand vorsichtig, ohne alle Reduktion von Silber schmilzt und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0212-0 DFG

das solchergestalt dargestellte wasserfreie, salpetersaure Silberoxyd auf bekannte Weise in soviel destillirtem Wasser löst, dass die fertige Gesammtlösung genau einen Litre beträgt; so entspricht jeder zur Fällung verbrauchte Kubikcentimeter der Silberflüssigkeit geradezu einem Prozente an Blausäure.

Hat man nun den Perzentgehalt an Blausäure auf eine der Weisen ermittelt, so multiplizire man die noch disponible Gewichtsmenge des Destillats q mit den eben erörterten Perzenten p und theile das Produkt durch 2 (den normirten Perzentengehalt der officinellen Säure): $\frac{q\ p}{2}$ gibt die Menge der darstellbaren 2perzentigen Blausäure an, und $\frac{qp}{2} - q$ bezeichnet offenbar die zur Verdünnung erforderliche Wassermenge, z. B. man habe 8,5 Drachmen = q einer laut Titrirung $7\frac{1}{2}$perzentigen Säure = p im Destillate erhalten, so wird man $\frac{8{,}5 . 7{,}5}{2} - 8{,}5 =$ 23,375 oder kürzer 23 Drachmen und $22\frac{1}{2}$ Gran Wasser zur Verdünnung hinzufügen und 31,875 oder kürzer 31 Drachmen und $52\frac{1}{2}$ Gran officineller 2perzentiger Blausäure erhalten müssen.

Diese Art der Normirung lässt sich allerdings auf folgende Weise umgehen: Man destillire 2 Theile trocknen, feingepulverten Blutlaugensalzes aus einer tubulirten, schief nach aufwärts gestellten Retorte mit anderthalb Theilen konzentrirter Schwefelsäure, die mit 3 Theilen Wasser verdünnt wurde. Die blausauren Dämpfe werden mittelst luftdichter Röhrenleitung durch eine U förmige Röhre zu treten gezwungen, in welcher trockene Stücke Cyankaliums und frisch ausgeglühtes Chlorkalium sich befinden. Die solchergestalt völlig getrockneten Dämpfe wasserfreier Blausäure treten durch ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr in eine sammt Pfropfen tarirte Flasche, in welcher sich eine genau gewogene Menge Wasser vorgeschlagen befindet. Diese Flasche steht in einem Kühlgefäss, das Eis, Schnee oder noch besser eine Frostmischung aufnimmt, zu der sich am allerbesten ein Gemenge von klein gehacktem Eise oder Schnee mit Salzsäure und Glaubersalz, oder mit Salmiak oder mit krystallisirtem salzsaurem Kalke, oder mit Salpeter und unterschwefligsaurem Natron eignet. Nach beendigter Destillation wird die Vorlageflasche rasch verkorkt, von Aussen gut abgetrocknet und gewogen. Nach Beseitigung der Flaschen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0213-6 DFG

tara ergibt die Gewichtszunahme des Wassers unmittelbar das Gewicht der absorbirten, wasserfreien Blausäure. Gesetzt man habe 8 Drachmen Wasser in der Flasche vorgeschlagen und die Gewichtszunahme dieses Wassers habe 19 Grane betragen, so wird man die Proportion aufstellen können: 2 Perzente Blausäure zu 98 Perzenten Wasser, sowie 19 Theile Blausäure zu x Wasser: $2 : 98 = 19 : x$, $x = 931$. Da nun diese 19 Theile wasserfreie Blausäure 931 Theile Wasser zur Zweiperzentigkeit verlangen, aber schon 480 Theile d. h. 3 Drachmen haben, so hat man noch $931 - 480 = 451$ Grane Wasser zur Verdünnung zuzusetzen.

Schlägt man bei der so vorgerichteten Destillation in der Vorlage kein Wasser vor, so erhält man bei kräftiger Eiskühlung (gewöhnlich in einer graduirten Röhre, um das missliche Wägen des flüchtigen, äusserst giftigen Präparats in das weit einfachere Messen zu verwandeln) die wasserfreie Blausäure als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 0,7085 spezifischem Gewichte, betäubendem, im Schlunde eigenthümlich kratzenden Geruche, leicht entzündlich und wie das Cyangas mit violetter, gelb gesäumter Flamme brennend. Ihre Verdunstung ist bei gewöhnlicher Temperatur so stark und sie bindet dabei so viel Wärme, dass sie, wie die flüssige Kohlensäure oder das flüssige Lustgas in den nicht verdunsteten Theilen zu einem Krystallschnee erstarrt; sie siedet bei 26,5° C., mischt sich mit Wasser, Weingeist, Aether und flüchtigen Oehlen und zersetzt sich scheinbar bei völligem Ausschlusse aller äusseren Einflüsse sehr rasch in Paracyan und Ammoniak, bei Wassergenwart aber fault sie zu ameisensaurem Ammoniak. $C_2 N. H, 4 HO = N H_4 O. C_2 H. O_3$. Bei der Zersetzung in die erwähnte braune, kohlenstickstoffhältige Substanz und Ammoniak wirken Alkalien, bei der hydratischen Spaltung in Ameisensäure und Ammoniak: Schwefelsäure und Salzsäure beschleunigend; Chlor bewirkt eine rasche Verwesung der Blausäure unter gleichzeitiger Wasserzerlegung, also wie gewöhnlich nur im feuchten Zustande, es bildet sich dabei Salmiak, Kohlensäure und Kohlenoxydgas:

$C_2 N. H, Cl, 3 HO = NH_4 Cl, CO^2, CO$. Am raschesten aber zerstört Ozon, die (elektrische) Allotropie des Sauerstoffes $=Oz$, die Blausäure. $C_2N. H, 2 Oz, 3 aq = 2 (CO^2), N H_4 O$ liefert das Schema der feuchten Zerstörung, wobei doppeltkohlensaures Ammon entsteht, während bei Ausschluss von Wasser und gros-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0214-2 DFG

sem Ozonüberschusse Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure entstehen: $C_2\ N\ H,\ Oz_{10} = 2\,C\,O^2,\ NO^5.\ HO$. Diese Thatsache würde das Ozon zu dem souveränsten Gegengifte gegen die gefährliche Blausäure qualifiziren, was bei dem gänzlichen Mangel wirksamer Antidote von grosser Wichtigkeit wäre; ja das Ozon ist sogar, was man von wenig Antidoten sagen kann, selber kein Gift, kann ohne bedeutenden Schaden in ziemlicher Konzentration geathmet werden, und ist in Folge seines Aggregatzustandes und seiner Respirabilität so recht geeignet, das flüchtige Blausäuregift bis in die innerste Cirkulation rasch zu verfolgen und zu vernichten. Das physiologische Experiment mit Mäusen, das ich an einem andern Orte bereits detaillirte, hat es wirklich bewiesen, dass von zwei unter gleichen Bedingungen stehenden Mäusen, die durch 10 Secunden (eine bei der Raschheit der Respiration dieser Thiere hinreichende Frist) in einen Cylinder mit blausaurem Gase getaucht wurden, nur jene regelmässig davonkamen, die gleich darauf bis zu ihrer erfolgten Wiederbelebung in einem mit stark ozonisirter Luft gefüllten Cylinder geworfen wurden, während die üblichen Kaltwasserdouchen und die Anwendung des Ammoniaks dem anderen Opfer nichts fruchteten. Hatte man aber von dem Momente gänzlicher Regungslosigkeit an, nur wenige Augenblicke mehr verstreichen lassen, so erwies sich auch das Ozon als nutzlos; und diese blitzschnell tödtende Wirkung der Blausäure ist es eben, die von vornherein jedes Antidot in praktischer Hinsicht verspottet und entwerthet, da es eben um zu wirken, fast gleichzeitig mit dem Gifte gereicht werden müsste. Wer aber eben nicht blitzschnell durch Blausäure umkömmt, erholt sich von selbst in Bälde wieder und erreicht unter jeder Behandlung, wenn sie nur nicht selber aufs Neue das Leben gefährdet, seine Gesundheit. Die Anwendung des Chlorwassers und der Lösungen der unterchlorigsauren Salze als Antidot, wenn auch gewöhnlich unwirksam, ist doch chemischer Seits ebenso gerechtfertigt, wie die Kaltwasserdouche physiologischer Seits; geradezu albern ist die Anwendung des Ammoniaks, da sie im günstigsten Falle zur Blausäurevergiftung noch die Erstickungsgefahr treten lässt. Völlig im Dunkeln ist die Wissenschaft über das Wesen der Blausäurevergiftung. Sieht man auch ab von dem drolligen Erklärungsversuche, der die Blausäure mit dem Eisengehalte des Blutes Berlinerblau bilden lässt, so ist doch im Grunde

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0215-7 DFG

die Ansicht, welche die Blausäure als eine Gegnerin und Vernichterin der vitalen Verwesung des respiratorischen Oxydationsprozesses betrachtet, wohl kaum vernünftiger, weil die kleine tödtliche Menge des Giftes und der bei passender Applikation in weniger als einer Minute erfolgende Tod bei der milden, nicht ätzenden Beschaffenheit des flüchtigen Körpers und bei dem Mangel jeden Nachweises einer chemischen oder anatomischen Zerstörung jeden Inanitions- oder chemischen Entmischungsprozess von vorneherein ausschliesst. Dem Gesagten zufolge ist es mehr als wahrscheinlich, dass die giftige Wirkung der Blausäure im centralen Nervenmarke, dem sie auf den schnellen Bahnen der Cirkulation zueilt (wie sie denn auch sogleich bei der Eröffnung der Schädelhöhle des noch zuckenden Thieres mittelst Geruch und Reagentien in dem Cerebrospinalliquor stets nachgewiesen werden kann) sich entfalte und zu jenen geheimnissvollen Prozessen zähle, die wir in einem Euphemismus unserer Ignoranz molekuläre nennen. Die Raschheit ihrer Wirkung, die bei einiger Grösse der Gabe immer den sogleichen Tod setzt und andererseits bei geringeren nicht tödtenden Gaben ihre äusserst leichte Zersetzlichkeit in ameisensaures und schliesslich in kohlensaures Ammoniak, vereiteln in jeder Hinsicht ihren Nachweis in den Exkreten; in der Leiche ist sie noch am sichersten im Mageninhalt, Blute und Hirnmark zu finden. Man kann annehmen, dass 1 Gran wasserfreier Blausäure auf ein Mal in die Blutmasse gelangend, für jeden Menschen ohne Unterschied des Alters und der Konstitution, ein absolut tödtliches Gift sei. Beim Verdünnen der Blausäure mit Wasser darf nicht die Blausäure im Strahle gegossen werden, weil ihre Vergasung einen unvermeidlichen Verlust nach sich zöge.

Die wässrige Blausäure zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der wasserfreien, sie muss bei ihrer Aufbewahrung namentlich vor Licht und Luft geschützt werden, welchen Bedingungen die unmittelbare Norm der Pharmakopoe entspricht. Dass nicht Fläschen aus Hyalithglas, sondern weisses Glas in schwarzer Papierhülle empfohlen, ist ein ganz trefflicher Umstand, weil er bei der momentanen Lüftung der Hülle die Inspektion des Präparats gestattet, welches im Falle eines braunen Bodensatzes auch sicher Ameisensäure- und ammoniakhältig und folglich zur therapeutischen Applikation unstatthaft wäre. Ein spurenweiser Gehalt von Schwefel- oder Salzsäure macht das Präparat bei mässiger

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0216-3 DFG

Verdünnung allerdings dauerhafter; Weingeist nützt jedoch zu diesem Behufe nicht das mindeste.

Die empfindlichste Reaktion auf Blausäure ist die von der Pharmakopoe geforderte: man versetzt die Flüssigkeit zur Bindung der Blausäure mit Kalilauge und hierauf mit einer Eisenoxyduloxydlösung, die man als Eisenchlorürchlorid am einfachsten durch Auflösen stark verrosteter Eisenabfälle in verdünnter Salzsäure darstellt. Die entstehende schmutzig-dunkelgrüne Fällung von Eisenoxyduloxyd löst sich beim Ansäuern mit Salzsäure im Falle, das keine Blausäure zugegen gewesen wäre, wieder vollständig auf, war aber Blausäure zugegen, so bleibt Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) ungelöst zurück, das in einer gelben Flüssigkeit suspendirt, wohl auch optisch grün erscheinen kann, das sich aber bei längerem Stehen und grösserer Verdünnung als ein tiefblaues Pulver abscheiden muss.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen käsigen Niederschlag, der in Ammoniak wie Chlorsilber löslich, aber zum Unterschiede von demselben auch in kochender, starker Salpetersäure löslich ist, und nach dem Trocknen beim Glühen in einer Röhre, ein mit violetter gelb gesäumter Flamme brennendes Gas liefert, während regulinisches Silber und Paracyansilber zurückbleiben.

Versetzt man eine blausäurehältige Flüssigkeit mit Schwefelammonium oder leitet man in eine mit Tinktura-Kalina versetzte Blausäurelösung Hydrothion bis zur Sättigung, und dampft man beides im Wasserbade vorsichtig zur Trockne ein, so hat sich das Cyanradikal durch Schwefelaufnahme in Rhodan oder Sulfo-Cyan verwandelt, und der wieder aufgelöste Rückstand gibt mit Eisenchlorid die bekannte blutrothe Färbung.

Zur Kontrolle ihrer Reinheit mag Folgendes dienen;

1. Sie muss farblos, wasserhell, kaum sauer reagirend, rückstandslos flüchtig sein.

2. Der durch Chlorbaryum in Folge des Schwefelsäuregehaltes wohl immer entstehende Niederschlag darf wenigstens nicht beträchtlich sein.

3. Beim Digeriren mit Quecksilberoxyd (Mercurius præcipitatus ruber) dürften keine grauen Kügelchen reduzirten Quecksilbers sichtbar werden, was Ameisensäure verriethe, wenigstens darf die Reduktion keine bedeutende sein; aber kleine Beimen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0217-9 DFG

gungen von Ameisen- und Schwefelsäure können nach dem Besagten wohl kaum beanständet werden.

4. Dampft man eine Probe der Säure über feingepulvertem, kohlensauren Baryt zur Trockne ab, so darf das filtrirte, wässrige Dekokt des Rückstandes durch Silberlösung nicht getrübt werden, was einen Gehalt an Salzsäure andeuten würde, auch davon ist ein spurenweiser Gehalt wohl kaum zu beanständen.

5. Die Säure muss beim Vermischen mit Hydrothion und mit Bleizuckerlösung klar bleiben und weder braune Färbung noch Fällung verrathen, d. h. sie darf weder metall- noch schwefelwasserstoffhältig sein.

Die Blausäure ist bisher weder im Thier-, noch im Pflanzenreiche präformirt aufgefunden worden; als Zersetzungsprodukt begleitet sie die Oxydation der Eiweisskörper und aller ihrer Abkömmlinge in der Weissgluth schmelzender Alkalien, wie bei der Destillation mit Salpetersäure oder mit chromsauren Kali und Schwefelsäure. Bei diesem Auftreten ist sie häufig und in überraschender Weise von Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöhl begleitet, mit welchem, und Zucker sie auch die Spaltungsterne des in der Pflanzenwelt und nunmehr auch in unserer Pharmakopoe eingebürgten Amygdalins darstellt, dessen Vorkommen ausser der natürlichen Familie der Amygdaleen (Drupaceen) sich nur an solche Pomaceen und Rosaceen knüpft, denen eine mathematisch bestimmte epagogische Prosenthese der Phyllotaxe, d. h. ein bestimmter Winkel in der Blattstellung zukommt, eine Thatsache, die zur kühnen Hoffnung einer organischen Isormorphie berechtigt. Soviel über das Vorkommen der Blausäure im organischen Reiche; über das Vorkommen der Blausäure in unserer Pharmakopoe aber lässt sich kaum etwas schonenderes sagen als das, dass dieses erst mit unserem Jahrhunderte in den Arzneischatz sich eindrängende und nach abgelaufener Modefrist zum Glücke für alle Kranken bereits wieder obsolete Gift, für die südlichen, namentlich italienischen Provinzen der Monarchie, in welchen sich seine ärztliche Anwendung noch immer zähe behauptet, eine ebenso milde, schonende Konzession sei, wie die baare Valuta dieser glücklichen Provinzen.

Die Mehrzahl der Pharmakopoeen normirt den Prozentengehalt ihrer offizinellen Blausäuren auf 2 Prozent; häufig liegen geradezu irrige Angaben in Bezug auf Perzente und Gewichtsmenge zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0218-5 DFG

Grunde. Bemerkenswerth ist etwa noch die französische Methode, 3 Theile Cyanquecksilber mit 2 Theilen Salzsäure zu zerlegen, oder die schwedische, die Cyankalium durch wässrige Weinsäure zersetzt und die wässrige Blausäure von dem gebildeten Weinstein abgiesst oder endlich die nordamerikanische und englische, die nach Everitt 5 Grane Cyansilber mit 4 Granen Salzsäure von 1,16 spez. Gewicht und 32 Granen Wasser digerirt, und nach geschehener Klärung die verdünnte Blausäure von dem abgeschiedenen Chlorsilber dekanthirt. Sehr reine und konzentrirte Blausäure erhält man auch, wenn man eine konzentrirte Lösung von Cyanquecksilber in eine Frostmischung stellt und gewaschenes Hydrothiongas bis zur Sättigung einleitet und in der Frostmischung die hydrothionhältige, konzentrirte Blausäurelösung über kohlensaures Bleioxyd filtrirt, wobei Schwefelquecksilber und der Hydrothiongehalt als Schwefelblei auf dem Filter bleiben, während die gereinigte, starke Blausäure filtrirt.

Was die Konstitution der Blausäure betrifft, so ist sie die Wasserstoffverbindung eines organischen Radikals, eines zusammengesetzten Halogens des Cyans, C^2N, das als Prototyp einer ganzen Reihe komplexerer, organischer Halogene zu betrachten ist, und die völligste Aehnlichkeit mit Chlor besitzt. Das Cyan, ein bei starkem Drucke und hoher Abkühlung zu einer beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit verdichtbares, mit purpurrother, gelbgesäumter Flamme brennendes, höchst giftiges Gas ist so recht eigentlich das Radikal der Weissgluth. Wo schmelzende Alkalien mit stickstoffhältigen, organischen Körpern, oder gar nur mit Kohle und Luft in der Weissgluth zusammentreffen, da entstehen die Cyanide, die zufolge ihrer Genesis der heftigsten Glühhitze trotzen, bei gewöhnlicher Temperatur aber so schwache, labile Verbindungen darstellen, dass die Kohlensäure der Luft hinreicht, sie zu zersetzen, wesshalb alle einfachen Cyansalze an der Luft nach Blausäure riechen. Sehr bemerkenswerth ist bei diesem Verhalten der Umstand, (der unsere ganze Theorie der Cyanverbindungen verdächtigt und anzweifelt) dass die Doppelcyanide die noch viel komplexere Verbindungen sind, eine weit höhere Stabilität ihres chemischen Schwerpunkts besitzen.

Die Blausäure fault in wässriger Lösung zu ameisensaurem Ammoniak, und eben dieses ameisensaure Ammoniak liefert bei der Glühhitze Blausäure und Wasser, eine Zersetzung, die man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0219-3 DFG

ohne Ende fortführen könnte; zur Erklärung derselben kann man formell die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure, als Formonitril, $C_2 H . N$ betrachten; die Nitrile sind nämlich nichts anderes, als vollständig entwässerte Ammonsalze organischer Säuren, $C_2 . H$ = Formyl = Fo; $Fo O_3 . N H_4 O$ = Ameisensaures Ammoniak minus 4 Atomen Wasser — 4 aq = $F_0 N = C_2 N H$, verwandelt sich in Blausäure. Der Unterschied zwischen Formonitril und Cyanwasserstoff = zwischen $C_2 H . N$ und $C_2 N . H$ liegt also nur in der Deplacirung des Punktes, in der Rangirung des aktiven Theils und Stammkerns der Verbindungen, also in theoretischen Vorstellungen, deren volle Berechtigung die Praxis noch lange nicht anerkannt hat.

XVII.

Acidum nitricum concentratum purum, konzentrirte reine Salpetersäure.

Rp. Rohe Salpetersäure . . . . . vier Pfund
Werden in eine Glasretorte eingefüllt, welche enthält:
Salpetersaures Kali . . . . . eine Unze.

Es wird bei gelinder Wärme in eine gut gekühlte Vorlage so lange destillirt, als etwas übergeht. Die ersten Fraktionen des Destillats werden durch Wechseln der Vorlage so lange beseitigt, als die Silberlösung noch Spuren von Chlor anzeigt. Von dem Moment an wird die nachfolgende Flüssigkeit in der gewechselten Vorlage gesammelt, bis zum spez. Gewichte 1,3 mit destillirtem Wasser verdünnt und in einer mit Glaspfropf verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Sie stellt eine farblose, oder nur sehr schwach, gelbliche, sauer riechende, ätzend schmeckende, ohne Rückstand verdampfende Flüssigkeit dar, enthalte 40 Perzente wasserfreier Salpetersäure, und sei weder mit Schwefelsäure, noch mit Chlor, noch mit Salzen verunreinigt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0220-4 DFG

Diese in Obigem vorgeschriebene Bereitung der reinen Säure ist so klar, dass sie kaum eines Kommentars bedarf. Bei der Speisung der Retorte wird man jede Beschmutzung des Retortenhalses strenge vermeiden müssen, um die spätere Verunreinigung des Destillats, das diesen Hals passiren muss, zu verhüthen. Man erreicht dies am zweckmässigsten mittelst eines langen, weiten Trichterrohrs, das durch einen zweiten, unmittelbar im Retortenhalse steckenden Röhrenmantel umgeben ist, aus welchem es während des Einfüllens von Salpeter und roher Säure hervorragt und in den es, nach Beendigung dieses Geschäftes zurückgezogen und mit ihm zugleich entfernt werden kann. Der Retortenhals wird unmittelbar in den Hals der Vorlage eingeschoben, jeder Kitt, Kork und andere organische Substanzen sind wegen möglicher Verunreinigung der Salpetersäure völlig zu meiden. Die Kühlung der Vorlage wird durch ununterbrochen auffliessendes kaltes Wasser hergestellt. Die Destillation kann auf dem Kohlenfeuer eines Windofens vor sich gehen, nur muss der Boden der Retorte durch ein Drahtnetz, und der Bauch derselben durch einen ringförmigen Thonaufsatz vor kalter Luft geschützt werden; die Anwendung des Liebig'schen Kühlrohrs fordert die bereits einmal besprochenen Abänderungen. Die Destillation selbst kann fast bis zur Trockniss des Retortenrückstandes fortgesetzt werden; denn ist auch die rohe Säure schwefelsäurehältig, so hat man ein Übergehen dieser Letztern nie zu befürchten, da der Salpeterzusatz mit dem etwaigen Schwefelsäuregehalte sich in schwefelsaures Kali und freie Salpetersäure umsetzt. Beobachtet man die früher erwähnten Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung jeder Besudlung des Retortenhalses, und verhüthet man durch sorgfältige Beaufsichtigung der Destillation jedes Ueberspritzen, so hat man einen verunreinigenden Salzgehalt der rektifizirten Säure nie zu befürchten. Der missliche Umstand ist der Chlorgehalt der zur Destillation benützten Rohstoffe; annähernd kann man seine Nachtheile eludiren, wenn man das zur Destillation fertige Gemisch ohne Vorlage mässig erwärmt, wobei in Folge der grossen Stärke der rohen Salpetersäure fast alle enthaltene Salzsäure oxydirt und in freies Chlor oder die Stickoxyd-Chlorungen (Königswasser) verwandelt wird, welche schon bei mässiger Wärme verdampfen. Entfernt man nun noch durch Wechseln der Vorlage das erste Fünftheil des Destillats, so kann man so ziemlich der Chlorfreiheit der nachfol-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0221-0
DFG

genden Säure gewiss sein. Wenigstens nützt diese Methode weit mehr, als die früher übliche von Wackenroder und Wittstein empfohlene und vertheidigte, von Mohr und Wiggers aber mit allem Rechte missrathene Rektifikation über Silbersalpeter, den man entweder der Säure zusetzt, oder in der Säure durch Lösung einer Silbermünze erzeugt; denn eine Säure von so hoher Konzentration, wie es die rohe Salpetersäure ist, entzieht einerseits einen Theil des Chlors in Form von Stickoxydchlorung der Fällung, anderseits vermag sie selbst das Chlorsilber theilweise zu zerlegen, wesshalb auch die sonst so musterhafte preussische Pharmakopoe, die diese Rektifikation mit Silbersalz adoptirt, in diesem Artikel unbegreiflich erscheint.

Aber auch die empfohlene Entchlorung mittelst eines Zusatzes von chromsaurem Kali liefert nicht die von ihr erwartete Garantie eines völlig chlorfreien Destillats. Will man die absolute Gewissheit, dass die rektifizirte Säure chlorfrei sei, erzielen, so bleibt nichts anderes übrig, als in das in der Retorte befindliche Gemenge der beiden Rohsubstanzen Blattgold so lange einzutragen, bis nach etwa eintägiger Digestion, während welcher der Hals der aufrecht stehenden Retorte mit einem Asbestpropf verschlossen bleibt, sich etwas Blattgold metallisch in der Flüssigkeit behauptet. Die nunmehr eingeleitete Destillation hat nicht ganz bis zur Trockniss des Rückstandes fortgeführt zu werden, das solchergestalt gebildete Chlorgold wird nach den von mir hierüber angestellten direkten Versuchen nicht im mindesten von der abdestillirenden Salpetersäure zerlegt. Aus dem Retortenrückstande kann nach der Sättigung mit Soda durch eine siedende Lösung von Kleesalz alles Gold wieder in regulinischem Zustande abgeschieden und gewonnen werden. Mag man sich nun auch welcher immer Methode bedienen, soviel steht fest, dass nur jene Säure, deren wenigstens eine Unze nach Verdünnung mit destillirtem Wasser durch Zusatz von Silberlösung nicht einmal eine opalisirende Trübung mehr verräth, als offizinelles, chlorfreies Präparat in den Arzneischatz zuzulassen sei.

Da das spezifische Gewicht der rohen Säure mindestens 1,35 ist, so muss das rektifizirte Destillat nothwendig mit destillirtem Wasser verdünnt werden, um das normirte spez. Gewicht von 1,3 zu zeigen. Destillirt man fraktionirt, so sieht man, dass die einzelnen Fraktionen, die bei verschiedenen Temperaturen übergehen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0222-6 DFG

auch verschiedene Dichtigkeit besitzen, erst bei 128 Graden bleibt der Siedepunkt stationär, und das spez. Gewicht hat sich auf 1,42 erhöht. Das spezifische Gewicht wird mittelst eines gläsernen Aräometers gemessen. Die dem Commentare beigefügte Tabelle entwickelt die Correlationen zwischen spezifischem Gewicht, Säureprozenten und Wasseratomen in den verschiedenen Salpetersäuren. Mit Bezugnahme auf dieselbe hat man folgende einfache Formel zu berücksichtigen: S sei das spez. Gewicht der konzentrirten Säure, s das spez. Gewicht der Verdünnung, die man wünscht, und ebenso P und p die entsprechenden prozentuellen Gehalte von wasserfreier Säure, Q sei endlich das Gewicht der disponiblen konzentrirten Säure, die verdünnt werden soll: dann ist die zur Verdünnung nöthige Wassermenge $= \left(\frac{PQ}{p} - Q,\right)$ z. B. 6 Pfund Säure vom spez. Gewichte 1,5 (des konzentrirtesten Hydrates,) NO_5 HO, welche 79,7 Perzente wasserfreier Säure enthält, sollen zu einer offizinellen Säure von 1,3 spez. Gewichte verdünnt werden, die 40,4 Säureperzente enthält: $= \frac{79,7.6}{40,4} - 6 = 5$ Pfund 26¾ Lothe Wasser sind zu dieser Verdünnung erforderlich.

Das acidimetrische Verfahren bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure ist ganz dasselbe, wie bei der Essig- und Salzsäure, nur wiegt man bei konzentrirterer Säure 5,4 Grammes ab, um die Prozente an wasserfreier Säure zu erhalten. Sollen die Prozente an erstem Säurehydrat (NO_5 HO) bestimmt werden, so hat man 6,3 Grammes abzuwägen, bei verdünnterer Säure müssten in ersterem Falle 54, in Letzterem 63 Grammes abgewogen werden. Die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten Kubikcentimeter der normirten Natronlösung ergibt für die kleineren Zahlen unmittelbar die Perzente, und für ihr Zehnfaches die Permillen an Säure oder Hydrat.

Salpetersäure in wasserfreiem Zustande, die zuerst Deville 1849 darstellen lehrte, wird erhalten, wenn man trockenes, salpetersaures Silberoxyd mittelst völlig trockenen Chlorgases zerlegt; sie bildet rhombische Säulen, die bei 30° C. schmelzen und bei 50° unter theilweiser Zersetzung sieden; sie bildet mehrere Hydrate, wovon das erste die Formel NO^5 HO, das spez. Gewicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0223-1 DFG

1,52 und fast 86 Perzente Salpetersäure hat und sich durch Konzentration der Salpetersäure über Schwefelsäure erhalten lässt. Das Hydrat NO_5 2HO zeigt das spez. Gewicht 1,48 und einen Perzentengehalt von 75 Säure. Das Hydrat NO_5 4HO hat den konstanten Siedepunkt von 125 Graden, das spez. Gewicht 1,42 und 60 Perzente Säure. Diese beiden Hydrate lassen sich nur durch entsprechende Verdünnung des ersten Hydrats, nicht aber durch Destillation gewinnen. Nur das erste Hydrat ist so hygroskopisch, dass es an feuchter Luft in weissen Nebeln raucht; durch Erhitzung und Wasserentziehung zerfällt es in Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Die konzentrirte Salpetersäure ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von spezifisch saurem Geruche, höchst ätzend saurem Geschmacke, die durch Insolation unter Bildung von Untersalpetersäure und Sauerstoff sich gelb färbt. Sie oxydirt mit Ausnahme von Gold und Platin (Iridium etc) alle Metalle und löst zugleich alle die gebildeten Oxyde mit Ausnahme des Zinn- und Antimonoxyds, die sich als weisse Pulver abscheiden. In dieser Hinsicht ist aber zu bemerken, dass die verdünntere Säure häufig weit sicherer und stärkerer wirkt, als die konzentrirteste, und zwar aus doppelter Ursache, erstens, weil die konzentrirte Säure stark positive Metalle, wie namentlich das Eisen elektrisch negativ polarisirt, so, dass alle Affinität zwischen beiden ein Ende hat, zweitens weil die Unlöslichkeit der anfänglich entstandenen Nitrate mancher Metalle, wie z. B. des Silbers, Kupfers und Bleis in der konzentrirten Säure die Entstehung eines firnissartigen Überzugs dieser Salze über den hiedurch vor jeder weitern Einwirkung der Säure geschützten Metallkern veranlasst. Die meisten Nitrate sind löslich in Wasser, einige derselben sind es nur in saurem Zustande; diese werden als Neutral-Salze durch Wasser in ein saures, gelöst bleibendes und in ein basisches niederfallendes zerlegt, wie z. B. das Quecksilber- und vorzüglich das Wismuthsalz. Alle Nitrate verwandeln sich bei mässigem Glühen unter Abscheidung von 2 Atomen Oxygen in Nitrite oder salpetrigsaure Salze. NO_5 KO $= NO_3$ KO, 2O; bei stärkerem Glühen bleibt endlich das reine (meist höchste) Oxyd des Metalles zurück, während die Salpetersäure völlig in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt, entweicht. Alle Nitrate verpuffen auf glühenden Kohlen, wie die Chlorate und Jodate; diese Verpuffung oder Schmelzung mit Salpeter gehört zu den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0224-7 DFG

kräftigsten Oxydationsprozessen der Chemie; sie hilft aus dem Chromeisenstein das doppelt chromsaure Kali, aus der Eisenfeile die Eisensäure darstellen, und entdeckt in den organischen Körpern den maskirtesten Gehalt an Schwefel, Phosphor oder ähnlichen Elementen, ein Kalisalz der neuentstandenen Schwefel- oder Phosphorsäure zurücklassend. So wurde der durch eine geraume Zeit von den besten Analytikern übersehene Schwefelgehalt des Taurins der Galle nur durch die Salpeterschmelze offenbar. Die Nitrate der wasserzerlegenden Metalle lassen sich durch Auflösung des chemisch reinen Metalls in chemisch reinem Salpetersäurehydrate auffallender Weise nicht chemisch rein darstellen; der elektrolytische Einfluss dieser Metalle spaltet nicht nur gänzlich die Salpetersäure, sondern auch deren Hydratwasser, so dass sich Stickstoff und Wasserstoff in statu nascenti zu Ammoniak vereinigen, welcher das dargestellte Hydrat verunreinigt. ($10\,NO^5, HO; 8\,Zn = 8\,NO^5.\,ZnO, NO^5.\,NH_4O$, 6 aq). Die Metalle werden in der Weise von der Salpetersäure angegriffen, dass neben der Bildung des Metalloxydes Stickoxyd (NO_2) entweicht, welches mit dem Sauerstoff der Luft zusammentreffend, sich sogleich zu salpetriger, NO_3 und Untersalpetersäure, NO_4 oxydirt, daher die rothen Dämpfe bei der Oxydation der Metalle in Salpetersäure, die aber sogleich fehlen, wenn man den Prozess im Vacuum der Luftpumpe, oder in Kohlensäure sich abspielen lässt; nur das einzige Palladium, (das Silber der Platinagruppe) macht davon eine Ausnahme, indem es direkt salpetrige Säure in rothen Dämpfen entbindet, deren Entwicklung natürlich auch im Vacuum, und in sauerstoffloser Atmosphäre erfolgt. ($4NO^5, 3\,Cu = 3NO^5, Cu\,O, NO^2$ oder $4NO^5, 2Fe = NO^5 + Fe_2\,O_3, NO^2$ oder $4NO^5, 6\,Hg = 3NO^5.\,Hg_2\,O, NO_2$ hingegen: $2NO^5, \underline{Pd} = NO^5.\,Pd\,O_2, \underline{NO^3}$). Mit organischen Stoffen zusammengebracht, erleidet die Salpetersäure, unter Oxydation der erstern meist eine derartige Zerlegung, dass Untersalpetersäure NO_4 entsteht, die häufig ein Atom Wasserstoff des zersetzten, organischen Körpers substituirt, wesshalb diese Type auch kurz mit dem Symbol X bezeichnet wird. Eine derartige Umwandlung liefert bei den Kohlenhydraten die sogenannten Fulmine, meist kräftig explodirende rückstandslos verbrennende Körper, deren Bildung namentlich unter dem gleichzeitigen Einflusse der wasserentziehenden Schwefelsäure und der höchst konzentrirten Salpetersäure gelingt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0225-3 DFG

$$\underbrace{Cm\ Hn\ On,}_{\text{Kohlehydrat}}\quad \underbrace{NO^5\ HO,}_{\text{conc. Salpeters.}}\quad \underbrace{SO^3.\ SO^3\ HO}_{\text{Nordhauseröhl.}} = \underbrace{Cm\begin{pmatrix}Hn-1\\NO_4\end{pmatrix}On,}_{\text{Fulmin.}}$$

$$2\ SO^3.\ HO,\ aq = \underbrace{Cm\begin{pmatrix}Hn-1\\X\end{pmatrix}On,}_{\text{Fulmin.}}\ 2SO^3.\ HO,\ aq).$$

Auf diese Weise entsteht die Schiesswolle, der Nitromannit das Nitrosacharin, und auch jenseits der Fulmine aus anderer als kohlehydratischer Wurzel, aus ätherischen Öhlen, Kohlenwasserstoffen und organischen Säuren eine ganze Reihe theoretisch höchst interessanter Nitroverbindungen, die durch Schwefelammon reduzirt, wieder die Bildung künstlicher Alkaloide veranlassen. (Benzidin, Toluidin, etc.) Mit den stickstoffhältigen Substanzen des Thierreichs mit Eiweiss, Wolle, Federn etc. gibt die Salpetersäure stark gelb gefärbte Verbindungen, wohin denn auch die gelben Schorfe auf Haut und Schleimhaut bei den Vergiftungen mit Salpetersäure zählen; sie zerstört das Blau des Indigs, aber in anderer Weise als das Chlor, und seine Bleichverbindungen, wie sie denn überhaupt sehr gerne gepaarte Säure (Pikrinsalpetersäure, Nitranilsäure, Leucinsalpetersäure etc.) hervorruft, deren meist sehr schwer lösliches Kalisalz ein ächtes „Gelb" der Seiden- und Wollenfärberei darstellt, auf glühenden Kohlen verpufft, und intensiv bitter schmeckt. (Welter'sches Bitter).

Die Erkennung der Salpetersäure gelingt am sichersten durch die einzig charakteristische Probe von Duflos. In die Flüssigkeit, in welcher man nach ihr Salpetersäure sucht, wird ein reiner grüner Krystall von Eisenvitriol geworfen, und hierauf ein ziemlicher Überschuss konzentrirter reiner Schwefelsäure nachgegossen. Der Krystall säumt sich mit einem dunkelgranatrothen, bis selbst braunschwarzen Farbenring, der beim Erwärmen völlig schwindet. Ein Gegenversuch mit blosser Schwefelsäure ohne Eisenvitriolkrystall darf keine braune Färbung veranlassen, wodurch alle etwa täuschenden organischen Beimengungen ausgeschlossen sind. Der Prozess dieser Probe ist Folgender: Der Schwefelsäureüberschuss beraubt die etwa früher aus ihrem Salze abgeschiedene Salpetersäure ihres Hydratwassers, ohne das sie unzersetzt nicht länger bestehen kann; ihre Spaltung wird durch die Gegenwart des Eisenoxyduls befördert, das sich des Sauerstoffs der zerlegten Säure bemächtigt und in Oxyd verwandelt. Das entbundene Stickoxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0226-9 DFG

der zerlegten Säure vereinigt sich nun mit einem Antheile unveränderten Eisenvitriols zu jener dunkelbraunen Verbindung, in welcher das Wesen dieser Probe besteht.
(NO^5KO, $7\,SO^3FeO$, $4\,SO^3 = SO^3KO$, $\underbrace{NO^2.SO^3FeO}$, $3\,(Fe_2O_3.\,3\,SO^3)$.

Eine höchst empfindliche, indirekte Probe auf Salpetersäure besteht darin, dass man der zu prüfenden Flüssigkeit etwas Salzsäure (bis zur sauren Reaction) zusetzt, ein Goldblättchen hineinwirft und sie heftig aufkocht. Das Filtrat wird im Wasserbade nahe bis zur Trockne abgeraucht, in etwas Wasser gelöst und mit Zinnchlorür (einer Auflösung von Zinnfeile in Salzsäure) versetzt. Tritt eine blaubraune oder purpurrothe Färbung oder Fällung ein, (Cassius'scher Goldpurpur. $Sn\,O_2$. $Au\,O$.) so war Salpetersäure zugegen; diese Probe participirt an der enormen Empfindlichkeit der Goldprobe; sie ist eine indirekte, denn man reagirt auf Gold, um Salpetersäure nachzuweisen, weil sich ersteres ohne Gegenwart der Letzteren in der blossen Salzsäure nicht gelöst hätte. Es muss aber bei ihr, ebenso wie bei der bekannten Entfärbungsprobe mit Indiglösung (Coerolin- und Purpurinschwefelsäure) mit gutem Grunde die Abwesenheit sonstiger kräftiger Oxydationsmittel, namentlich der Hyperoxyde, Chlorate und Hypochlorite vorausgesetzt werden können. Die von Bence-Jones angegebene indirekte Probe mittelst Jodkaliumkleister, und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ist entweder zu plump oder zu täuschend, um nähere Berücksichtigung zu verdienen.

Zur Reinheitskontrolle der offizinellen Salpetersäure mag Folgendes dienen:

1. Sie darf in starker, wässriger Verdünnung keine Fällung mit Baryt und Silberlösung geben. Die erstere würde einen Schwefelsäuregehalt, die letztere Chlor, Jod oder Brom verrathen. Die durch Chlor erzeugte Trübung würde sich in dem kleinsten Ueberschusse von Ammoniak sogleich und vollständig, die von Jod herrührende gar nicht, und die durch Brom hervorgerufene nur theilweise, äusserst schwierig und langsam lösen. Um Jod speziell in Spuren nachzuweisen, löse man in der konzentrirten Säure Amylum zu einer Sulze auf und stecke in dieselbe ein Stückchen granulirten Zinks oder betupfe dasselbe mit einem Tröpfchen Schwefelammon: Jod kann nämlich in der Salpetersäure wohl nur als Jodsäure, JO_5, zugegen sein, welche durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0227-5 DFG

die genannten Reduktionsmittel zu Jod reduzirt wird, das nunmehr die Stärke bläut.

2. Die offizinelle Säure muss beim Erwärmen ohne Rückstand flüchtig sein. (Ausschluss salziger Verunreinigungen.)

3. Sie soll frei oder doch wenigstens arm sein an Untersalpetersäure, deren Gegenwart bei einigem Alter des Präparats und etwa erfolgter Insolation unvermeidlich ist. Konzentrirtere Säuren enthalten zufolge ihrer leichteren Spaltbarkeit fast immer etwas Untersalpetersäure, die sich durch gelbliche Färbung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Handelt es sich um völlige Abwesenheit derselben zu wissenschaftlichen Zwecken, so ist hier das Ozon- oder Jodkaliumkleisterpapier das passendste und empfindlichste Reagens, da es sich in stark verdünnte Säure getaucht nur dann sogleich bläut, wenn Untersalpetersäure zugegen war, die nach folgendem Prozesse das Jodkalium zerlegt: (NO^4, JK $= NO^3KO$, J).

Das hier behandelte Präparat eignet sich zufolge seiner alles Organische zerstörenden heftigen Giftigkeit nicht zur innern therapeutischen Anwendung, wohl aber zur äussern, als Aetzmittel und zur Desinfection. Die Salpetersäure bildet trockne, pergamentartige, gelbe, spröde Schorfe, die in ihrer Peripherie eine heftige Reaktionsentzündung hervorrufen, zur profusen Suppuration tendiren, und häufig nach ihrer Abstossung ein buchtiges, hartnäckiges Geschwür zurücklassen. Sie wird sich daher vorzüglich nur zur Aetzung schwieliger Horn- und Bindegewebsmassen berechtigt erklären dürfen. Als Desinfektionsmittel der Athmosphäre sind ihre feinen, selbst von kranken Lungen weit leichter, als Chlor vertragenen Nebel, nächst dem Ozone das bei weitem wirksamste Agens, und sie verdienten eine weit grössere Berücksichtigung, da sie alle organischen Effluvien, fixen und flüchtigen Contagien und Miasmen kräftig zerstören und dabei eine so geringe Spannung besitzen, dass das Gefäss, in welchem sie sich aus einer Mischung gleicher Gewichte Kalisalpeters und englischer Schwefelsäure reichlich entwickeln, im Falle ihrer Nichtanwendbarkeit sogleich luftdicht verschlossen und bis auf Weiteres aufbewahrt werden kann. Ueber die anderweitigen Beziehungen wird bei der verdünnten Salpetersäure die Rede sein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0228-0 DFG

XVIII.

Acidum nitricum crudum, rohe Salpetersäure.

Sie werde aus chemischen Fabriken und zwar vom spez. Gewichte 1,35 bezogen. Die fabriksmässige Darstellung dieser Säure geschieht durch Destillation von Kali- oder Natronsalpeter mit englischer Schwefelsäure aus Glasretorten oder Cylindern von Gusseisen, durch deren hintere Scheibenöffnung die Speisung des Cylinders mit Salpeter und mittelst eines gekrümmten Bleitrichters der Einguss der Schwefelsäure erfolgt; ein Stöpsel von gebranntem Thon verschliesst diese Öffnung während der Destillation. Die vordere Scheibe des in seinen beiden Seitenwänden durchbrochenen Cylinders, welche, sowie die hintere, nach der Beschickung mit Lehm verschmiert wird, trägt ein Ansatzrohr zur Ableitung der entwickelten Salpetersäuredämpfe, welche in eine Reihe gekühlter, dreihalsigen Flaschen aus Steingut zur Verdichtung eingeleitet werden. Bei der kostspieligeren Anwendung von Glasretorten, die aber auch ein reineres Präparat liefern, bedient man sich gewöhnlich geräumiger Glasballons als Vorlagen. Obwohl das Gusseisen zufolge seines hohen Kohlenstoffgehaltes, seines molekularen Gefüges und seiner rasch erfolgenden negativen Polarisation von konzentrirter Salpetersäure nur sehr wenig angegriffen wird, was eben seine Anwendung zu Salpetersäure - Destillationsapparaten ermöglicht, so ist doch stets das solchergestalt gewonnene Präparat weit reicher an Untersalpetersäure und überhaupt weit unreiner.

Wird Kalisalpeter zur Destillation benützt, so sind zur vollständigen Zerlegung und zur Abscheidung der Salpetersäure in möglichst unzersetztem Zustande eine dem Salpeter fast gleiche Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure, genau auf 101,2 Salpeter d. i. auf 1 Aequivalent: 98, somit 2 Aequivalente Schwefelsäure erforderlich. Der Prozess hiebei ist folgender: $KONO_5 + 2SO_3 HO = \underbrace{NO_5 HO}, KO SO_3 . HO SO_3$. Es bildet sich also Salpetersäurehydrat, das überdestillirt, während saures schwefelsaures Kali im Rückstand bleibt. Würde man also blos 49 Gewichtstheile, d. i. 1 Aequivalent Schwefelsäure anwenden, so würde die halbe Salpetersäuremenge als unzersetztes Hydrat bei der Destillationshitze übergehen, während eine ihr entsprechende Menge von saurem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0229-9 DFG

schwefelsauren Kali mit der Hälfte des Salpeters in der Retorte zurückbliebe. Erst bei der Glühhitze würde sich dieses Gemenge in freie Salpetersäure und neutrales schwefelsaures Kali umsetzen. Diese hohe Temperatur verträgt aber die abgeschiedene Salpetersäure nicht, sie zerfällt ohne Weiteres in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche sich der früher übergangenen Salpetersäure beimengt, und mit ihr in der Vorlage absorbirt und verdichtet jene rothe rauchende Flüssigkeit darstellt, welche in der frühern Pharmakopoe als „Acidum nitrico-nitrosum fumans," ($NO^5, HO. NO_4$.) offizinell war.

Bedient man sich des Natronsalpeters, so reicht man mit gleichen Aequivalenten aus: auf 85, 2 Theile oder 1 Aequivalent, kürzer 5 Gewichtstheile Natronsalpeter genügen 49 Theile oder 1 Aequivalent, kürzer 3 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und dies zwar desshalb, weil das gleicher Weise Anfangs sich bildende Bisulfat des Natrons bei weit minderer Temperatur die andere Salpeterhälfte zerlegt, wobei weit weniger Untersalpetersäure gebildet wird. Dieser grosse ökonomische Vortheil wird aber bedeutend durch den Umstand beschränkt, dass der Chili- oder Natronsalpeter des Handels viel Chlorverbindungen, organische und erdige Beimengungen (aus den Guanolagern, durch deren Verwesung er hervorging) und wahrscheinlich von eingedrungenem Meereswasser an den Küsten Chilis und Perus auch Spuren von Jod- und Bromverbindungen enthält. Seiner vorläufigen Raffinirung steht sein geringeres Krystallisationsvermögen im Wege. Dies alles veranlasst ein weit unreineres Destillat, dessen erste Fraction ohne Weiteres als chlorhältig verloren gegeben werden muss. Das leidige Aufschäumen und die durch die organischen Verunreinigungen bedingte Untersalpetersäurebildung thun ein Uebriges, um diese Methode an Werth zu verringern; nichts desto weniger hat die Technik der Neuzeit alle diese Schwierigkeiten derart überwunden, dass fast alle Salpetersäure des Handels aus diesem Salze stammt, was auf den Preis dieser täglich mehr verlangten Handelswaare sehr günstig einwirkt, denn 60 Perzente sind beim Einkaufspreise des Chilisalpeters gegen das Kalisalz erspart, 5 Theile desselben äquivaliren 6 Theilen Kalisalpeter und begehren nur die halbe Menge Schwefelsäure als zur Zersetzung erforderlich. Namentlich, wenn man auf 5 Gewichtstheile Natronsalpeter 3 Gewichtstheile Schwefelsäure und 2 Gewichtstheile Wasser anwendet, erleichtert man durch die Verflüssigung des Gemisches im hohen Grade die Operation, die zwar nicht Salpeter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0230-0 DFG

säurehydrat, aber ein hinreichend starkes, technisch ganz preiswürdiges Destillat von 1,4 spezifischem Gewichte liefert, das im Handel den Namen des doppelten Scheidewassers führt, das seinen Namen von seiner metallurgischen Verwendung zur Scheidung in die Quart, Trennung des Goldes aus seiner weissen silberhältigen Legirung entlehnte, so wie das Königswasser seine Benennung von seiner Fähigkeit das Gold, den König der Metalle, aufzulösen entnahm.

Während der Kalisalpeter 62 Perzente Salpetersäurehydrat nach theoretischer Forderung liefern soll, würde der Natronsalpeter fast 74 Perzente an Ausbeute ergeben. Die praktische Ausbeute bleibt aber hinter diesem stöchiometrischen Postulat immer zurück, und zwar im letztern Falle weit mehr, als im ersteren.

Die Darstellung dieser Säure im Kleinen, die in keiner Beziehung übrigens mit der Fabrikserzeugung concurriren kann, würde sich ganz an dieselben Normen binden. Im Handel kommen vier hierher einschlägige Produkte vor: 1. Die konzentrirte rohe Salpetersäure, das Salpetersäurehydrat, NO_5 HO. 2. Die rothe rauchende Salpetersäure, unter Schwefelsäureersparniss bei hoher Temperatur destillirt, namentlich zur Erzeugung der Schiesswolle und ähnlicher Fulmine passend (Collodium) NO_5. HO. NO_4. 3. Das doppelte Scheidewasser vom spezifischen Gewichte 1,4 mit 40 Perzenten Wasser, endlich 4. Das einfache Scheidewasser, aqua fortis mit 60 bis 70 Perzenten Wasser und dem spezifischen Gewichte 1,25. Sie alle sind mehr weniger mit Chlor, Untersalpetersäure, Jod- und Bromspuren, Schwefelsäure, mit übergerissenen Kali- und Natronsalzen, einem von den gusseisernen Destillirapparaten stammenden Eisenoxydgehalte verunreinigt, und häufig zur trügerischen Erhöhung ihres spezifischen Gewichts mit Duplicat- oder Glaubersalz verfälscht, welche sämmtliche Beimengungen bereits in frühern Abschnitten erkennen und ausmitteln gelehrt wurde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0231-6
DFG

XIX.

Acidum nitricum dilutum purum, reine verdünnte Salpetersäure, Aqua fortis Scheidewasser.

Rp. Reine konzentrirte Salpetersäure ein Pfund.
Werde vermischt mit:
Destillirtem Wasser . . . . . einem Pfunde.
Sie stelle eine wasserklare farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,14 dar und enthalte 20 Perzente wasserfreier Säure.

Auch von dieser Verdünnung gelten alle bei der verdünnten Salzsäure geäusserten Bedenken. Das verdünnte Präparat sei entweder billiger darzustellen oder reiner oder völlig ungefährlich, so, dass eine innerhalb des Bereiches der Möglichkeit fallende Irrung in Dosirung oder Dispensation ohne Benachtheiligung und Gefährdung des Lebens der betroffenen Theile ablaufe. Die hier normirten Verdünnungen besitzen, da sie aus den reinen, kostspielig erzeugten konzentrirten Stoffen dargestellte, und durch ihre Stärke und ätzende Beschaffenheit immer noch höchst gefährliche Präparate sind, keines dieser Merkmale und somit auch überhaupt keine Berechtigung im Arzneischatze. Das diessjährige Präparat ist zwar um 4 Perzent schwächer, als das der vorigen Pharmakopoe, schwächer, als das der meisten übrigen Pharmakopoen, aber noch lange nicht schwach genug für die sorglose therapeutische Applikation. Die Hamburger, englische und amerikanische Pharmakopoe kommen dem gewünschten höheren Verdünnungsgrade weit näher, da sie 1,07, 1,08, 1,09 als spezifisches Gewicht ihrer Präparate normiren.

In einem Rezepte, unter dessen Ingredienzien Salpetersäure auftritt, müssen namentlich alle durch sie zerlegbaren organisch sauren und mineralischen Salze, alle ätherischen Oele, und alle weingeistigen Mischungen ausgelassen werden.

In kleiner Dosis und in einer Verdünnung gereicht, in welcher sie nicht unmittelbar verschorft, übt die Salpetersäure local (Mund-, Oesophagus- und Magenschleimhaut) nichts destoweniger ganz kräftig ihre coagulirende Wirkung auf Blut- und Eiweissstoffe, ihre schrumpfende Kraft auf Membranen und ihre desinficirende und destructive Fähigkeit auf parasitische Kryptogamen und Infusorien

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0232-1 DFG

aus; ihre Resorption ins Blut geschieht in Form eines Alkalisalzes, als Salpeter wird sie im Harne entleert, leicht daran erkennbar, dass solche Harne beim Vermischen mit konzentrirter Schwefelsäure nur momentan die übliche braune Farbenreaktion produziren, die sich rasch unter Entwicklung von chlorigen und salpetrigen Dämpfen bleicht. Ob die durch sie somit gesetzte Alkaliverarmung und der durch sie veranlasste Salpetergehalt des Blutes auf Menge und Gerinnungsfähigkeit des Fibrins in Phlogosen von günstigem therapeutischen Einflusse sei, ist theoretisch zwar sehr möglich, praktisch aber noch immer nicht strenge bewiesen. Die Anwendung der Salpetersäure bei Albuminurie, namentlich der Bright'schen Krankheit unter der Voraussetzung eingeführt, das Eiweiss des Harnes in der Niere zu coaguliren, ist eine jener zahlreichen, monströsen, therapeutischen Albernheiten, deren Veranlassung sie besser richtet, als ihr Erfolg, denn einerseits kommt die Salpetersäure frei nicht in die Niere und Salpeter coagulirt kein Eiweiss, andererseits ist diese Negation eben das blinde Glück dieser abenteuerlichen Therapie, denn die wirklich erfolgende Coagulation des Eiweisses in der Niere wäre destructiver, als die blühendste Bright'sche Entartung.

XX.

Acidum phosphoricum glaciale, glasige Phosphorsäure.

Als Erzeugniss chemischer Fabriken sei sie durchsichtig, in Wasser völlig löslich, frei von Schwefelsäure, und enthalte höchstens Spuren von Kalk und Bittererde.

Die fabriksmässige Darstellung der Phosphorsäure bedient sich der kalcinirten Knochen, die häufig durch Verbrennen des todtgebrauchten Spodiums der Raffinerien an der Luft als sogenannte Beinasche erhalten werden, und die aus phosphorsaurem Kalk mit kleinen Mengen phosporsaurer Bittererde, kohlensauren Kalks und Fluorkalziums bestehen; diese Beinasche wird mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Wasser angerührt, und mit dem ihr gleichen Gewichte Schwefelsäure etwa einen Tag lang digerirt;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0233-7 DFG

hiebei entsteht Gyps, etwas Bittersalz, während Kohlensäure und Flusssäure entweichen, und saurer phosphorsaurer Kalk in Lösung tritt. Nunmehr wird abermals mit etwa 5 Theilen Wasser verdünnt gekocht und colirt; der scharf ausgepresste Rückstand kann bis zu seiner völligen Erschöpfung mehrmals der gleichen Procedur unterworfen werden. Die gesammelten sauren Extrakte und Colaturen werden in kupfernen Schaalen zur Syrupdicke verdampft und nun erst wieder mit kleinen Mengen von Schwefelsäure so lange versetzt, als noch durch den zurückgehaltenen Antheil von Kalk Gyps sich abscheidet. Hat man durch dieses je nach Umständen zu wiederholende Verfahren allen überhaupt abscheidbaren Gyps entfernt, so wird die von dem Gyps abgepresste Flüssigkeit in Platinschaalen bei Dunkelrothglühhitze so lange abgeraucht, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Die Entfernung des Gypses kann auch auf einem andern Wege erreicht werden, indem man nämlich statt des wiederholten Abdampfens mit Schwefelsäure der ersten zur Syrupdicke abgerauchten Flüssigkeit unmittelbar Weingeist von 0,83 spezifischem Gewichte und dem zwei- bis dreifachen Volumen zusetzt, wodurch aller Kalk sogleich als Gyps gefällt wird, vorausgesetzt, dass die Schwefelsäuremenge genügt, wovon man sich direkt durch Schwefelsäurezusatz überzeugen kann. Bei längerer Digestion der weingeistigen Lösung scheidet sich auch die Bittererde ab; nunmehr wird der grösste Theil des Weingeistes in einer Vorlage abdestillirt, (wobei er sich wohl theilweise ätherificirt). Der Rückstand wird mit konzentrirter Salpetersäure in kleiner Menge versetzt, um beim nunmehrigen Abdampfen und Glühen die bei diesem Verfahren entstandenen Äthersäuren oder Äthyloxydpaarungen der Phosphor- und Schwefelsäure leichter und vollständig zu verbrennen, welche sonst sich in kohlige Produkte zersetzen und ein dunkelgefärbtes, unreines Präparat liefern würden. Durch eine Mittheilung des pharmazeutischen Centralblattes 1851 pag. 367 von Roder veranlasst, stellte ich mehrere Male im Kleinen mit der grössten Vorsicht Phosphorsäure derart dar, dass ich 3,5 Theile von Beinasche mit 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser digerirte, die saure Colatur durch eine mit Essigsäure stark angesäuerte Bleizuckerlösung (25perzentige Ansäuerung) vollständig ausfällte und das gefallene, dekanthirte, gut ausgewaschene und getrocknete phosphorsaure Bleioxyd mit 27 Perzent konzentrirter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0234-3 DFG

englischer Schwefelsäure zerlegte. Die solchergestalt erhaltene Phosphorsäure war allerdings völlig frei von Kalk, Bittererde und Schwefelsäure, ihren gewöhnlichen Verunreinigungen; ich fand sie aber dafür konstant und unvermeidlich bleihältig, ein Umstand, der dieses Verfahren für pharmazeutische Zwecke kaum empfehlen dürfte, wenn auch der Bleigehalt selten über 2 Permillen steigt.

Ein geringer Gehalt an Kalk und Bittererde ist somit in dem Präparate unvermeidlich, und auch wahrhaftig aus therapeutischen Gründen nicht zu beanständen. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 Perzente der angewandten Beinasche.

Die glasige Phosphorsäure oder die Metaphosphorsäure A Phosphorsäure, a PO_5, PO_5. HO stellt eine wasserhelle, glasartige, farblose Masse dar, in Dunkelrothgluth schmelzend, hiebei dicke, weisse, nicht ätzende Nebel entwickelnd, von höchst saurer Reaktion, vom spezifischen Gewichte 2, und hoher Hygroskopicität, die sie jedoch durch die Verunreinigung von Kalk und Magnesia, die aus den Knochen oder mit Thon und Kieselerde, die aus den Gefässen stammen, in bedeutendem Grade einbüsst. Sie coagulirt Eiweiss, verkohlt jedoch organische Substanzen nicht, und fällt die Silbersalze weiss: ihre Salze, vorzüglich das näher untersuchte Natronsalz scheinen trimorph auftreten zu können, je nach der Temperatur, die bei ihrer Darstellung herschte; so kennen wir ein glasiges, metaphosphorsaures Natron, das an der Luft zerfliesst, fade schmeckt, sauer reagirt, unkrystallisirbar ist, und die Lösungen der alkalischen Erden und Schwermetalle in harzartigen tropfigen Massen füllt; die krystallisirbare Allotropie dieses Salzes reagirt neutral, schmeckt salpeterartig, und fällt aus den Lösungen der Erden und schweren Metalle nur das essigsaure Bleioxyd. Die dritte amorphe, aber auch nicht glasige Modifikation des Salzes ist im Wasser unlöslich und nur in Säuren löslich. Versetzt man die Lösung irgend eines Metaphosphates mit Essigsäure, so erhält sie durch die freiwerdende Metaphosphorsäure die charakteristische Eigenschaft, Eiweiss zu koaguliren. Die Lösungen der Metaphosphate, als auch der freien Metaphosphorsäure gehen beim Digeriren, schneller noch beim Kochen mit Wasser in die gewöhnliche dreibasische oder C Phosphorsäure über, die Eiweiss nicht mehr koagulirt und Silbersalz gelb fällt. Diese gewöhnliche Phosphorsäure ist das folgende offizinelle Präparat, PO_5 3HO. Zwischen diesen beiden Phosphorsäuren liegt noch eine dritte mitten inne, die Pyro- oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0235-9 DFG

Paraphosphorsäure, B Phosphorsäure, welche 2 Äquivalente Wasser im freien Zustande besitzt, und 2 Äquivalente Basen sättigt, $PO_5 2HO$. Man erhält sie gewöhnlich als zähflüssigen Syrup von stark saurer Reaktion; ihre Salze gehen ebenfalls beim Erwärmen rasch in die gewöhnlichen dreibasischen Phosphate über; sie charakterisirt sich namentlich dadurch, dass sie Eiweis nicht coagulirt, die Silbersalze aber weiss fällt, in verdünnten Lösungen salmiakalischer Bittererdesalze keine Fällung hervorruft und überhaupt eine Vorliebe besitzt, lösliche Doppelsalze zu bilden.

Die glasige Phosphorsäure als Handelswaare ist nie rein, sie enthält immer Schwefelsäure, Kalk und Bittererde, nicht selten auch Arsen- Eisen- Blei- Thon- und Kieselerde, wovon das erstere aus der Schwefelsäure, die letzteren vier aus den Gefässen stammen. Behufs des Nachweises dieser Verunreinigungen hat man folgendermassen zu verfahren: Man kocht zunächst eine wässerige Lösung der Säure, um die Metaphosphorsäure in gewöhnliche überzuführen, und die vielen durch die erstere gedrohten analytischen Täuschungen zu vermeiden. Hierauf sättigt man die erkaltete Lösung mit Hydrothion. Eine gelb- braun- oder schwarzgefärbte Fällung, respektive Trübung, würde einen Metallgehalt bedeuten, und zwar bei gelber Färbung Arsen, das übrigens im Marsh'schen Apparate konstatirt werden müsste, und bei brauner Fällung Blei. Versetzt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte und nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Schwefelammonium, so würde eine schwärzlich-grüne Fällung das Eisen verrathen, versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit Salmiak und mit einem Ammoniaküberschusse, so bedeutet eine weissliche, in mikroskopischen Krystallbüscheln entstehende Fällung den Magnesiagehalt. Neutralisirt man eine andere Portion der Säure mit Ammoniak, und säuert hierauf mit Essigsäure an, so bedeutet eine durch Kleesalz oder Oxalsäure entstehende Trübung, resp. Fällung, den Kalk; richtiger sollte eigentlich erst das Filtrat nach dieser Fällung des Kalks, zur Ermittlung der Magnesia benützt werden. Kiesel- und Thonerde, die überhaupt die Zerfliesslichkeit und Löslichkeit der Säure sehr beeinträchtigen, scheiden sich bei dem Auflösen derselben im Wasser, besonders bei Anwendung eines Ammoniaküberschusses, als gallertige Flocken nach kürzerer oder längerer Zeit ab. Die Schwefelsäure endlich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0236-4 DFG

wird auf bekannte Weise durch Chlorbaryum und nachfolgende Ansäuerung mit Salzsäure verrathen.

XXI.

Acidum phosphoricum purum reine Phosphorsäure.

Rp. Glasige Phosphorsäure . . . Zwei Unzen.
Destillirtes Wasser . . . . Zwölf Unzen.

Die solchergestalt bereitete Lösung werde mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und mehrere Tage bis zur völligen Abscheidung des Schwefelarsens an einem warmen Orte stehen gelassen; die dekanthirte Flüssigkeit wird bis zur völligen Verjagung des Hydrothions erwärmt und das Filtrat bis zum spez. Gewichte 1,13 verdünnt. So dargestellt sei sie eine wasserhelle, farb- und geruchlose, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, die 15 Perzente wasserfreier Säure enthalte, Eiweisslösung nicht fälle, und mit Ammoniak neutralisirt, die Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelb niederschlage. Sie soll keine Schwefelsäure, keine salpetrige, phosphorige und arsenige Säure und nur spurenweise Kalk und Bittererde enthalten.

Die Billigkeit des Rohproduktes und die Leichtigkeit seiner Reinigung von allen therapeuthisch gefährlichen Verunreinigungen machen diese Methode in ökonomischer und sonstiger Beziehung weit empfehlenswerther, als die Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor im Kleinen. Durch die Lösung im Wasser und die tagelange Digestion in der Wärme, noch mehr aber bei dem schliesslichen Aufkochen wird die Metaphosphorsäure in die gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt, die eben das ärztlich verlangte Präparat darstellt. Um der Abscheidung des Arsens völlig gewiss zu sein, ist es räthlich, einen langsam gleichförmigen Strom von Schwefelwasserstoffgas etwa 24 Stunden lang durch die Flüssigkeit streichen zu lassen. Je kleiner die Menge des Arsens, um so schwieriger und später erfolgt seine Abscheidung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0237-0 DFG

Eine dreitägige Digestion der gesättigten, stark nach Hydrothion riechenden Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen, ist jedenfalls anzurathen. Die von den abgeschiedenen gelben Flocken des Arsens dekanthirte hydrothionöse Flüssigkeit muss zur Entfernung des Hydrothions ziemlich anhaltend gekocht werden, bis endlich ein über die kochende Flüssigkeit gehaltenes, in Bleioxydkalilösung getauchtes Papier sich nicht mehr im mindesten bräunt. Die nunmehr von ausgeschiedenem Schwefel getrübte Lösung muss durch drei ineinander gesteckte, doppelte analytische Filter von ungeleimtem reinen Papiere filtrirt werden, damit die äusserst feine Suspension des Schwefels zurückgehalten, und ein klares Filtrat erzielt werde.

Eine Unze glasiger Phosphorsäure erfordert, um 15perzentige gewöhnliche Phosphorsäure zu werden, 10 Unzen Wasser. Das spez. Gewicht 1,1 entspricht: 10 Perzenten wasserfreier Säure, 1,23: 20 Perzente, 1,39: 30 Perzenten, 1,6: 40 Perzenten, und 1,85 spez. Gewicht: 50 Perzenten an wasserfreier Säure. Die areometrische Prüfung des Filtrates wird leicht den nöthigen Wasserzusatz ausmitteln helfen. Die Konzentration der Phosphorsäure, wie die jetzige Pharmakopoe sie vorschreibt, stimmt mit der preussischen und sächsischen völlig überein, sie ist stärker, als die der vorigen, als die Londoner, Badische und Dänische, und schwächer als die Schwedische, Französische und Russische.

Was die Darstellung der Phosphorsäure aus Phosphor betrifft, eine in den meisten Pharmakopoen angeordnete, so kann die Oxydation des Phosphors entweder durch Salpetersäure oder durch allmählige Verwesung an der Luft, oder durch wahre Verbrennung in derselben geleistet werden. Das Behandeln des Phosphors mit höchst konzentrirter Salpetersäure ist weniger vortheilhaft und gefährlicher, als die Anwendung einer Salpetersäure von 1,2 spez. Gewichts, die in einer geräumigen Retorte über der ganzen Masse des zu oxydirenden Phosphors unter der Kochhitze mässig erwärmt wird.

Die Retorte sei tubulirt, damit man die in der gekühlten Vorlage sich ansammelnde Menge von phosphoriger und Salpetersäure immer wieder zurückgiessen könne; erst gegen das Ende, wenn fast aller Phosphor schon gelöst ist, verstärkt man rasch das Feuer, um sämmtliche Salpetersäure überzudestilliren. Das 13fache Ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0238-6 DFG

wicht einer Salpetersäure von 1,2 vollbringt die völlige Oxydation des Phosphors.

Ein freies Kohlenfeuer ist in diesem Falle einem Sandbade vorzuziehen, da eine raschere Regulirung der Hitze dadurch ermöglicht wird, die um so mehr hier Beachtung verdient, wo jedes stürmische Sieden, das an der Luft entzündlichen Phosphor in Retortenhals und Vorlage hinüberreist, als höchst gefährlich strenge vermieden werden muss. Der Retortenrückstand muss unter Zutröpfeln von höchst konzentrirter Salpetersäure abgedampft werden, damit die entstandene phosphorige Säure zu Phosphorsäure vollständig oxydirt werde, was sich immer durch eine reichlich aufbrausende Entwicklung rother Dämpfe manifestirt. Schliesslich muss zur Verjagung der Salpetersäure, namentlich zur Zerlegung der entstandenen Verbindung von Phosphorsäure und Untersalpetersäure der Rückstand in einer Platinschaale abgeraucht werden. Nunmehr folgt die Reinigung von Arsen; es ist allerdings wahr, dass phosphorige Säure in Ermanglung einer andern Bezugsquelle den zur Phosphorsäurebildung nöthigen Sauerstoff den Oxyden des Arsens so völlig entreisse, dass dieses Metalloid in elementärem, sogenannt regulinischen Zustande herausfällt, und somit bei einer so eingerichteten Operation, dass die Salpetersäure in ziemlicher Verdünnung und ungenügender Menge angewandt würde, aus der mit Wasser verdünnten Säure durch Filtration entfernt werden könnte. Allein diese prekäre und unvollständige Oxydation, die eine Conditio sine qua non dieser Arsenabscheidung ist, bringt entweder phosphorige Säure in das Präparat, die kaum minder giftig, als Arsen ist, oder es fehlt überhaupt jede Garantie der Arsenfreiheit; in therapeutischer Hinsicht ist somit diese so bequem scheinende Methode unstatthaft. Es bleibt somit nichts anderes übrig, als den geraden früher erwähnten Weg der Reinigung von Arsen auch hier wieder zu betreten. Bei der Verwesung des Phosphors an der Luft, die gewöhnlich in einem mit einer Glasglocke überdeckten Gefässe vor sich geht, in dessen Trichteraufsatze sich Phosphorstangen angelehnt befinden, bildet sich phosphorige Säure, PO_3, die in Form eines weissen Nebels, in das untergestellte Gefäss hinabsinkt, und von dem daselbst vorgeschlagenen Wasser verschluckt wird. Nach mehreren Monaten erhält man so eine stark saure, öhlige Flüssigkeit, die aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure besteht, das Oleum Phosphori per-deliquium oder das acidum phosphaticum der Alten, ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0239-4 DFG

höchst giftiges und wirksames, nunmehr völlig obsoletes Präparat darstellt, das nach den modernen Anforderungen durch Kochen mittelst Salpetersäure vollauf zu Phosphorsäure oxydirt und auf bekannte Weise gereinigt werden muss. Räthlich scheint es, die Phosphorstangen in radialer Folge nicht nackt an die Trichterwand zu lehnen, sondern jede für sich in eine beiderseits offene, nach unten verschmälerte Glasröhre, wie in einen Sicherheitsmantel zu stecken, um eine sonst leicht eintretende derartige Steigerung der Wärme zu verhüthen, dass der Phosphor sich entflamme.

Die rasche Verbrennung des entflammten Phosphors in der Luft lässt sich am besten in einem geräumigen Glaskolben vornehmen, durch dessen weiten Hals man einen Porzellan-Tiegel bis in die Mitte des Bodens hinabgelassen hat, der als schlechter Wärmeleiter bestimmt ist, das eigentliche Phosphor-Brandschälchen zu tragen, um ein Springen der Flasche zu verhüthen.

In den weiten Hals dieses Kolbens ist ein dreifach durchbohrter Kork dicht eingepasst. Das linke Bohrloch trägt luftdicht eingefügt den kurzen gleich unterhalb des Korkes endigenden Vertikalschenkel eines rechtwinkligen Gasleitungsrohrs, dessen horizontaler Arm mittelst Kautchouk mit einem Blasebalge oder, falls die Umstände es gestatten, mit einem Sauerstoffgasometer communicirt. Das mittlere Bohrloch, viel weiter als beide Seitenlöcher, trägt eine mit einem Kork verschliessbare, tief in den Kolbenbauch hineinragende und central über dem Phosphorbrandschälchen endigende Röhre weiten Kalibers. Das rechte Bohrloch trägt den kurzen gleich unter dem Korke endigenden Vertikalschenkel eines doppelt rechtwinklig gebogenen Leitungsrohrs, dessen längerer äusserer Vertikalschenkel in dem Sperrwasser eines Cylinderglases untergetaucht endigt.

Man lüftet nun den Kork der mittleren weitern Beschickungsröhre und lässt durch sie, wie durch einen Schlott, ein Stückchen, durch Berühren mit einem heissen Glasstabe entflammten Phosphors, auf das Brandschälchen im Kolben hinabgleiten, und schliesst den Schlott unmittelbar darnach mit dem gut passenden Korke zu. Sobald der brennende Phosphor die Luft des mit dickem schweren weissen Rauche erfüllten Kolbens so ziemlich ihres Sauerstoffs beraubt hat, bläst man mit dem Blasebalge neue Luft ein, oder lässt Sauerstoff aus dem Gasometer zutreten. Die sauerstoffarme phosphorsäurehältige Luft des Kolbens, die durch die nachrückende

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0240-5
DFG

frische verdrängt wird, hat keinen andern Ausweg, als die doppelt rechtwinklige Leitungsröhre; sie muss daher durch das Sperrwasser im Cylinder streichen, an das sie ihre ganze Phosphorsäure abgibt. Mit dem Nachwerfen von Phosphor und dem Einblasen von Luft fährt man so lange fort, als die beabsichtigte Ausbeute es erheischt. Der Phosphor verbrennt auf diese Weise zur anhydrischen Phosphorsäure, PO_5, welche einen weissen, krystallinischen, an der Luft zerfliesslichen, in der Weissgluth feuerbeständigen Schnee darstellt, der auf Wasser geworfen das Zischen in Wasser getauchten glühenden Metalls nachahmt und auf der Zunge einen heftig brennenden Schmerz verursacht. Diese Säure bildet drei Hydrate von verschiedener Saturation: 1. Die glasige Phosphorsäure, Metaphosphorsäure, A Phosphorsäure, einbasische Phosphorsäure, PO_5 HO oder PO_5 RO, (wobei R ein basisches Radikal oder Element bezeichnet). 2. Die Pyro-, Para-, zweibasische oder B Phosphorsäure, PO_5. $2HO$. Ihr Neutralsatz hat die Formel PO_5. $2RO$, ihr saures Salz die Formel PO_5. RO HO. 3. Die gewöhnliche dreibasische oder C Phosphorsäure, PO_5 $3HO$. Ihr Neutralsatz hat die Formel PO_5 $3RO$, das so gut, wie die Salze von der Formel PO_5. $2RO$. HO alkalisch reagirt; ihre Salze von der Formel PO_5. RO, $2HO$ reagiren sauer. — Neben dieser anhydrischen Phosphorsäure entsteht aber bei der flammenden Verbrennung des Phosphors im Sauerstoff immer stets ein kleiner Antheil phosphoriger Säure, während als rother Beleg des Brandschälchens noch etwas Phosphoroxyd zurückbleibt; eine schliessliche Oxydation mit Salpetersäure und die weitere Reinigung von Arsen, das ein häufiger Bestandtheil des käuflichen Stangenphosphors ist, stellt sich daher als eben so unerlässlich heraus, und geschieht auf dieselbe Weise, wie bei allen vorhergehenden Methoden.

Die gewöhnliche Phosphorsäure, das acidum phosphoricum purum der Pharmakopoe bildet im konzentrirtesten Zustande wasserhelle, sprödharte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, hygroskopische Säulenkrystalle, deren Lösungen Eiweiss nicht coaguliren, organische Substanzen nicht verkohlen und nicht ätzend wirken. Zu einem Salze neutralisirt, mittelst Ammoniak, Kali oder Natron, erzeugt sie mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen hell-eigelben äusserst lichtempfindlichen, rasch nachdunkelnden Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyde, der sich in dem kleinsten Ueberschusse von Ammoniak und Salpetersäure löst und dess-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0241-1 DFG

halb die vollständige Neutralisation der Versuchsprobe zu seinem Gelingen voraussetzt. In der Schmelzhitze des Bleis verwandelt sich die gewöhnliche Phosphorsäure in Pyrophorsäure, die bei längerem Glühen endlich Meta-Phosphorsäure zurücklässt.

Die Phosphorsäure spielt eine höchst wichtige biochemische Rolle für das Pflanzenreich, namentlich in den Saamen(vorzüglich der Gramineen) wesshalb durch jede Getreideernte der Kulturboden an Phosphorsäure verarmt, die bei verlangter gleichbleibender Tragfähigkeit des Ackers durch rationelle Düngung wieder ersetzt werden soll, wozu man namentlich in neuester Zeit neben den längst üblichen phorphorsäurereichen Thierexcreten, mit Salzsäure macerirte todte Fische für alle Küstenländer als künstliche Düngung empfahl. Im Thierreiche bildet sie nicht nur mit Glutin das Gerüste aller Wirbelthiere (in den Avertebraten, namentlich den Conchilien durch kohlensauren Kalk ersetzt), sondern überhaupt, an Kalk und Magnesia gebunden, (PO_5. 3CaO, PO_5. 2MgO. HO) das Skelettsalz aller Zellen und ihrer histogenetischen Entwicklungsphasen, wovon die verhornende Zelle der Keratingewebe und die alkalireiche Knorpelzelle die einzigen Ausnamen bilden dürften. An Alkalien gebunden stellt sie Salze dar, die durch die einfache Substitution eines entrissenen Basenatomes durch Wasser, die alkalische Reaktion in eine saure verändern, als Exspirationstype des Blutes die Kohlensäure bis zu ihrer endlichen Diffusion in den Lungenbläschen binden, Menstrua für die verschiedensten Stoffe abgeben (Harnsäure, eiweissartige Körper) und sich überhaupt an der bald sauren, bald alkalischen Reaktion der aus dem einen stets alkalischen Blute filtrirenden Transsudate und Sekrete wesentlich betheiligen dürften. In der Fleischflüssigkeit, im Gehirne, in den Blutkörperchen findet sich phosphorsaures Kali, im Blut, Milch, Galle und Harn phosphorsaures Natron. In den Knochen, im Blute namentlich den Blutkörperchen, in der Milch und überhaupt in allen histoplastischen Ableitungen des Eiweisses, in Knochen und Zähnen, in Harnsteinen und Darmconcretionen, in den Eierschaalen und in den Muskeln findet sich phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia in absolut und relativ sehr wechselnder Menge.

Trotz dieses hohen und von der Wissenschaft bereits gewürdigten alimentären (diätetischen) Werthes, ist die therapeutische Berechtigung dieser Säure gänzlich unerwiesen; die freie Phosphorsäure hat eine geringe gewebezersetzende und ätzende Kraft, sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0242-7 DFG

betheiligt sich aber auch nicht an der Verdauung pflanzlicher oder thierischer Alimente, gelangt als Alkalisalz ins Blut und durchwandert die Circulation ohne Rast im Harne als ein mit der Waage bestimmbarer Ueberschuss der normalen Menge inquiliner Phosphate austretend. Ausser der generellen Wirkung aller Mineralsäuren, einen Alkaliverlust des Thierleibes, den sie durchwandern, zu veranlassen, und der noch nicht erforschten causalen Consequenzen dieser Alkaliverarmung besitzt die Phosphorsäure nicht die mindeste spezifische Therapie; in Krankheiten, welche sich durch einen massigen Verlust an Skelettsalzen (Erdphosphaten) kund geben, wie Rhachitismus, Osteomalacie, Craniotabes, etc. nützt die Phosphorsäure nichts, da es sich durch die bestimmtesten Forschungen gezeigt hat, dass nur jene Phosphorsäure in den Geweben placirt bleibt, welche in organischer Larve mit albuminoiden Substanzen gepaart, also in bekannter alimentärer Form, dem Organismus zugeführt werde.

Unter die empfindlichsten Reagentien gehört ausser der bereits nahmhaft gemachten Silberlösung:

1. Das molybdänsaure Ammoniak, das man im Ueberschusse mit der salpetersauren Lösung einer geringen auf Phosphorsäure zu prüfenden Substanzmenge erwärmt, worauf ein hellcitrongelber krystallinischer Niederschlag entsteht, der eine Verbindung von Molybdänsäure und Phosphorsäure ist. Essigsäure und consecutiver Salzsäurezusatz schärfen die Empfindlichkeit dieser Probe. Das molybdänsaure Ammoniak in salpetersaurer Lösung, wie es sich hier zur Reaction am besten eignet, erzeugt man sich, indem man die bereits in den Materialhandel eingeführte Molybdänsäure mit Ammoniaküberschuss erwärmt, das Filtrat mit Salpetersäureüberschuss kocht und einige Tage abstehen läst, worauf man es von dem entstandenen einem Phosphorsäuregehalte des käuflichen Präparates gebührenden gelben Niederschlage abfiltrirt und aufbewahrt.

2. Eine salmiakhältige ammoniakalische Bittererdelösung ist in allen Fällen in Wasser löslicher Verbindungen, welche keine durch Ammoniak fällbaren Basen enthalten, ein vortreffliches, höchst empfindliches Reagens auf Phosphorsäure, das zugleich eine quantitative Bestimmung derselben gestattet. Bittersalz wird in rauchender Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak bis zur starken Alkalescenz versetzt, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat stellt das gewünschte Reagens dar, dessen Salmiakgehalt die störende Fällung aller übrigen Magnesiaverbindungen prävenirt, wäh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0243-3 DFG

rend sein Ammon- und Magnesiagehalt in phosphorsäurehältigen Flüssigkeiten die Fällung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, $PO_5 . 2MgO . NH_4O$ veranlasst, die in mikrokrystallinischen Sternchen oder in sargdeckelartigen Prismen auftritt und beim Glühen unter Verlust von Ammoniak sich in die konstante, feuerbeständige Verbindung der pyrophosphorsauren Magnesia, $PO_5\ 2MgO$ verwandelt, in welcher die Phosphorsäure mit aller Schärfe gewogen, und aus deren Gewichte sie stöchiometrisch berechnet werden kann. Ist die auf Phosphorsäure zu prüfende Substanz entweder im Wasser unlöslich oder durch Ammoniak fällbar, so ist in dem molybdänsauren Ammoniak die einzige Auffindung derselben gewährleistet.

Zur Reinheitskontrolle des offizinellen Präparats mag folgendes dienen:

1. Die Säure muss farb- und geruchlos, von wasserheller Beschaffenheit sein.

2. In ihrer wässerigen Lösung darf salpetersaures Silberoxyd keinen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erzeugen (Salzsäure), noch auf Zugabe von Ammoniak eine braune Färbung oder einen schwarzen metallischen Niederschlag hervorrufen; letzteres Verhalten verriethe phosphorige Säure, PO_3, die in wunderbarer typischer Analogie mit Arsen, ein heftig wirkendes Gift darstellt. Bei Salzsäuregegenwart würde die phosphorige Säure durch Silber nicht verrathen; man muss dann zu andern Reactionen seine Zuflucht nehmen, unter welchen wir folgende aufführen: a) Sublimat, mit phosphoriger Säure erwärmt, bildet Phosphorsäure aus dieser und lässt Calomel krystallinisch fallen, also einen weissen Niederschlag, der mit Ammoniak übergossen, schwarz wird (PO_3, $4HgCl$, $2HO = PO_5$, $2Hg_2Cl$, $2ClH$). b) Schweflige Säure mit phosphoriger Säure zusammengebracht, erzeugt eine milchige Trübung ausgeschiedenen Schwefels (PO_3, $SO_2 = PO_5$, S). c) Löst man eine mit phosphoriger Säure verunreinigte Phosphorsäure in verdünntem Weingeist, und dampft die Lösung in einem kleinen Porzellanschälchen ein, so entwickelt sich gegen das Ende des Processes das Aufblitzen von Phosphor und Phosphorwasserstoffgas und der characteristische Gestank nach faulen Fischen, indem unter Zerlegung des Wassers, dessen Sauerstoff zur Oxydation eines Theils der phosphorigen Säure benützt wird, der Phosphor eines andern Theils, mit dem Wasserstoff des Wassers das brennbare stinkende Gas liefert ($4PO_3$, $3HO = 3PO_5$, PH_3).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0244-9 DFG

3. Die Duflos'sche Probe (Eisenvitriol und Schwefelsäure; braune Färbung) muss die Abwesenheit von Salpetersäure und

4. Die Prüfung im Marsh'schen Apparate die Abwesenheit von Arsen beweisen.

5. Uebersättigung der Säure mit Aetzkali würde an der Bläuung eines darüber gehaltenen rothen Lakmuspapieres sogleich jeden Ammoniakgehalt erkennen lassen.

6. Die kaum ganz zu beseitigenden Spuren von Schwefelsäure geben sich durch eine mit Salzsäure angesäuerte Chlorbaryumlösung als weisse und

7. die aus den Gefässen stammende Thon- und Kieselerde durch Versetzen mit Ammoniak als gelatinöse Fällung zu erkennen. Spuren von Kalk und Bittererde, unvermeidlich aus der Beinasche herstammend, wurden ebenso, wie das etwa von eisenhältigem Phosphor herrührende Eisenoxyd, bereits in vorigem Abschnitte besprochen und ermittelt.

XXII.

Acidum pyrolignosum, Holzessigsäure, acidum pyroxylicum, acidum ligni empyreumaticum.

Sie ist ein Erzeugniss chemischer Fabriken durch trockene Destillation des sogenannten harten Holzes bereitet, stellt eine klare, braune, stark saure, brenzlich riechende Flüssigkeit, die neben Essigsäure und Kreosot noch mehrere Produkte der thermischen Zersetzung enthält, dar.

Wenn man ein Holz thermisch zersetzt, was geschieht, indem man es aus eisernen Cylindern bei immer steigender Temperatur röstet und destillirt, so bleibt Kohle als Rückstand; brennbare Gase, namentlich Leuchtgas, entweichen, und in den Wasch- und Kühlapparaten sammelt sich ein saures, trübbraunes Destillat, der rohe Holzessig, der nach längerer Ruhe den Holztheer fallen lässt, und je nach der Qualität des verkohlten Holzes und je nach dem Gange und der Temperatur des Destillats höchst verschieden ist. Es kömmt namentlich darauf an, ob die Darstellung des Leuchtgases

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0245-4 DFG

mit der Holzverkohlung verknüpft werden soll oder nicht. Je länger, je weniger erfüllt vom Holze die Cylinder und je höher die Temperaturen sind, um so reicher wird die Ausbeute an sekundären Zersetzungsprodukten sein; kommt es namentlich auf die Entwicklung von Essigsäure, Kreosot und Theer an, so sind kurze, weite, ist Leuchtgasbereitung die Hauptsache, so sind lange, enge Cylinder empfehlenswerth. Bis zu 200 Graden der Innentemperatur des Destillationscylinders wird fast nur hygroskopisches Wasser verflüchtigt. Von 200—300 Graden herrscht namentlich die blühendste Essigsäure- und Assamarbildung, die über 500 Grade hinaus aufhört und der Bildung sekundärer, thermischer Zerlegungen, der Kreosot-, Theer- und Gasbildung weicht.

Der rohe Holzessig ist eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit, von rauchigem Geruche und brenzlich-säuerlichem Geschmacke, die sich mit Wasser und Kalilösung trübt, salpetersaures Silberoxyd, namentlich in der Wärme bei Ammoniakzusatz reduzirt, und mit doppelt chromsaurem Kali sich tiefbraun verfärbt. 87 Perzente des rohen Holzessigs lassen sich als schwach gelbliche Flüssigkeit rektificiren, die 13 Perzente Rückstand sind Theer, welche bei länger fortgesetzter Destillation endlich bei 8 Perzente starren Pechs zurücklassen.

Die fraktionirte Destillation des rohen Holzessigs ist der Gegenstand zahlreicher und vortrefflicher Arbeiten gewesen, unter denen namentlich in neuerer Zeit die Reichenbach's und Völkel's zu nennen sind. Diese fraktionirte Destillation entwickelt eine Masse theils primärer, theils sekundärer und ternärer thermischer Zersetzungsprodukte der Cellulose und stickstoffhältiger Holzkörper, von denen nur die wichtigsten Punkte hier Platz finden sollen. 1. Noch unter 100° destillirt der sogenannte rohe Holzgeist, 10 — 15 Prozente des rohen Holzessigs betragend. In ihm fiuden sich essigsaures Methyloxyd, Acetone und Eupione, Furfurole, Pyroxanthogen, welches die gelbe Farbe des Destillates vermittelt, Spuren von Aldehyd und ausserdem auf Kosten der stickstoffhältigen Holzkörper gebildete Ammoniake und Ammine (Theerbasen); durch öftere Rektifikatiou des rohen Holzgeists über einen Brei aus Kalkhydrat und kalzinirter Soda wird ein Destillat erhalten, welches nebst Wasser, Acetonen und Amminen nur mehr Methyloxydhydrat, Holzalkohol enthält, während Eupion, (leichtes Theeröl), Furfurol (Kleienöl), und Pyroxan-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0246-0 DFG

thogen (Brandgelb) durch die starken Basen der Rektifikation umgewandelt und fixirt worden sind. Eben diese Basen (Kalk und Natron) haben auch die Bildung des Holzalkohols oder Methyloxydhydrates aus dem essigsauren Methyloxyd des rohen Holzgeistes vermittelt: ($NaO.HO, C_4H_3O_3$. $C_2H_3O = NaO.C_4H_3O_3$, $\underbrace{C_2H_3O,HO}_{\text{Holzgeist}}$. (Die Ammine) Theerbasen oder gepaarte Ammoniake lassen sich leicht durch eine wiederholte Rektifikation mittelst Schwefelsäure, wobei sie als Sulfate zurückbleiben, entfernen; die übliche Digestion mit Chlorkalzium aber vermag nicht die Acetone vollständig zu beseitigen; diess gelingt nur, indem man den soweit gereinigten Holgeist mit Kleesalz und Schwefelsäure destillirt und aus dem übergehendem kleesaurem Methyloxyd mittelst Kalihydrat den Holzalkohol restituirt. 2. Die zweite Fraktion des Destillats, die über 100 Graden übergeht, umfasst den sogenannten gereinigten Holzessig, der aus Essigsäure, theils frei, theils mit Assamar Röstbitter gepaart aus den schweren Theeröhlen, Furfurol, Kreosot, Mesityloxyd, Propionsäure (?), Pyroxanthin und Spuren von Amminen besteht. Er stellt eine gelbliche, wie der rohe Holzessig riechende Flüssigkeit dar, aus welcher Aether beim Schütteln die Oele aufnimmt und sie dadurch entfärbt und ihres brenzlichen Geruches beraubt. Sättigt man Holzessig mit Kalk, und dampft die filtrirte Lösung beträchtlich ein, so gelingt es, durch Ansäuern mit Salzsäure gelbbraune, harzige Massen abzuschneiden, die aus den veränderten Brandöhlen herstammen und durch Filtration sich trennen lassen. Beim nunmehrigen Abdampfen des Filtrats bis zur Trockne erhält man eine sehr weisse, reine Kalkverbindung, der mit Assamar gepaarten Essigsäure. Nun hat aber Völkel gezeigt, dass das Assamar des erhitzten holzessigsauren Kalks schon bei einer Temperatur in minder flüchtige Umsetzungsprodukte verwandelt wird, bei welcher das essigsaure Salz noch keine Zerlegung erfährt. Röstet man daher holzessigsauren Kalk, so kann man aus ihm ziemlich reine Essigsäure destilliren.

Als nicht immer anwesende, zwischen 100 und 150 Graden übergehende Brandöle sind zu nennen: Toluol ($C_{14}H_8$) Xylol ($C_{16}H_{10}$) Cumol ($C_{18}H_{12}$), Oele, deren Formel (C_nH_{n-6}); Geruch und Eigenschaftskomplex ganz an das Benzol erinnert. Zwischen 150 und 210 Graden destillirten Kohlenwasserstoffe von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0247-6 DFG

der Form $C_n H_n$, wohin namentlich Chrisen und Pyren gehören; sie sind stets von Kapnomor ($C_{20} H_{11} O_2$) begleitet. 3. Der Holztheer von ähnlichem Geruche, der sich bis auf einen kleinen Rest in Alkohol zu einer dunkelbraunen Tinktur löst, gibt mit Wasser destillirt, das leichte und schwere Theeröhl, die bereits in die früheren Fraktionen hineinragten, und unter denen Eupion, Kreosot, mit seinem Zersetzungsprodukte dem Kapnomor, die wesentlichsten sind. Als schliesslicher Rückstand bleibt 4. in der Retorte das Pech. Man kann somit alle Bestandtheile des rohen Holzessigs etwa in folgende 4 Gruppen rangiren: 1. Säuren. Dahin gehören Essigsäure, Assamaressigsäure, Pyrogallsäure (2 Prozent), Kreosot (1,5 Perzent, der Phenylsäure des Steinkohlentheers analog.) Spuren von Ameisensäure und flüchtigen Fettsäuren. 2. Basen: Ammoniak und Spuren der Ammine, namentlich der Phenylammine, die Theerbasen aus dem stickstoffhältigen Holze stammend, und in der Form von Picolin, Anilin, Leucolin und Petinin weit reicher im Steinkohlentheere vertreten. 3) Halidbasen und ihre Salze und zwar zwei Reihen: a) die Methylreihe, $C_2 H_3 O$, namentlich als essigsaures Methyloxyd, Holzessigäther $C_4 H_3 O_3$. $C_2 H_3 O$, und b) die Oenylreihe oder die Mesityle und Acetone, theils als Äthyloxyde, theils als Alkohole, ($C_6 H_5 O$ und $C_6 H_5 O_2$)n. Das Gemenge aller dieser Halidbasen hat man früher unter den Namen Mesit und Xylit für selbstständige Verbindungen gehalten. 4. Kohlenwasserstoffe, theils von der Formel der Benzole $C_n H_{n-3}$, theils von der Formel ($C_6 H_9$)n oder ($C_3 H_2$)n.

Schliesslich sind noch Spuren von Aldehyd, Assamar, Kapnomor, Pyroxanthogen, Furfurol und Paraffin als Bestandtheile des Holzessigs zu nennen.

Das Methyloxydhydrat oder der reine Holzalkohol $C_2 H_3 O$. HO ist eine vollkommene Analogie des Weinalkohols, stellt ein wasserhelles, leicht flüssiges Fluidum von eigenthümlich aromatischem Geruche und geistigem Geschmacke dar, löst sich in Wasser, Weingeist, Äther, flüchtigen und fetten Öhlen, siedet bei 66,5 brennt mit blassblauer Flamme, verwandelt sich unter dem Einflusse oxydirender Körper in Ameisensäure $C_2 HO_3$. HO und unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel in den entsprechenden Holzäther: das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Methyloxyd $C_2 H_3 O$ und bildet Äthersäuren und Methyloxydsalze ganz wie die Halidbase des Äthyls. Der noch lange nicht reine rektifizirte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0248-2 DFG

Holzgeist der Technik wird in England und Frankreich ganz allgemein statt des dort kostspieligeren Weingeistes als Menstruum von Harzen und Farbstoffen verwendet. In gereinigtem Zustande genossen, wirkt er eben so stark, wie Alkohol berauschend, nur ist der Rausch flüchtiger, hinterlässt aber grössere Abspannung. In der exspirirten Luft solcher mit Holzgeist berauschter Thiere lässt sich Ameisensäure nachweisen, die aber rasch zu Kohlensäure und Wasser verathmet wird. Sein Gebrauch als Genussmittel, der sich namentlich in Elsass, wo grosse Massen dieses Stoffes erzeugt werden, einbürgern wollte, musste durch Regierungsverordnungen verpönt werden, da er nur zu leicht mit dem giftigen Fagin (aus Buchentheer), und überhaupt mit Brandöhlen verunreinigt ist, welche theils rasch giftig, theils langsam schädlich auf den Organismus einwirken.

Das Mesityl oder Önyloxyd $C_6 H_5 O$ wird sehr leicht durch Zersetzen i. e. Ätherifiziren des Acetons mit Schwefelsäure erhalten; es ist ein dünnflüssiges, aromatisches, farbloses Fluidum, dessen Siedepunkt bei 120° liegt, und das gegen Säuren die Rolle einer Halidbase spielt. Sein Hydrat oder Alkohol, das Aceton, $C_6 H_6 O_2$ ist der Repräsentant einer ganzen Reihe von Körpern, der Ketone, die aus organischen Säuren durch trockene Destillation ihrer Kalksalze unter Abscheidung von Kohlensäure und Zurückbleiben von Kreide entstehen.

Das Furfurol, $C_{15} H_6 O_6$ bildet sich nicht blos in der Behandlung ven Kleie mit Schwefelsäure, woher es den Namen Kleienöhl erhielt, sondern auch bei der Destillation von Cellulose, Zucker, Gummi, Stärke, also überhaupt der Kohlenhydrate sowohl für sich, als mit Schwefelsäure. Es ist ein farbloses Öhl, mit benzolartigem Geruche, einem Siedepunkte von 162 Graden, spezifischem Gewichte von 1,34, in Alkohol und Äther, etwas weniger in Wasser löslich, das sich in kalter, konzentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löst, durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt und mit Ammoniak sich zu einer neuen ammoniakalischen Base, dem Furfurin vereinigt.

Das Kapnomor, $C_{20} H_{11} O_2$, ist ein Bestandtheil und Zersetzungsprodukt des rohen Kreosots, und lässt sich aus diesem durch Behandlung mit konzentrirter Kalilauge und nachheriger Destillation mit Wasser als farbloses Öhl gewinnen, das mit Wasser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0249-0 DFG

ein gleiches spezifisches Gewicht, und einen Siedepunkt von 208° besitzt.

Das Assamar $C_{20} H_{11} O_{11}$ ist ein primäres thermisches Zersetzungsprodukt aller Kohlenhydrate, ist dickflüssig, gelbroth, durchsichtig, höchst hygroskopisch, von neutraler Reaktion, im Wasser löslich, reduzirt das salpetersaure Silberoxyd auf Ammoniakzusatz, wird durch Alkalien und Säuren, und durch jede Erwärmung welche 120° erreicht, rasch in braune, harzige Substanzen zersetzt. Man erhält es aus dem Theerwasser, indem man dasselbe mit Soda genau neutralisirt, abdampft, den syrupdicken Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht und aus dem erkalteten Alkoholextrakte durch Äther das essigsaure Natron und die harzigen Verunreinigungen fällt.

100 Pfunde Holz geben circa 26 Pfunde Kohlen, 59 Pfunde Holzessig vom spez. Gewichte 1,027, 9 Pfunde Theer und 6 Pfunde Gas. Bei fabriksmässiger Ausbeutung des Holzes auf Holzessig lassen sich meist nur 30—40 Perzente realisiren.

Die frühere Pharmakopoe liess den Holzessig durch Destillation harten Holzes gewinnen, und das Destillat einfach mittelst einer Filtration durch feuchtes Papier von dem Ueberschusse von Brandharz, Brandöl und Theer befreien. Weder direkt noch durch Rektifikation lässt sich irgend ein Produkt von konstanter Zusammensetzung erzielen, ja gerade bei der Rektifikation bleiben die wirksamsten Bestandtheile, um derentwillen das Präparat eben in den Arzeneischatz aufgenommen wurde, im Rückstande. Die antiseptischen Eigenschaften sind es, die seine Anwendung namentlich bei torpiden und krebsigen Geschwüren; bei Dekubitus, Scorbut u.s.w. indiciren. Die Erklärung dieser fäulnisswidrigen Beschaffenheit des Holzessigs liegt namentlich in seinem Kreosotgehalte, das die eigenthümliche Wirkung hat, mit allen eiweissartigen Körpern koagulirte Verbindungen zu geben, welche in Folge ihrer Unlöslichkeit allein schon der Fäulniss und jeder chemischen Umsetzung trotzen. So wird namentlich das Fleisch in eine zähe, harte Masse verwandelt, deren Fäulniss es selbst dann aufhebt, wenn diese bereits schon begonnen hatte. Ob aber auch die sauerstoffentziehende Wirkung, die er in Folge seines Gehaltes an Brandölen und Pyrogallsäure in ziemlich hohem Grade besitzt, in so ferne die Fäulniss hindere, als es bekannt ist, dass selbe niemals ohne vorläufige, wenn auch noch so kurze Oxydation über die stickstoff-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0250-1 DFG

hältigen Körper hereinbricht, das muss wohl dahingestellt bleiben, denn in der Art und Weise, wie das Kreosot therapeutisch angewendet wird, liegt kaum irgend etwas, das zu einer solchen Annahme berechtigen könnte. Die innere Anwendung des Holzessigs fällt im Wesentlichen mit der der Essigsäure und der des Kreosots und der Brandöle zusammen, wurde und wird daher unter diesen Abschnitten behandelt.

Die Anforderungen, welche die moderne Therapie an dieses Präparat stellt, machen durchaus keine Bestimmung der Stärke, keine irgendwelche acidimetrische Probe nöthig. Andere Pharmakopoeen fordern, dass 1 Theil $1/4$, $1/8$ oder $1/16$ Theil kohlensauren Kalis sättige.

Was die Fälschungen dieses Präparates betrifft, so wird demselben häufig der bei der Holzverkohlung in Cylindern zuerst übergehende Kohlenschweiss, die aqua lignorum nativa, eine an brenzlichen Stoffen arme, grünlich braune sehr wässrige Flüssigkeit oder aber eine Mischung aus Wasser, Essig, Ofenrusstinctur und Dippel'schen Oel substituirt.

XXIII.

Acidum succinicum, Bernsteinsäure, acidum succinicum empyreumaticum, sal Succini.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken stellt sich in gelblichen prismatischen Krystallen dar, die aus Bernstein gewonnen werden, sauer schmecken, nach Bernsteinbrandöl riechen, luftbeständig sind, bei 176 Graden schmelzen, bei höherer Temperatur sich vollständig in die Athmungsorgane reizenden Dämpfen verflüchtigen und sich in Weingeist, Aether, 25 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers lösen.

Sie werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt und sei nicht verfälscht.

Die fabriksmässige Darstellung der Bernsteinsäure aus Bernstein ist einfach eine trockne Destillation derselben. Diese Destillation muss aus Glasgefässen geschehen, um den ganzen Prozess

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0251-7 DFG

beobachtan zu können. Es bildet sich nämlich zuerst Wasser, Bernsteinsäure und flüchtiges Öhl, das bei zunehmender Temperatur immer zähflüssiger wird. Der Bernstein schmilzt hiebei, und sobald er mit ruhigem Spiegel ohne weiteres Schäumen fliesst, muss der ganze Vorgang unterbrochen werden, einerseits, weil keine Bernsteinsäure mehr übergeht, andererseits, weil sich das sogenannte Bernsteincolophon, ein sehr verwerthbares, zur Firnissbereitung benütztes Nebenprodukt bis zur gänzlichen Unbrauchbarkeit zersetzen würde, wobei sich Brandöhl, Kohle und sogenannter Bernsteincampher abscheiden würden. Die Vorlage, die nur ganz lose an die Retorte angesteckt wird, muss durch fliessendes Wasser rasch und gut gekühlt werden. Schon der Retortenhals incrustrirt sich mit Bernsteinsäurekrystallen, die sich mehr in der Vorlage aufhäufen und sich auch in dem übergehenden Wasser lösen. Derjenige Theil der Ausbeute, die kaum über 3 Percente des Bernsteins beträgt, der nicht zu stark gelb oder braun gefärbt ist, bedarf keiner weitern Reinigung, um aus den Handel in den Arzneischatz überzugehen; die dunkler gefärbten, öhlreichern Fractionen werden in dem Wasser der Vorlage, von dem man die aufschwimmende Öhlschicht durch einen Heber oder mittelst der Capillarität eines Baumwollendochtes oder durch Filtration über ein wasserfeuchtes Filter vorläufig getrennt hat, unter Erwärmung aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Diese kärgliche Ausbeute der Bernsteinsäuredestillation lässt sich geradezu verdoppeln, wenn man den Bernsteingrus mit 20 Percenten einer Säure durchfeuchtet und macerirt, welche durch Vermischen von 1 Theil Nordhäuser Schwefelsäure mit 2 Theilen Wasser hergestellt wurde; nur ist in diesem Falle das Bernsteincolophon behufs weiterer Brauchbarkeit zur Firnissfabrikation mit einer Sodalösung auszukochen. Den hier entwickelten Umständen zufolge kann von einer Darstellung der Bernsteinsäure im Kleinen vom ökonomischen Standpunkte aus durchaus keine Rede sein. Betont muss auch die Bestimmung der Pharmakopoe werden, welche gelbliche, nach Bernsteinöhl riechende Krystalle für das officinelle Präparat verlangt, weil hiedurch nicht nur jede chemische Reindarstellung des Präparats geradezu untersagt, sondern auch jede derartige Bereitung der Bernsteinsäure, die sie nicht durch trockene Destillation des Bernsteins, und somit ohne Bernsteinöhl erzeugt, von vorneherein abgeschnitten ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0252-3
DFG

Solche in theoretischer Beziehung höchst interessante Bildungsvorgänge dieser Säure sind: 1. Die Oxydation der Fette und 2. die Gährung der Aepfelsäure. Bei dem ersten Vorgange, der Destillation der Fette mit Salpetersäure, entsteht neben der Bernsteinsäure eine Gruppe homologer Säuren von der allgemeinen Formel $Cn\ H_{n-2}\ O_3$, welche auch in ihren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit bieten: Die Adipin-, Lipin-, Pimelin-, Kork- und sebacische Säure. Bei der zweiten Methode lässt sich der Vorgang in folgende Gleichung schematisiren: $6\ \underbrace{(C_4\ H_2\ O_4)}_{\text{Aepfelsäure}} = 4\ \underbrace{(C_4\ H_2\ O_3)}_{\text{Bernsteinsäure}},\ \underbrace{C_4\ H_4\ O_4}_{\text{Essigsäurehydrat}}\ 4CO^2$ oder aber auch $5\ \underbrace{(C_4\ H_2\ O_4)}_{\text{Aepfelsäure}} = 4\ \underbrace{(C_4\ H_2\ O_3)}_{\text{Bernsteinsäure}},\ 2\ \underbrace{(C_2\ O_3.\ HO)}_{\text{Kleesäurehydrat}}$ oder endlich $5\ \underbrace{(C_4\ H_2\ O_4)}_{\text{Aepfelsäure}} = \underbrace{(C_8\ H_8\ O_4)}_{\text{Buttersäurehydrat}},\ 4CO^2,\ 8CO,\ 2H$ eine Spaltung die bei stürmischer Gährung und höheren Temperaturen eintritt, und statt aller Bernsteinsäure Buttersäure und brennbares Gas liefert.

Dass auch die zweite Formulirung reell berechtigt ist, davon habe ich mich mehrere Male zu überzeugen die Gelegenheit gehabt; ja es gelang mir sogar öfter Oxalsäure neben der neugebildeten Bernsteinsäure nachzuweisen, als Kohlen- und Essigsäure; auch die Theorie kann darin nichts widersprechendes finden, denn ganz formell betrachtet gehört eigentlich die Kleesäure mit in die Bernsteinsäuregruppen $Cn\ Hn - 2\ O_3$, $C_2\ H_{2-2}\ O_3$, $C_2\ H_0\ O_3$, $\underline{C_2\ O_3}$; ich mache auf diesen Umstand hier aufmerksam, da es aus den Arbeiten Liebigs, Fehlings und Kohls hervorzugehen scheint, dass man bei geringer Änderung der Experimental-Umstände auf ganz andere Spaltungs-Erscheinungen gestossen sei.

Will man diese Vergährung der Äpfelsäure zu Bernsteinsäure zur Reindarstellung dieser Säure benützen, so hat man sich zuerst durch Sättigung des ausgepressten kolirten Saftes unreifer Vogelbeeren mittelst siedender Kalkmilch äpfelsauren Kalk zu bereiten, den man sofort nach seiner Abscheidung im kalten Zustande als mikroskopischer Krystallsand mit 300% lauen Wassers (40° C) und 8% faulen Käses aufschlämmt, abrührt und mehrere Tage der Digestion an einem warmen Orte überlässt. Diese Gäh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0253-8 DFG

rung ist von reichlicher Kohlensäure-Entwicklung begleitet, nach deren Beendigung auch die schlammige Beschaffenheit der Masse einem körnig-kryst. Zustande wich.

Nach etwa einer Woche sammelt man die erhaltene Ausbeute des Doppelsalzes von bernstein-kohlensaurem Kalke auf einem Colirlappen, wäscht es gut aus und versetzt es so lange mit sehr verdünnter Schwefelsäure als Efferveszenz eintritt. Nach der solchergestalt erfolgten Zerlegung des Kohlensäuresalzes, siedet man den Rückstand mit der gleichen Menge von verdünnter Schwefelsäure und zwar so lange, bis die krystallinisch-körnige Beschaffenheit einer breiigen gewichen ist. Die nach der ruhig abgewarteten Klärung dekanthirte Lösung des doppeltbernsteinsauren Kalkes wird durch Eindampfen konzentrirt, und mit kleinen konzentrirteren Schwefelsäure-Portionen succesiv aller Kalk als Gyps ausgefällt.

Das schliessliche Filtrat wird zur Krystallisation eingedampft und derselben überlassen; die ersten Krystalle werden durch Filtration ihrer erneuerten Auflösung über Thierkohle von den farbigen Extractivstoffen und durch wiederholtes Umkrystallisiren von Gyps und Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute an reiner Bernsteinsäure beträgt 32% des äpfelsauren Kalkes.

Sollte man es wünschen aus dem Bernsteindestillationsprodukte eine chemischreine Bernsteinsäure darzustellen, so kann man die hohe Stabilität dieser Säure, ihren trotzigen Widerstand gegen kräftige chemische Agenzien, die alle Verunreinigung längst zersetzen, ohne ihr etwas anhaben zu können, zu diesem Zwecke benützen. Man kocht die unreine Bernsteinsäure mit verdünnter Salpetersäure; das Filtrat krystallisirt farblos; der Succinol-Geruch hat einem Moschusdufte das Feld geräumt; das Bernsteinöl liefert nämlich mit Salpetersäure behandelt eine dunkle Harzmasse von starkmoschusähnlichem Geruche, Moschus artificialis genannt, der aber nach mehrfacher Prüfung beider Präparate parallel neben und nacheinander an mir selbst, durchaus nicht die geringste Wirkung mit Moschus tonquinens theilt.

Oder aber man leitet in die erwärmte konzentrirte Lösung der Säure Chlorgas, das gleichfalls unter einem sehr geringen Callo an Säure alle färbenden und riechenden Nebenbestandtheile zerstört, farblose Krystalle reiner Säure liefernd. Es muss aber noch einmal erwähnt werden, dass eine solche Reinigung des Präpara-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0254-4 DFG

tes durchaus nicht im therapeutischen Sinne und Entzweck der Pharmakopoe liege, da viel eher die Verunreinigung, nämlich das Bernsteinöl, eine dem Laurineenkampfer isomere Substanz als der kausale Träger der gewünschten und imputirten Arzneiwirkungen zu betrachten ist. Handelt es sich aber um Darstellung reiner Succinale, z. B. bernsteinsauren Ammons oder Natrons als Reagens, zur analytischen Trennung von Eisen und Mangan, von denen ersteres aus neutralen Lösungen als Succinat gefällt wird, während letzteres im Filtrate gelöst erscheint, dann greift allerdings eine derartige Reinigung Platz.

Die Bernsteinsäure ist eine zweibasische Säure, deren Neutralsalze die Formel $C_8 H_4 O_6$, 2RO, deren schwieriger darstellbare saure Salze die Formel $C_4 H_2 O_3$ RO. $C_4 H_2 O_3$ HO besitzen. Die meisten Succinate sind im Wasser löslich und selbst diejenigen Metalloxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Succinate gefällt werden, büssen diese Eigenschaft durch die Gegenwart von essigsaurem Kali ein, welches alle Succinate ohne Ausname auflöst. Die Thatsache, dass aus allen fetten Säuren, die die allgemeine Formel n $(C_4 H_4)$. O_4 besitzen, durch Oxydation und Wasserbildung Bernsteinsäure oder eine ihrer Gruppe, der man die allgemeine Formel $C_4 H_3 O_4$ (im Hydrate) geben kann, hervorgeht; der Umstand ferner, dass die Klasse der Weinsäure von der allgemeinen Formel $C_4 H_2 O_4$ bei Gährung und trockner Destillation in Spaltungsprodukte zerfällt, von denen das eine in die Klasse eben dieser fetten Säuren und das andere in die Klasse der Bernsteinsäuren ragt, alles dies macht es dringend wahrscheinlich, dass die Bernsteinsäuregruppe eine innere constitutionelle Verbindung zwischen der Wein- und Fettsäuregruppe herstelle, aber sehr hat man sich vor der Überschätzung der formellen Bezüge zu hüten, die etwa die Bernsteinsäuren als die niederen Oxyde der Weinsäuren und als die höhern Oxyde der Fettsäuren betrachten möchten; denn wäre die Bernsteinsäure als Gruppen-Repräsentant $C_4 H_2 O_3$ wirklich das Tritoxyd und somit das Oxydul desselben Radikals $C_4 H_2$, das in der Äpfelsäure $O_4 H_2 O_4$ mit 4 Atomen Sauerstoff verbunden, also höher oxydirt ist, so müsste man durch eine einfache Reduktion und nicht durch eine complexe Gährung die Bernsteinsäure aus der Äpfelsäure hervorgehen sehen und weil dem Oxydule immer und mit causaler Nothwendigkeit ein grösseres Oxydationsbestreben eine stärkere Affinität zum Sauerstoff besitzen, als die daran schon

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0255-0 DFG

weit satteren Oxyde, so dürfte die Bernsteinsäure nicht weit kräftiger allen Oxydationsprozessen trotzen, während das höhere Oxyd, die Weinsäure, denselben erliegt. Das physiologische Experiment ist hier im wahren Sinne des Wortes entscheidend; in meinem Harne liess sich die kleinste Gabe von Bernsteinsäure mit aller Sicherheit wieder nachweisen, während die hundert Male grössere Menge von Weinsäure der im Blute herrschenden Verbrennungsgrösse unterlegen war und nicht unverändert zur Ausscheidung kam. Ausser der Thatsache, dass die Bernsteinsäure dem inquilinen Stoffwechsel trotzend, im Nierenexcrete wieder austritt, wissen wir über ihre eigentlich therapeutischen Funktionen so gut, wie Nichts. Die ihr bisher aufgebürdeten Wirkungen kommen zweifellos auf Rechnung des sie begleitenden und verunreinigenden Bernsteinöhls und ist uns überhaupt nicht klar, warum nicht eben dieses in den Arzneischatz aufgenommen und die Bernsteinsäure ausgelassen wurde.

Nur die sächsische Pharmakopoe verlangt ein farb- und geruchloses chemisch reines Präparat, alle übrigen Pharmakopoeen bestehen höchstens auf einer annähernden Reinigung durch Umkrystallisiren.

Präformirt ist die Bernsteinsäure in dem fossilen Bernsteinharze, woraus man sie durch Aether und Alkalien extrahiren kann, in den meisten fossilen Hölzern und Braunkohlen, in den Coniferen-Zapfen und dem Terpenthin der Pinusarten überhaupt; ferner in einigen Compositeen, namentlich dem genus Lactuca und Artemisia. Im Thierreiche ist sie bisher nur in verrotteten incystirten oder solitär tuberculösen Exsudaten und zwar sicher als secundäres Zersetzungsprodukt der stagnirenden rancescirenden Fette aufgefunden worden. Entstehen sehen wir die Säure bei der Gährung der Äpfelsäure und ihrer Derivationen, bei der Fäulniss des Legumins und Emulsins, in den Hülsenfrüchten und Mandeln (Papilionacee und Drupacee), immer aber nur unter dem katalytischen Einflusse faulen Käses.

Die reine Bernsteinsäure krystallisirt in Blättern, Tafeln oder Säulen, hat einen faden, sauren, etwas erwärmenden Geschmack, ist völlig geruchlos, schmilzt bei 180°, siedet bei 235° und verdampft unter schrittweiser Entbindung von Wasser rückstandslos in weissen, erstickenden, zum heftigsten Husten reizenden Dämpfen, die sich endlich zu den seidenglänzenden Nadeln der anhydrischen Bernsteinsäure verdichten. Sie löst sich schwer in kaltem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0256-6 DFG

Weingeist und Aether, in zwei Theilen kochenden Weingeist in 3 Theilen heissen und in 25 Theilen kalten Wassers, trotzt der Salpetersäure, der Chromsäure, dem Chlorgase und allen oxydirenden Chlorsäuremischungen, brennt mit bläulicher Flamme und liefert, in schmelzendes Kalihydrat eingetragen, Kleesäure, während sie mit den Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure zusammentreffend, die gepaarte Bernstein-Schwefelsäure darstellt.

Um die Bernsteinsäure sicher zu ermitteln, kann man sich ihrer Flüchtigkeit, ihrer Krystallform, ihrer lythischen Verhältnisse, ihres Verhaltens gegen Kalksalze, mit welchen sie zum Unterschiede von der Weinsäuregruppe keine Fällungen erzeugt, gegen Bleizuckerlösung, womit sie zum Unterschiede von der Aepfelsäure keine permanente, in der Hitze harzartig backende, sondern nur eine transitorische Fällung hervorruft, und endlich gegen Eisenchlorid, das sie in neutraler Lösung bräunlich fällt, bedienen; doch ist zu bemerken, dass die letztere Reaktion bei Gegenwart von viel brenzlichem Oele versagt und zum Unterschiede von der Benzoësäure, auch im Falle ihres Gelingens, stets durch eine negative Manganprobe kontrollirt werden soll.

Zur Prüfung der Reinheit des offizinellen Präparats mag Folgendes Berücksichtigung finden:

1. Mit Salzsäure angesäuerte Barytlösung darf keinen Schwefelsäuregehalt verrathen.

2. Kleesaures Ammon oder Kleesalz in Essigsäure gelöst darf keinen Kalk- respective Gypsgehalt der Säure entdecken.

3. Die blassgelbe, nicht etwa dunkelbraune Säure in Weingeist völlig löslich, hinterlasse, bei geringer Rösthitze, nach ihrer Verflüchtigung, nur einen geringen Rückstand kohliger Beschaffenheit.

Die Punkte 1, 2 und 3 betreffen zufällige, von der Bereitung stammende Verunreinigungen. Die folgenden Punkte müssen darauf Rücksicht nehmen, dass man doppelt schwefelsaures Kali Salmiak, Weinstein, Weinsäure, Alaun; Borax oder Kleesäure mit Bernsteinöl tränkt und diese Fälschung des hohen Preises der echten Bernsteinsäure wegen in den Handel setzt.

4. Ein bei der Glühprobe sich ergebender mineralischer fixer Rückstand α reagirt in Wasser gelöst auf Lakmus stark alkalisch (Weinstein, der zu Pottasche verbrennt) β er reagirt mit Salzsäure angesäuert, auf Curcuma braun, (Borsäure) er wird mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0257-2 DFG

Kobaltsolution befeuchtet und geglüht lavendelblau (Thonerde des Alauns) δ er zeigt dieses Verhalten nicht, seine wässrige Lösung fällt aber nichtsdestoweniger mit Schwefelsäure weiss (die Schwefelsäure des doppelt schwefelsauren Kalis).

5. Es bleibt zwar kein mineralischer, aber sehr bedeutender kohliger Rückstand, bei dessen Bildung Caramelgeruch auftritt (Weinsäure).

6. Es bleibt allerdings gar kein Rückstand bei der Glühprobe, aber die wässrige Lösung des Präparats mit Salpetersäure angesäuert, fällt die Silberlösung in weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Flocken. (Chlor des Salmiaks, dessen Ammoniak durch Erwärmung mit Kali nachgewiesen werden kann.)

7. Die wässrige Lösung des völlig flüchtigen Präparats gibt mit einer Lösung von Chlorkalzium in Fssig einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. (Kleesäure.)

Ueber die chemischen nnd therapeutischen Relationen des Bernsteinöls wird am passenden Orte berichtet werden.

XXIV.

Acidum sulfuricum anglicanum, englische Schwefelsäure, Acidum sulfuricum concentratum crudum, Oleum Vitrioli anglicanum.

Sie sei das Erzeugniss chemischer Fabriken vom spezifischem Gewichte 1,84 bis 1,845 und frei von Arsen.

Von dieser Säure, die so unentbehrlich in allen Beziehungen der Technik wurde, dass ihr Verbrauch ein Maass der industriellen Entwicklung von Völkern und Staaten darstellt, besitzt der Handel zwei Sorten, die sich in Entstehung und Zusammensetzung wesentlich von einander unterscheiden. Die erste dieser Sorten ist das böhmische, früher sächsische Vitriolöl, auch von dem letzten, nunmehr eingegangenen Vitriolwerk am Harze, Nordhauser Schwefelsäure genannt, den Namen „Oel“ haben diese Präparate von ihrer Dickflüssigkeit und ölähnlichen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0258-7 DFG

Lichtbrechung und das Bestimmungswort „Vitriol“, von den gleichnamigen Metallsalzen, namentlich dem Eisenvitriol oder schwefelsauren Eisenoxydule entlehnt. Das nunmehr hauptsächlich in Böhmen gewonnene Vitriolöl ist ein analytisches Produkt, dargestellt durch die Destillation des basisch - schwefelsauren Eisenoxyds. Dieses letztere Salz wird aus dem Schwefelkiese $Fe\,S_2$ gewonnen, indem man dieses häufige, dem Metallurgen sehr unwillkommene Mineral röstet, wobei ein Atom Schwefel weggeht, welcher bei Luftzutritt zu schweflicher Säure verbrennen würde, bei Luftabschluss aber sich als solcher in elementarem Zustande gewinnen und zu Stangenschwefel schmelzen oder zu Schwefelblumen raffiniren lässt. Der Rückstand des Röstprozesses ist einfach Schwefeleisen, $Fe\,S$, eine schwarze, hie und da bunt angelaufene, fast metallglänzende zusammengesinterte Schlacke, welche auf Halden, die mit thonigen, wasserdichten Abzugsgräben versehen sind, aufgehäuft und mit Wasser begossen, einer monat- bis jahrelangen athmosphärischen Verwitterung ausgesetzt wird. Durch Oxydation auf Kosten des athmosphärischen Sauerstoffs bildet sich zuerst Eisenvitriol $Fe\,S + O_4 = SO_3 . Fe\,O$. Dieses Salz kann aus den verwitternden Halden und unmittelbar mit Wasser ausgezogen und wegen seiner grossen technischen Verwendbarkeit in Gärberei, Färberei, Berlinerblau- und Tintenfabrikation mittelst Abdampfen und Krystallisiren gewonnen werden, in welchem Falle dann nur die Oxyd- und Thonerdehältige Mutterlauge zur Gewinnung des Oleums benützt wird, oder aber, (wenn es auf keine Eisenvitriolgewinnung ankäme) man lässt die Verwitterung weiter fortschreiten, wobei sich aus zwei Atomen Eisenvitriol und einem Sauerstoffatome der Luft basischschwefelsaures Eisenoxyd bildet:

$2\,(SO_3 . Fe\,O), O = 2SO_3 . Fe_2\,O_3$. Dass dieses Salz trotz seines Doppelatoms an Säure doch mit allem Rechte ein basisches genannt wird, erhellt sogleich, wenn man bedenkt, dass jene Salze neutral sind, welche auf jedes Sauerstoffatom der Base ein Säureatom enthalten. Die Sesquioxydsalze haben nun 3 Atome Sauerstoff in der Base und bedürfen daher auch dreier Säureatome zur (wissenschaftlichen) Sättigung $3SO_3 . Fe_2\,O_3$, $3\,SO_3\,Al_2\,O_3$ sind die Formeln des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes und der neutralen, schwefelsauren Thonerde. Salze, die nun weniger Säure, als die von der stöchiometrischen Sättigungscapacität gefor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0259-6 DFG

derte Menge enthalten, wie das obige, müssen basisch genannt werden, wenn sie auch sauer reagiren und mehr als 1 Säureatom enthalten. Eben die Sulfate dieser Sesquioxyde, die sehr schwache Basen darstellen, haben die praktisch sehr brauchbare Eigenschaft, in der Glühhitze sich in abdestillirende, unzersetzte Schwefelsäure und in die rückständige Base zu zerlegen. Das solchergestalt nun gewonnene basisch-schwefelsaure Eisenoxyd wird kalzinirt, um es möglichst wasserarm zu machen. In dieser Form kommt es in Röhren von Thon, die in einem Galeerenofen (Ofen mit zwei parallel-fortlaufenden Retortenreihen) eingebracht und einer anhaltenden heftigen Rothgluth ausgesetzt werden. Es sind dieselben mit ähnlichen irdenen Vorlagen verbunden, in welche nun die Schwefelsäure abdestillirt, der es aber wegen der vorausgegangenen Entwässerung und Kalzination des Eisenoxydsalzes an der nöthigen Menge Wasser gebricht, um sich völlig in das Hydrat SO_3 HO umzuwandeln. Die Hälfte der Schwefelsäure bleibt anhydrisch mit der andern zum Hydrat gewordenen verbunden nach der Formel $SO_3 . SO_3$ HO. In den Retorten bleibt anhydrisches Eisenoxyd, Fe_2 O_3 zurück, dessen hohe, feilenähnliche Härte und moleculäre Feinheit es zu Putz- und Polirmitteln für Glas und Metalle geeignet machen, und ihm den Namen Englischroth-Polir oder Juwelierroth erwarben, während es aus der alchymischen Epoche her auch den Namen caput mortuum Vitrioli oder Colcothar führt; auch als eine sehr ausgiebige dauerhafte, unveränderliche, rothbraune Farbe, namentlich für die Kalkkompositionen der Zimmerwand- und Frescomalerei hat es sich einen Namen zu erwerben gewusst. Der ganze Prozess der Oleumgewinnung lässt sich somit folgender Massen schematisiren:

$$\underbrace{2\,SO_3 \,.\, Fe_2\,O_3 .\, HO}_{\text{kalzinirter verwitterter Eisenvitriol}} = \underbrace{Fe_2\,O_3,}_{\text{Colcothar}} \quad \underbrace{SO^3 . SO^3\ HO.}_{\text{Oleum}}$$

In neuester Zeit pflegt man das verwitterte Eisensalz fast gänzlich zu entwässern und dafür englische Schwefelsäure in den irdenen Vorlagen vorzuschlagen, wodurch allerdings ein noch stärkeres Produkt erzielt wird, dass aber auch noch die Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure trägt und seiner hohen Hygroskopizität zufolge durch den Gehalt an leicht verdampfenden, wasserfreier Säure weisse Nebeln des entstehenden Hydrates bildet. Wollte man den krystallisirten und nicht verwitterten Eisen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0260-7 DFG

vitriol, also das schwefelsaure Eisenoxydul direkt zur Oleumdestillation verwenden, so erhielte man eine geringere Ausbeute und ein durch schweflige Säure stark verunreinigtes Präparat, da das Eisenoxydul eine zu starke Base ist, um sich willig von der unzersetzten Schwefelsäure zu trennen und derselben vor der Spaltung Sauerstoff entzieht, sich selber in Eisensesquioxyd verwandelnd; nun erst kann der Rest unzersetzter Schwefelsäure mit schwefliger Säure gemengt, destilliren.

$4SO_3 . Fe O, HO = 2 (Fe_2 O_3), SO_3 . SO_3 HO, 2S O_2$. Das Nordhauser-Öhl ist eine eigenthümlich zwischen Olivengrün und Rauchbraun gefärbte, schwere dickliche Flüssigkeit, die mit Wasser gemischt, eine weit stärkere Temperaturerhöhung veranlasst, als englische Schwefelsäure, deren spez. Gewicht zwischen 1,85 und 1,9 schwankt, die beim gelinden Erwärmen in eine gut gekühlte, trockene Vorlage die Krystalle wasserfreier Schwefelsäure sublimirt und eben in Folge dieses Gehaltes an wasserfreier Säure weit zerstörender auf organische Substanzen einwirkt, und jene Neigung zur Bildung gepaarter Säure verräth, die der englischen Schwefelsäure und den Hydraten überhaupt völlig mangelt. Desshalb ist auch sie allein zur Lösung des Indigs (Bildung der gepaarten Cörulin- und Purpurinschwefelsäure) anwendbar, und hat sich so für die Sächsischblaufärberei in Schaffwolle unentbehrlich gemacht, wenn sie gleich in den meisten übrigen Prozessen durch die billigere englische Schwefelsäure verdrängt wurde.

Die zweite Handelssorte der Schwefelsäure ist die sogenannte englische, deren Gewinnung im Gegensatze zur analytischen Oleumdestillation ein synthetischer Prozess ist. Schwefel, der an der Luft verbrennt, bildet die erstickenden Dämpfe der schwefligen Säure, SO_2; — weiter lässt sich der Oxydationsprozess direkt nicht treiben, denn selbst der Schwefel, der in reinem Sauerstoffgase mit prächtigem Lichte verbrennt, liefert nichtsdestoweniger nur schweflige Säure. Lässt man diese schweflige Säure bei Wasser und nochmehr bei Basengegenwart durch einen porösen Körper streifen, dessen Poren mit absorbirter Luft gefüllt sind, so wird durch die geheimnissvolle Porenwirkung und Molecularaktion der Oxydationsprozess vollbracht, den das frei diffundirende Sauerstoffgas nicht zu erzielen vermochte, es wird Schwefelsäure gebildet. Verschliesst man einen Kolben, in welchem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0261-3 DFG

sich brennender Schwefel befindet, mittelst eines Pfropfen aus Bimsstein, der nach längerem Liegen an der Luft mit verdünnter Kalilösung getränkt wurde, so kann man nach kurzer Zeit in dem Extractionswasser dieses Bimssteins nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure nachweisen. Diese Methode ist schon und wird noch weit öfter auf sehr glückliche Weise zur wohlfeilen, fabriksmässigen Darstellung schwefelsaurer Salze (Alaun) benützt werden, aber die Bildung freier konzentrirter Schwefelsäure dürfte sie kaum je praktisch vermitteln. Diess war auch der Grund, warum man lange Zeit die synthetische Bildung der Schwefelsäure aus Schwefel als gänzlich unmöglich aufgab. Die Noth, welche die Mutter so vieler Erfindungen ist, brachte die Engländer zur Zeit der Continentalsperre zuerst auf die glückliche Idee, aus dem von Sicilien her eingeschmuggelten Schwefel synthetisch Schwefelsäure zu bilden, indem sie die indirekte Oxydation der schwefligen Säure durch Stickoxydverbindungen erzwangen, und so entstand die Bleikammer der modernen Schwefelsäurefabrikation. Um diesen Prozess zu begreifen, muss man zuerst das merkwürdige Verhalten der Untersalpetersäure kennen, wenn dieselbe mit Wasser und Luft zusammentrifft. Bringt man vorerst die aus brennendem Schwefel entstandene schweflige Säure mit konzentrirter Salpetersäure zusammen, so bildet sich Schwefelsäure und Untersalpetersäure: $SO_2, NO_5 = SO_3, NO_4$. 2 Atome dieser Untersalpetersäure mit Wasser im Contacte verwandeln sich nun in Salpeter- und salpetrige Säure, $2NO_4, HO = NO_5\ HO, NO_3$. Die so entstandene Salpetersäure oxydirt nun abermals die schweflige Säure zur Schwefelsäure und beginnt den Prozess von Vorne; 3 Atome der nebenbei entstandenen salpetrigen Säure zerfallen aber bei hinreichender Wassergegenwart noch weiter in Salpetersäure und Stickoxyd. $3NO_3, HO = NO_5\ HO, 2NO_2$. Die nun zum zweiten Male solchergestalt gebildete Salpetersäure hilft wieder etwas schwefelige Säure in Schwefelsäure umbilden, und reassumirt die ganze Kette des Prozesses; das Stickoxyd aber nimmt den Sauerstoff der gleicherzeit in den Bereich des Prozesses gezogenen Athmosphäre auf, wird hiebei zur Untersalpetersäure, $NO_2 + O_2 = NO_4$, und eben dadurch zu einem neuen Rade in dem wunderbaren perpetuum mobile dieses Prozesses, zu einer neuen Phase in dieser endlosen Reihe in sich selbst zurückkehrender Oxydationen, Desoxydationen und Spaltungen; die Stickoxydverbindungen schalten sich wie ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0262-8 DFG

mechanischer Transporteur, wie eine elastische Druckfeder zwischen die beiden indifferenten Gase der schwefligen Säure und des Sauerstoffes ein, indem sie momentan die oxydirende Kraft des Letzteren empfinden, um sie sogleich der schwefligen Säure fühlen zu lassen; vielleicht, dass mancher geheimnissvolle Gährungs- und Spaltungsprozess der organischen Natur in ganz ähnlicher einfacher Weise von Statten geht. Der Theorie nach würde man mit einer ursprünglichen Menge von Granen Salpetersäure ins Endlose Tausende von Zentnern Schwefelsäure bereiten können; die theilweise Absorption der Gase in dem gebildeten Schwefelsäurehydrate, die praktische Unmöglichkeit, luftdicht schliessende Apparate im Grossen darzustellen, mehr noch aber als Beides der Umstand, dass die stete Verarmung der Luft der Bildungsstätte an Sauerstoff und ihr dadurch stets wachsender Stickstoffgehalt die oxydirende Vermittlungsrolle der Stickoxydverbindungen bald vereiteln, wodurch eine Lüftung des Verbrennungs- und Oxydationsheerdes unvermeidlich wird, veranlassen einen empfindlichen Verlust an diesen Schwefelsäure erzeugenden Gasen, der vielleicht am stärksten in die ökonomische Waagschaale fällt; eben das hat mich theoretisch zu der Vermuthung geführt, es liessen sich diese kostspieligen Gase durch Ozon substituiren, das doch sonst so kräftig alle indirekten Oxydationen auf direkte Weise vollbringt. Das Experiment im Kleinen hat meine theoretische Anticipation auf das schlagendste bestätigt. Ich füllte einen gewöhnlichen Aspirator mit Schwefelkohlenstoff und goss oben auf eine absperrende Schichte destillirten Wassers, auf dieselbe wurde ein schwimmendes Schälchen mit angezündeten Stücken reinen Schwefels gesetzt; diese ganze Füllung geschah durch den sehr weiten Hals der Aspiratorsflasche. Unmittelbar darauf wurde der Kork luftdicht eingepasst, der in seiner centralen Bohrung den kurzen Vertikalschenkel eines rechtwinklich gebogenen Gasleitungsrohres trug, dessen längerer Horizontalschenkel nach intermediären Einschaltung eines Liebig'schen Kaliapparates mit dem Liebig'schen Kühlrohre kommunizirte, in dessen centraler Röhre Stücke wachsgelben Phosphors mit Wasser befeuchtet, ausgebreitet lagen, deren feuergefährliche Erhitzung durch das zu- und abfliessende Wasser des Kühlapparats verhüthet war. Es ist selbstverständlich, dass die Füllung der Aspiratorflasche keine vollständige war, um einen Luftraum für das schwimmende Schälchen, mit seinem brennenden Schwefel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0263-4 DFG

zu gewinnen. Wurde nun die Pipe der Aspiratorflasche unten geöffnet, so dass tropfenweise die Flüssigkeit ausfloss, so musste die in gleicher Weise von dem Apparate eingeschlürfte Luft durch die frei endigende Röhre des Kühlapparats über den feuchten Phosphor streichen, wobei ihr Sauerstoff bekannter Massen ozonisirt wird; um aber diese ozonisirte Luft von Phosphordampf, phosphoriger und Phosphorsäure gewissenhaft zu reinigen, ward sie gezwungen, durch die Kalilauge des eingeschalteten Absorptionsapparats zu streichen, an welche sie die genannten Verunreinigungen abgab. Die solchergestalt gereinigte ozonisirte Luft trat in den mit Schwefligsäure-Dämpfen gefüllten Luftraum der Aspiratorflasche, daselbst die schliessliche Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure veranlassend, denn es zeigte sich nach dem Ablaufen des Inhaltes bis zur aufschwimmenden Wasserschichte diese Letztere stark sauer, lakmusröthend und alle karakteristischen Reaktionen sehr verdünnter Schwefelsäure gebend. Die Bildungsfähigkeit der Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Ozon ist somit allerdings eine experimentelle Thatsache geworden, ob sie aber auch das Prinzip einer praktischen Gewinnungsmethode dieser Säure werden könne, ist ein weiteres, hievon ganz verschiedenes Problem, mit dessen Lösung ich noch immer beschäftigt bin.

Um den Prozess der indirekten Oxydation der schwefligen Säure durch Stickoxydverbindungen zu realisiren, musste auf ein Material für Kammerwände in jenen kolossalen Dimensionen gedacht werden, wie sie der industrielle Fortschritt verlangt; in dieser Beziehung hat das Blei allen Anforderungen der Technik entsprochen.

Die Dämpfe des in einem Zugofen verbrennenden Schwefels gelangen durch eine Röhre in die kleine Vorkammer, in welcher über Staffeln aus Steingut aus einem mit leicht regulirbarem Ausflusse versehenen Gefässe Salpetersäure zufliesst, die sich weiter mit der in der Vorkammer bereits gebildeten Schwefelsäure durch ein Rohr in eine der spätern Kammern bewegt, während die schweflige und Untersalpetersäure durch die obere Zugröhre der Vorkammer in die erste eigentliche Kammer einmünden. In einer Reihe von Kammern, die durch die Röhrenleitung eines geheizten Wasserkessels, mit Wasserdampf und andrerseits mit Stickstoffverbindungen gespeist werden, geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich, wobei man den Betrieb derart regelt, dass

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0264-0 DFG

in den letzten Kammern der Sauerstoffgehalt der Luft noch gerade hinreicht, um das Stickoxydgas zu Untersalpetersäure zu oxydiren, die von der Schwefelsäure absorbirt wird und desshalb nicht mit der entsauerstofften Luft als Verlust entweichen kann. Alle Kammern kommuniziren mit einer in der Mitte befindlichen Hauptkammer, auf deren Boden sich durch Zuflüsse von allen Seiten die gebildete Schwefelsäure ansammelt und von Zeit zu Zeit nach hinlänglicher Konzentration abgezapft und entleert wird. In Beziehung auf die Speisung der Kammern mit Wasser ist der Umstand sehr zu beherzigen, dass bei Wassermangel krystallisirende Verbindungen zwischen Schwefelsäure und Stickstoffoxyden entstehen, namentlich SO_3 NO_3, die sich an den Wänden der Bleikammern ansetzen und den Prozess völlig ins Stocken bringen, glücklicher Weise aber durch erneuerten Wasserzutritt sogleich wieder zerlegt werden. Es ergibt sich hieraus auch die Gränze der in der Kammer erreichbaren Konzentration der Säure, denn würde das spezifische Gewicht, 1,63 erreicht, so wäre die Schwefelsäure gerade mit soviel Wasser vereinigt; als sie überhaupt chemisch zu binden vermag. Der Hinzutritt neuer Säure würde somit eine nothwendige Wasserverarmung des Kammerraumes und die Entstehung der Bleikammerkrystalle zur Folge haben. In der Praxis ist es gut, die Konzentration nicht über 1,5 steigen, und nicht viel unter 1,4 sinken zu lassen, weil auch eine zu verdünnte Säure durch ihre Absorption von schwefliger Säure und die Kostspieligkeit ihrer Abdampfung empfindliche Nachtheile bietet. Die abgezapfte Kammersäure wird in flachen offenen Bleipfannen auf freiem Feuer bis zum spezifischen Gewichte 1,75 abgedampft, eine weitere Konzentration ist auch hier nicht möglich, theils, weil nun bereits Schwefelsäure zu entweichen beginnt, theils, weil die Säure bei höherer Konzentration die Bleipfanne zerfrässe. Die schliessliche Konzentration bis zu der im Handel geforderten Stärke geschieht in Platinretorten; die hiebei abdestillirende verdünnte Schwefelsäure ist so rein, dass es fast nicht billig ist, sie in die Bleikammer zurückzugiessen, sondern weitaus räthlicher erscheint, sie für sich durch Abdampfung zu konzentriren, um ein chemisch reines Produkt darzustellen.

Man stellt gegenwärtig aus 100 Theilen Schwefel 310 Theile Säure dar, also nur um 19 Theile weniger, als die Theorie erfordert, was etwa einem Verluste von 6 Theilen Schwefel entspräche;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0265-6 DFG

um die aus Schwefel gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, sind 50 Perzente Sauerstoff vom Gewichte des Schwefels nöthig. Der anfängliche Verbrauch von 10 Perzent Salpetersäure ist durch verbesserte Kammerkonstruktion auf 4 Perzente gesunken. Um eine normalgrädige Kammersäure vom spez. Gewichte 1,5 zu erzeugen, müssen für je 2 Theile Schwefel 5 Theile Wasser konkurriren; zwischen dem Kammerraum und der Säureausbeute existirt ein solches beiläufiges Verhältniss, dass für je 20 Kubikfusse Rauminhalt circa 1 Pfund täglicher Ausbeute an konzentrirter Säure entfiele.

Die englische Schwefelsäure stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit vom spezifichen Gewichte 183 dar, ist ungemein hyproskopisch und erhitzt sich mit Wasser, ohne an der Luft zu rauchen. Sie verkohlt organische Stoffe unter Wasserentziehung, das sie sich aus den Elementen derselben neu bildet. Beim Sieden derselben entweicht anfangs eine mehr wässrige Säure, bis der stets fortrückende Siedepunkt auf 326 gestiegen ist, wo dann auf 1 Aeq. Schwefelsäure geradezu 1 Aeq. Wasser entfällt. Fraktionnirt man in diesem Momente die Destillation, so kann man solchergestalt sehr reines Schwefelsäurehydrat darstellen.

Die wasserfreie Schwefelsäure, Oleum Vitrioli glaciale das Eisöl, ist eine in faserig zähen Krystallen erstarrende Masse vom spezifischen Gewichte 1,97; die bei 25 Graden schmilzt, um 10 Grade höher bereits siedet, mit Jod eine krystallinische Verbindung eingeht, Schwefel auflöst und mit Wasser fast explodirt.

Die Schwefelsäure bildet drei streng karakterisirte Hydrate: 1. Das Monohydrat; SO^3. HO, vom spezifischem Gewichte 1,84 dem konstanten Siedpunkte 326 und der Fähigkeit, in offenen Gefässen bis auf 0^0 abgekühlt und bewegt zu erstarren.

Sie bildet die Hauptmasse der englischen Schwefelsäure. 2. Das Dihydrat SO_3. 2HO hat das spez. Gewicht 1,79, den Siedepunkt bei 224^0, seinen Erstarrungspunkt bei $+ 8^0$, wo es grosse rhombische Prismen bildet, welcher Weg auch zu seiner Darstellung aus einer minder konzentrirten englischen Schwefelsäure benützt werden kann. Es verdampft nicht unverändert, sondern gibt unter stetem Fortrücken des Siedepunktes, Wasser aus, sich in das erste Hydrat verwandelnd, auch durch das Abdampfen einer verdünnteren Säure, die 200^0 aber nicht übersteigen darf, entsteht es. 3. Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0266-1 DFG

Trihydrat der Schwefelsäure $SO_3 . 3HO$ hat das spez. Gewicht von 1,63, enthält die grösste Menge Wasser, welches die Schwefelsäure zu binden vermag, besitzt keinen konstanten Siedepunkt beginnt aber bei 175° zu kochen, worauf bis 200° nur Wasser verdunstet. Es erstarrt selbst bei — 10° noch nicht und lässt sich daher auf keine andere Weise darstellen, als durch die arcometrische Kontrolle.

Bei sehr konzentrirten Schwefelsäuren macht sich das Steigen oder Fallen um 1 bis 2 Perzente im Gehalte an wasserfreier Säure erst in der vierten Decimalstelle des spez. Gewichtes bemerkbar, während bei verdünnteren sich dasselbe schon in der zweiten Decimalstelle offenbart.

Unter den Verunreinigungen der Schwefelsäuresorten des Handels die meist 2—3 Prozente der Säure ausmachen, sind: arsenige Säure, Bleioxyd, Salze überhaupt, Salpetersäure, Untersalpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, organische Stoffe und Selen aufzuführen.

1. Arsenige Säure. Sie stammt entweder aus arsenhältigem Schwefel oder aus arsenhältigen Kiesen, verschleppt sich in alle mit Hilfe der Schwefelsäure dargestellten Präparate, nimmt auf viele technische Verwendungen nicht den mindesten Einfluss, ist dafür strenge aus dem Arzneischatz zu verbannen, da sie überdies kaum auf eine ökonomisch mögliche Weise aus der Säure auszuscheiden sein dürfte. Zu diesem Behufe wäre eine Verdünnung mit Wasser, Sättigung mit Schwefelwasserstoff, Decanthation oder Filtration über Glaspulver und Konzentration des Filtrats in flachen Schaalen noch der kürzeste und bequemste Weg, wenn ein spez. Gewicht von 1,73 genügte.

Sollte aber das Schwefelsäure-Monohydrat dargestellt werden, so müsste aus einer Glasretorte bei 326° destillirt werden, wobei das heftige Stossen und die Gefahr des Springens der Gefässe kaum durch grosse Massen zusammengeballten und hineingeworfenen Platindrahts bewältigt und vermieden werden kann. Die Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen geschieht nicht gut durch Schwefelwasserstoff, weil die leicht entstehende von Eisenoxyd, schwefliger Säure, Untersalpetersäure stammende gelblichweisse milchige Schwefelfällung einerseits und die braunschwarze von Bleisulfuret herrührende Fällung andererseits den einer kleinen Menge von Arsen gebührenden gelben Niederschlag völlig maskiren könnten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0267-7 DFG

Der unter den bereits erörterten Cautelen in Thätigkeit gesetzte Marsh'sche Apparat ist der einzig höhere und massgebende Richter über den Arsengehalt einer officinellen Säure. Zu diesem Behufe wird sie aufgekocht, um die schweflige Säure und die Stickoxydverbindungen zu verjagen; und dann unmittelbar in verdünntem Zustande auf das Zink der Entbindungsflasche gegossen. Sollte es sich um die Ermittlung so äusserst geringer Arsenspuren handeln, dass die zur Wahrscheinlichkeit eines Erfolges nöthige Menge der rohen Säure im Marsh'schen Apparate von gewöhnlichen Dimensionen kaum nachzufüllen wäre, so wäre es gerathen, die konzentrirte Säure aus einer geräumigen Retorte mit einer kleinen Menge von Kochsalz zu destilliren und das übergehende Arsenchlorid in dem Wasser der Vorlage aufzufangen, mit dem es sich in Salzsäure und arsenige Säure umsetzt, die sodann wie gewöhnlich im Marsh'schen Apparate ermittelt wird.

2. Eine konstante Verunreinigung der englischen Schwefelsäure ist ferner das Bleioxyd. Zur Entdeckung desselben verdünne man die Säure mit Wasser, worauf eine weisse Trübung, resp. Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd entstehen wird, da dieses Salz nur in der konzentrirtesten Säure löslich ist. Diese weisse Fällung, oder falls sie ausbliebe, die verdünnte Säure wird dann mit Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Schwefelblei erkennen lassen.

3. Im Platinatiegel muss die Säure vollständig flüchtig sein und beim Neutralisiren mit Ammoniak in verdünntem Zustande muss sie völlig klar bleiben.

In dem beim Abrauchen erhaltenen Rückstande lässt sich Eisenoxyd nach vorangehender Ansäuerung mit Salzsäure durch Blutlaugensalz, Thonerde durch Glühen mit Kobaltsalution, Kalk durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und Kali durch Platinchlorid entdecken.

4. Die in den Bleikammern dargestellte englische Schwefelsäure habe fast immer einen kleinen Gehalt an Salpeter- und Untersalpetersäure, den man sehr leicht entdeckt, wenn man die fragliche Säure in schiefem langsamen Strome in ein Gefäss mit konzentrirter Eisenvitriollösung so eingiesst, dass sie ihrer Schwere zufolge theilweise unvermischt zu Boden sinkt. An der Trennungsfläche beider Medien zeigt sich dann eine braunrothe intensive Färbung, die beim Schütteln unter brausender Entwicklung gelbrother

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0268-3 DFG

Dämpfe verschwindet. Zur Reinigung von diesen in vielen Fällen unwillkommenen Bestandtheilen ist es am sichersten, schwefligsaures Ammoniak etwa 0,2 bis 0,5 Perzente der Säure zuzusetzen, und sie damit zu erwärmen. Es bildet sich auf diese Weise Schwefelsäure, Wasser und Stickstoff, welcher als Gas entweicht. NO_4, $SO_2 . NH_4 O = SO_3$, $4HO$, N_2.

5. Die seltene und nur zufällige Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salzsäure wird in der verdünnten Probe durch Silberlösung verrathen und durch blosses Aufkochen entfernt.

6. Für das Nordhauser-Oel ist die schweflige Säure eine konstante Verunreinigung, welche in der verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoffwasser als milchige Trübung ausgeschiedenen Schwefels, (SO_2, $S_2 H_2 = S_3$, $2HO$) durch Auflösung der Zinnfeile in Salzsäure als braune Fällung von Zinnsulfur ($4Sn Cl$, $2Cl H$, $SO^2 = \underline{Sn S}$, $3Sn Cl_2$, $2HO$) sich verräth, und sehr leicht durch Erwärmen verjagt wird.

7. Die Gegenwart organischer Substanzen ist in einer völlig wasserklaren, farblosen Säure wohl gänzlich ausgeschlossen; sie erzeugt immer eine gelbliche bis bräunliche Farbe, und häufig scheiden sich kohlige schwarze Flöckchen aus. Zugleich verräth sich schweflige Säure durch den Geruch und ihre Reaktionen, denn die Schwefelsäure entzieht den organischen Stoffen nicht nur Wasser, sie dadurch verkohlend, sondern tritt auch Sauerstoff an sie ab, sich dadurch zu schwefliger Säure reduzirend. Die blosse braune Farbe ist aber noch kein Beweisgrund organischer Verunreinigungen, da das Nordhauser-Oel häufig ohne alle organischen Stoffe eine ähnliche Nuançe zeigt. Durch Kochen einer so verunreinigten Säure wird die Farbe bedeutend nach dunkeln, und sich eine grosse Menge schwefliger Säure entwickeln. Eine Entfärbung eines solchen Präparates wäre durch unterchlorigsaures Ammoniak und Untersalpetersäure möglich. Die Endprodukte dieses Zerstörungsprozesses, Kohlensäure, Stickgas, Wasser, Salzsäure und freies Chlor wären allerdings durch Kochen der Säure gänzlich zu verjagen; ökonomischer und räthlicher ist es aber immer, ein solches Produkt der kostspieligen Reinigung wegen lieber ganz zurückzuweisen, und es solchen Prozessen der Technik zuzuweisen, für die diese Verunreinigung gleichgültig sein kann.

8. Selengehalt, der im Nordhauser-Oele wohl häufiger ist, als in der englischen Schwefelsäure, ertheilt dem Präparate

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0269-1 DFG

eine dunkelolivengrüne Färbung und verräth sich bei hoher Verdünnung durch eine rothe flockige Fällung; in dem rothen Schlamme der Schwefelsäurefabriken wurde ja von Berzelius zuerst das Selen entdeckt. Schon im Schwefel pflegt die Farbe gewisse Vermuthungen über zwei seiner wichtigsten Verunreinigungen zu erlauben; hat er nämlich statt der nach ihm benannten reingelben Nuance mehr eine ins Grüne ziehende, so ist er selen-, und bei einer mehr ins Orange ziehenden, — arsenhältig.

Als Reagens auf Schwefelsäure bedient man sich einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorbaryumlösung; die durch sie hervorgerufene weisse Fällung beweist die Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass keine durch Chlor fällbare Substanz da war. Noch sicherer ist es, eine mit Salpetersäure angesäuerter Lösung essigsauren oder salpetersauren Baryts in mässiger Verdünnung als Reagens auf Schwefelsäure zu benützen, um sich apriorisch gegen alle analytischen Täuschungen zu verwahren. Dieses Verfahren hat aber nur auf nassem Wege Anwendung; bei denjenigen Sulfaten, die in Wasser so zu sagen völlig unlöslich sind: schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Strontian, ist es nöthig, den pyrochemischen Weg zu gehen. Zu diesem Behufe übergiesst und digerirt man die Substanz mit verdünnter Säure zur Zerlegung und Entfernung etwa vorhandener Sulfurete. Die so gewaschene Masse wird mit Soda und Stärke zu einem Brei verrieben, und entweder in einem bedeckten Tiegelchen auf Kohlenfeuer oder in dem Heerdgrübchen der Löthrohrkohle durch die Reduktionsflamme des Löthrohrs geglüht. Das Sulfat verwandelt sich dabei in ein Sulfuret, wesshalb der Glührückstand mit Salzsäure übergossen, Hydrothion entwickelt, dass nach faulen Eiern riecht und ein Bleipapier schwärzt. Man kann auch den Glührückstand auf einen Silberlöffel bringen, und dort mit Salzsäure befeuchten; nach dem Wegspülen bleibt ein brauner Fleck von Schwefelsilber. Diese ganze Probe lässt sich folgendermassen schematisiren, wenn man bedenkt, dass die Stärke schlechthin nur als kohlenhältige, organische Substanz wirkt: $SO_3\ Ba\ O,\ C_4, = C_4\ O_4,\ \underline{S\ Ba};\ S\ Ba,\ Cl\ H = Ba\ Cl,\ \underline{SH};\ SH, Pb\,O = HO, \underline{Pb\,S}$.

Die quantitative Analyse der Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege nach demselben Prinzipe, wie ihre Ausmittlung. Die entstandene Barytfällung wird auf einem tarirten Filter kochend heiss gesammelt, anfangs mit sehr verdünnter Salzsäure und endlich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0270-2 DFG

mit siedendem Wasser völlig gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Filtertara erfährt man so das Gewicht des schwefelsauren Baryts; 100 Theile desselben entsprechen aber 33 Theilen wasserfreier und 40,5 Theilen des ersten Schwefelsäurehydrats.

Acidimetrische Proben auf Schwefelsäure lassen sich zweierlei durchführen, die Reinheit des Präparats vorausgesetzt. 1. Man stellt sich, wie dies beim Essige erwähnt wurde, die Normalsodalösung dar durch Auflösung von 53,2 Grammen wasserfreien, kohlensauren Natrons und Verdünnung dieser Lösung mit destillirtem Wasser bis zum Rauminhalte eines Litres, sodann wiegt man entweder 40 oder 49 Decigramme der zu prüfenden Schwefelsäure ab und vollführt das acidimetrische Neutralisationsgeschäft. Die Anzahl Kubikzentimeter der zur Neutralisation verbrauchten Normalsodalösung entsprechen im erstern Falle den Perzenten anhydrischer Schwefelsäure, im zweiten Falle geben sie die Perzente des ersten Schwefelsäurehydrats. 2. Man dampft eine gewogene Menge der fraglichen Säure über einer überflüssigen gleichfalls gewogenen Menge reinen Bleioxydes bis zur Trockne ab. Die Gewichtszunahme die sich bei der nunmehrigen Wägung des Bleioxyds herausstellt, gebührt der mit einem Theile des Bleioxyds verbundenen wasserfreien Schwefelsäure; eine einfache Proportion hilft mit Berücksichtigung des Gewichts der verbrauchten Säure die Perzente berechnen.

Ueber die biochemischen, therapeutischen Bezüge dieser Säure wird im nächsten Abschnitte das Nöthige beigebracht werden.

XXV.

Acidum sulfuricum concentratum rectificatum, reine konzentrirte Schwefelsäure, Oleum Vitrioli depuratum.

Rp. Englische Schwefelsäure . . Zwei Pfunde.

Diese Menge wird zur Verhüthung einer Beschmutzung des Retortenhalses mittelst eines langhalsigen Trichters in eine Glasretorte gegossen, deren Rauminhalt so gross ist, dass nach dieser Beschickung die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0271-8 DFG

Hälfte desselben leer bleibe. Nach Hinzugeben einiger Platinstücke werde aus der schräg abwärts gerichteten im Sandbade gehitzten Retorte in eine lose angestossene Vorlage destillirt. Die erste, ein Sechszehntel der Flüssigkeit betragende Fraktion des Destillats wird beseitigt, und dann in eine vorgewärmte neue Vorlage bis zu einem Rückstand von . . . . . Vier Unzen die Destillation fortgesetzt. Ein allzuheftiges Sieden, wodurch der Retorteninhalt in die Vorlage übergerissen würde, muss strenge vermieden werden. Die rektifizirte Säure ist in mit Glaspfropfen verschlossenen Flaschen aufzubewahren.

Sie sei ölartig flüssig, farb- und geruchlos höchst ätzend und sauer, vom spezifischen Gewichte 1,845, einem Gehalte von 81 Perzenten wasserfreier Schwefelsäure, vollständig flüchtig und weder mit Salpeter- oder Untersalpetersäure, noch mit arseniger oder schwefliger Säuren, noch endlich mit Metallen verunreinigt.

Ueber den Vorgang der Destillation selbst als einen bereits mehrfach besprochenen, erübrigt hier kein Wort mehr. Erwähnung aber verdient hier der Umstand, den die Pharmakopoe zuerst namhaft macht, nämlich das Eintragen von Platinastückchen; die ganze Sache verhält sich so: Flüssigkeiten haben ein äusserst geringes Leitungsvermögen für Wärme, hingegen wird ihr spezifisches Gewicht oder ihre Dichte derart durch Wärmezufuhr verringert, dass die der Wärmequelle nächste Flüssigkeitsschicht, die zugleich bei der gewöhnlichen Feuerung von unten die tiefste ist, als heisseste auch die leichteste wird, aufsteigt, einer sinkenden, kälteren Platz macht und so eine stete Strömung der Flüssigkeit unterhält. Oelartige Konsistenz und hohe Eigenschwere sind für diese Strömung die unerlässliche Bedingung einer gleichförmigen Erwärmung der Flüssigkeiten, an und für sich höchst störende Momente; nun kömmt noch in speziellem Falle dazu, dass die rohe Schwefelsäure nach theilweisem Abdunsten einen feinen Schlamm schwefelsauren Bleioxyds ausscheidet, der als ein sehr schlechter Wärmeleiter die Feuerwand der Retorte überkleidet, die Einstrahlung der Wärmequelle hindert, der gleichförmigen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0272-4 DFG

Erwärmung der Flüssigkeit einen Damm entgegenstellt, eine Ueberhitzung der von der Flüssigkeit gleichsam abgeschlossenen Glaswand hervorruft und, wenn er endlich in Folge dieser selber einreisst und zerklüftet, durch den plötzlichen Contact des glühenden Retortenbodens mit der weit kälteren Flüssigkeit ein Springen des ersteren oder doch ein heftiges Stossen der letzteren und eine gefährliche, fast explosible Dampfbildung hervorruft. Noch viel höher wird die missliche Gefahr aller dieser Umstände, die häufig durch Hinüberschleudern das Destillat verunreinigen, oder durch Bersten der Gefässe den Arbeiter um die ganze Ausbeute betrügen, durch den reichlicheren Gehalt an Salzen in gewissen Schwefelsäuresorten getrieben, die bei fortschreitendem Abdunsten der Flüssigkeit sich starr abscheiden und alle Nachtheile eines echten Pfannen- oder Kesselsteins herbeiführen. Zwei Umstände sind also hier hauptsächlich zu vermeiden, erstens die träge, einseitige, ungleichförmige, bloss schichtenweise von unten auf erfolgende Erwärmung der Flüssigkeit und zweitens die inkrustirende Ablagerung eines zähschlammigen starren kohärenten Retortenbelegs. Macht man nun aus feinem Platindraht ein Gewölle, mehrere ovale, ziemlich bauschige Knäuel, die man durch den Retortentubulus oder Hals hindurch zwängt, und in dem Bauche der Retorte eines über das andere fast so hoch aufschichtet, als das Niveau der abzurauchenden Flüssigkeit ragt, so hat man beide Uebelstände völlig beseitigt. Die Retortenwand kann in Berührung mit einem Metalle, das die höchste Wärmeleitungsfähigkeit besitzt, nie überhitzt werden und nie springen; die Flüssigkeit wird nicht nur träge von dem Areale, des von der Flamme bespülten Retortenbodens aus erwärmt, sie ist vielmehr so zu sagen von Wärmequelladern durchzogen und an einer Masse Punkten in ihrem Innern erhitzt, zur Strömung und Vergasung disponirt, da jedes Platindrathsegment die durch Vermittlung der Glaswand von der Flamme überkommene Wärme mit Blitzesschnelle bis tief ins Innere der Flüssigkeit fortpflanzt; eben dieses Flechtwerk von Platindraht wirkt aber auch wie Gradiretagen den Schlamm auf sich niederschlagend, und eine kohärente Inkrustation der Gefässwand vereitelnd. Das Platinmetall wird von kochender Schwefelsäure nicht im mindesten angegriffen, es repräsentirt in diesem Prozesse ein Kapital, das unversehrt sich erhält und in der Schonung der Gefässe und Sicherung seiner Ausbeute seine Zinsen trägt. Man darf aber auch mit der Anwendung des Pla-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0273-0
DFG

tinadrahts nicht sparen: und — wer die Vorschrift der Pharmakopoe wörtlich verstünde und etwa durch das empirische Hineinwerfen von ein Paar Platinstückchen alles gethan zu haben glaubte, der würde nicht nur ein sehr obskures physikalisches Urtheil verrathen, sondern auch die früher erwähnten Früchte dieses Verfahrens nicht ernten, weil er sie nicht gesäet hat. Eine gleichfalls nur halbe Massregel ist das Eintragen von Quarzstückchen, da sie kaum eine grössere Wärmeleitungsfähigkeit, als das Glas der Retorte besitzen. Wer den für die Flüssigkeit bestimmten Raumtheil seiner Retorte mit Platindrathgewölbe dicht anfüllt (wobei allerdings die Kosten der einmaligen Einschaffung des unversehrt bleibenden Platins gerade nicht gering sind), der hat die Sicherheit, dass ihm nie ein Gefäss springen, nie die Vorlage verunreinigt werden und die Schwefelsäure so leicht kochen und destilliren wird, wie Wasser. Die schräge Neigung der Retorte nach abwärts, die Vermeidung jedes Lutums aus organischen Stoffen, die geringe Füllung der geräumigen Retorten sind Umstände, die sich von selbst verstehen. Eine Abkühlung der Vorlage findet nicht statt, weil die Destillation nie so hoch getrieben werden darf, dass die höchst spannungskräftigen Schwefelsäuredämpfe noch unverdichtet in die Vorlage gelangten. Sie müssen sich bereits im Retortengewölbe wieder verdichten und in den schrägabwärts gerichteten Retortenhalse als tropfbarflüssiges Rektifikat in die Vorlage träufeln. Dass die Pharmakopoe ein Sandbad vorschlägt, ist ganz gerechtfertigt, weil bei grösseren Operationen die Retorten die Last der Schwefelsäure kaum mehr ohne allseitige Stützung, wie sie das Sandbad eben leistet, zu tragen vermöchten. Kleine Mengen können allerdings auch auf offenem Feuer destillirt werden, nur müssen dann Thonkränze, Blechschirme, Drathnetze oder ein Beschlag der Retorte selbst mit einer Fritte aus Lehm mit Soda (Glätte oder Borax) als Dämpfer und Regulatoren der Hitze angewendet werden. Mit einer je geringeren Ausbeute man sich zufrieden gibt, um so geringer sind die Gefahren, die überhaupt erst bei den zwei letzten Drittheilen der Destillation eintreten. Hat sich der Unfall einer Berstung des Destillationsgefässes dennoch ereignet, so hat man, wenn noch so viel Zeit gestattet ist, alle Fenster und Thüren zu öffnen, und sich sofort rasch aus dem Raume zu entfernen, bis Abkühlung und Ventilation die höchst gefährlichen schwefelsauren Dämpfe verjagten; dann erst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0274-6 DFG

kann man an ein Retten der Rückstände, an ein Wegräumen des Schuttes denken, wobei man immer noch die höchst ätzende, alles verkohlende Wirkung der Schwefelsäure und ihre grosse Erhitzung mit Wasser im Auge behalten muss. Unmittelbar nach dem Bersten aber, sammeln und scheuern wollen wäre eine sehr übelberathene Oekonomie und eine Tollkühnheit, die das Leben kosten könnte.

Um die 6 Perzente in der engl. Bleikammersäure enthaltenen Wasserüberschusses und die flüchtigen Verunreinungen los zu werden, ist es am gerathensten, die erste Fraktion im Betrage von 8 Perzenten des Gesammtdestillats zu entfernen. Die Pharmakopoe normirt hiezu etwas über 6 Perzente oder ein Sechszehntel, was in vielen Fällen kaum genügen könnte. Tritt an die Stelle des anfänglichen Siedegeräusches ein dumpfes Stossen, füllt sich nach längeren Pausen der stark erschütterte Apparat plötzlich mit dichtem Dampfe, so ist es wohl am gerathensten für den Vorsichtigen, die ganze Operation zu unterbrechen und sich mit der bisherigen Ausbeute zu begnügen, wenn auch ein grösserer Rückstand verbliebe, als der in der Vorschrift der Pharmakopoe normirte von 4 Unzen. Es kann *ja*, um alle ökonomischen Skrupel zu besiegen, dieser *Rückstand* zur Schwefelwasserstoffentwicklung aus Schwefeleisen benützt werden.

Die Schwefelsäure veranlasst in Folge ihrer hohen Verwandtschaft zu Wasser, wenn sie im Contacte mit organischen Körpern dasselbe nicht in hinreichender Menge fertig vorfindet, die Neubildung desselben aus seinen Elementen auf Kosten der zerstörten organischen Substanz, der Rest dieser zerstörten organischen Substanz wird desshalb relativ kohlenreicher und dunkler von Farbe sein. Dies ist die Erklärung der bei Vergiftung mit dieser Säure auftretenden schwarzen und dunkelbraunen Schorfe. Bei ihrer Vereinigung mit Wasser tritt eine bedeutende Erhitzung auf, welche wesentlich die Organzerstörung unterstützt und befördert, diese Wirkung der Schwefelsäure tritt begreiflicher Weise um so stärker auf, je wasserärmer und konzentrirter sie ist; jenseits des dritten Hydrats bei 1,63 spezifischem Gewichte hört sie völlig auf und macht einer andern Platz, die in der Schwellung und Entzündung, aber nicht mehr in der Zerstörung und Verschorfung der Organe ihren Ausdruck findet. Ins Blut kann die Schwefelsäure bei unversehrtem Gefässe und ohne Symp-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0275-1 DFG

tome tödtlicher Vergiftung nur in der Form eines Alkalisulfats treten, das rasch die Cirkulation durchsetzt, um in der Niere wieder ausgeschieden zu werden.

Die Gegenwart der Alkalisulfate im Blute ist aber keine gleichgültige; sie setzt für die endosmotischen Beziehungen der Blutkörperchen wesentliche und eingreifende Veränderungen und für die Therapie der schwefelsauren Salze, namentlich des Bittersalzes ist es von Wichtigkeit, lieber eine grössere Dosis dieser salinischen Purganzen auf einmal zu verabreichen, als den Kranken mit ängstlich kleinen öfteren Gaben zu behandeln, weil im erstern Falle die hygroskopische Wirkung dieser Salze und die Diffusionsbeziehungen ihrer Lösung im Darmkanal ihre Resorption ins Blut nahezu gänzlich vereiteln und die gewünschte Diarrhoe als therapeutischen Ausschlag bewirken, während im zweiten Falle, wo sie in bedeutendem Masse zur Resorption gelangen, und nicht durch den After, sondern durch die Niere austreten, das Blut von diesen lästigen und gefährlichen Gästen überschwemmt wird, die der excrementellen Mauser des Lebens angehören und das endosmotische Zellenleben beirren. Freie Schwefelsäure im verdünnten Zustande oder mit Alkohol als acidum Halleri muss, da sie einerseits nicht verschorfend mehr wirken kann und andererseits als Alkalisalz den Organismus verlässt, eine doppelte Wirkung besitzen: eine topische, welche in einer Reizung, Schwellung und Entzündung der unmittelbar betroffenen Gewebe besteht und eine allgemeine oder Blut- (Humoral-) Wirkung, deren allgemeinster Ausdruck die Verarmung des Körpers an Alkalien ist und die wir zwar übersichtlich begreifen, wenn wir an die Unerlässlichkeit dieser basischen Körper bei der Lösung der eiweissartigen Stoffe, bei der Verflüssigung und Verführung des gesammten Materials der Zellenbildung denken, ohne sie aber speziell formuliren und erklären zu können.

Die chemisch reine Schwefelsäure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,854 bis 1,85, ohne Geruch von starksaurem ätzenden Geschmacke, die durch folgende Kriterien ihre officinelle Reinheit bekundet: 1. Beim Abrauchen darf sie keinen Rückstand hinterlassen (Salze). 2. Beim Verdünnen mit Wasser darf sie weder weiss gefällt werden (Bleioxyd), noch roth (Selen). 3. Beim Sättigen der verdünnten Säure mit Hydrothion darf weder eine Schwefelmilch (Eisenoxyd oder schweflige Säure) noch ein gelber Niederschlag (Arsen, Cadmium, Zinn) noch eine dunkle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0276-7 DFG

schwarzbraune Fällung (Blei und Kupfer) eintreten. 4. Beim Neutralisiren mit Ammoniak und sofortigem Verdünnen mit Wasser muss sie völlig klar bleiben ohne rostbraune (Eisenoxyd) oder weisse gallertige Flocken (Thonerde) abzuscheiden und ohne einen Stich in Bläulich zu zeigen (Kupfer). 5. Die mit Wasser verdünnte Säure darf durch Silberlösung nicht getrübt werden (Chlor). 6. Mit salzsaurer Zinnchlorurlösung soll kein brauner Niederschlag entstehen (schweflige Säure). 7. Die mit Ammoniak fast neutralisirte und mit Wasser verdünnte Säure darf durch Blutlaugensalz nicht blau (Eisenoxyd) und nicht roth (Kupfer) gefärbt oder gefällt werden, sie darf 8. durch kleesaures Ammoniak, gelöst in Essigsäure, keine weisse Fällung (Kalk) erzeugen. 9. Wenn man die Säure mit Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt und digerirt, und hierauf mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak versetzt, so darf nach dem Verdunsten des Filtrates kein feuerfester Rückstand bleiben (Alkalien), der in salzsaurer Lösung durch Platinchlorid gelb fiele (Kali). 10. Beim Zumischen der Säure zu einer Eisenvitriollösung darf nicht die dunkle Färbung der Duflos'schen Probe auftreten (Oxyde des Stickstoffs, Untersalpetersäure). 11. Das halbstündige Glühen der Spitzröhre des auf bekannte Weise in Thätigkeit gesetzten Marsh'schen Apparats darf nicht den geringsten Schmauch oder Metallspiegel von Arsen oder Selen verrathen.

XXVI.

Acidum sulfuricum rectificatum dilutum, verdünnte reine Schwefelsäure, spiritus Vitrioli.

Rp. Konzentrirte reine Schwefelsäure Eine Unze destillirtes Wasser . . . . . Sechs Unzen werden durch langsames Eintröpfeln der Säure in das Wasser gemischt. Die wasserhelle farblose Flüssigkeit besitze das spez. Gewicht 1,09 und 11 Perzente wasserfreier Säure.

Dieses Präparat ist dasselbe, wie in der frühern Pharmakopoe geblieben und stimmt mit der amerikanischen, holländischen und dänischen Norm völlig, mit der russischen und schwedischen so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0277-3 DFG

ziemlich überein. Die deutschen Pharmakopoeen verlangen das spez. Gewicht 1,12 und somit 14 Perzente wasserfreier Säure.

Die Reinheitskontrolle dieses Präparats ist die des konzentrirten im vorigen Abschnitte; die Verdünnung selbst geschieht am besten auf die Weise, dass man mit der einen Hand einen geräumigen Glaskolben, in dem sich die abgewogene Menge Wassers befindet, in kreisende Bewegung versetzt, während man mit der andern Hand die abgewogene Menge der zur Verdünnung bestimmten Säure in möglichst dünnem Strahle zugiesst, wodurch die Mischung eine möglichst rasche gleichförmige und ungefährliche wird. Gösse man hingegen umgekehrt das Wasser in die Säure, so würde, da dies unmöglich mit einem Male geschehen kann, der erst zufliessende geringe Wasserantheil mit dem Ueberschusse der konzentrirten Säure zusammentreffen, wobei eine gewaltige Erhitzung entstünde, welche ein Springen des Gefässes, Verspritzen des Inhalts ja selbst eine Beschädigung des Arbeiters zur Folge haben könnte.

Die durch ruhiges Stehen des mit einer Glasplatte bedeckten und vor Hineinfallen von Staub geschützten Kolbens allmählig erkaltete Mischung wird areometrisch auf ihr spez. Gewicht geprüft und in Flaschen gefüllt, die mit einem Glaspfropfen verschlossen sind. Würde man das noch heisse Gemisch in dünnwandige Flaschen giessen und die bis zum Rande gefüllten Flaschen mittelst des dicht eingetriebenen Glaspfropfen hermetisch verschliessen, so würde durch die Volumsverminderung und Kontraktion der erkaltenden Masse ein Vacuum entstehen, und könnte somit durch den äussern Luftdruck, der mit 12 Pfund pr. Quadratzoll wirkt ein Eindrücken der Glaswand und ein Bersten der Flaschen herbeigeführt werden.

XXVII.

Acidum tannicum, Gerbsäure, Tannin.

Rp. Grobzerstossene Galläpfel . eine beliebige Menge.

Sie werden in einen gläsernen Scheidetrichter gefüllt, der mit einem langen Halse versehen, an seinem Ende mit Baumwolle lose erfüllt und mit einem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0278-9 DFG

Korkpfropfen verstopft ist. Es wird nun von einer Mischung aus:

Äther . . . . . Vier Masstheilen
Höchst rektifizirtem Weingeiste Einem Masstheile

soviel aufgegossen, dass die Galläpfel gerade bedeckt sind. Man lasse sie nun 48 Stunden über, an einem kalten Orte stehen; hierauf wird der Kork entfernt und die abtropfende Flüssigkeit in einer Glasflasche gesammelt.

Die Galläpfel werden sodann mit einer Portion derselben Mischung übergossen und die jetzt ablaufende Flüssigkeit mit der früher erhaltenen zusammen in einer geräumigen Porzellanschaale bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Der trockne Rückstand wird gepulvert in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Die Gerbsäure stelle ein gelbliches Pulver von herb zusammenziehendem Geschmacke dar, das sich in Wasser und Weingeist löst und dessen wässrige Lösung mit einer Auflösung thierischen Leims einen weisslichen zähe-elastischen Niederschlag hervorbringt.

Der hier zum ersten Male erscheinende Verdrängungsapparat, der eine bedeutend erweiterte Anwendung bei allen pharmazeutischen Extractionen verdiente, besteht aus einer geräumigen Glasflasche, in deren matt-geschliffenen Hals das spitze Ende eines kegelförmigen hohlen Glastrichters mittelst eines gleichfalls mattgeschliffenen Segmentes seiner Mantelfläche eingepasst wird. Der sehr spitze Trichter hat ungefähr die doppelte Länge der Flasche, ragt mit seinem spitzen Ende nur ein wenig in den Hohlraum der Flasche hinein, trägt an demselben ein loses Gewölle von Baumwolle oder Amianth, kann daselbst mit einem Korkstöpsel und oben an seinem breiten Ende mit einem eingeriebenen grossen Glaspfropfen während der Macerationsdauer verschlossen werden. Die Materialien, die zur Extraction in diesen Scheidetrichter geschüttet werden, dürfen behufs des spätern Abflusses der Flüssigkeit nicht mehr als zwei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0279-7 DFG

Drittheile des Raumes einnehmen und nicht zu fest eingestampft werden. Die Flasche des Verdrängungsapparates hat an ihrer obern Wand noch ein zweites Bohrloch, das durch einen kleinen Glasstöpsel verschliessbar ist, während der Maceration wirklich verschlossen bleibt und bei der spätern Filtration und Verdrängung der Flüssigkeit gelüftet werden muss. Dieser Apparat, der vermöge seines Materials Amianth und Glas, für alle möglichen Menstrua passt, in der kürzesten Frist die gesättigtesten Extractionen vollbringt, und die Vortheile der Billigkeit und leichten Scheuerung vereinigt, sollte wohl in keinem pharmazeutischen Laboratorium fehlen, sondern vielmehr in einigen Exemplaren vertreten sein. Mittelst eines Statives, — zweier Flaschen, von denen die eine verkehrt gestellt mit abgesprengtem Boden, glatt geschliffenem Sprengrande, durch eine Glasplatte verschlossen und mittelst eines durchbohrten, eine Glasröhre tragenden Korks in die untenstehende Flasche bald loser, bald dichter eingepasst, den Scheidetrichter darstellt, lässt sich ein solcher Verdrängungsapparat allerdings improvisiren; die Billigkeit seiner Anschaffung und die Leichtigkeit seines Bezugs aus fast allen Glaswaarenhandlungen lohnt aber kaum die Mühe seiner extemporirten Zusammenfügung. Die Wirkungsweise des Apparats ist ohne allen weitern Commentar an und für sich begreiflich.

Aus den Galläpfeln könnte die Gerbsäure, die ihren Hauptbestandtheil ausmacht, durch reinen Aether am besten ausgezogen werden; leider aber stellt dieses Extract einen zähen Syrup dar, der weder von selbst abfliesst, noch klar ist, noch zum Filtriren sich eignet. Wendet man wasserhältigen Äther zur Extraction an, so erhält man zwei Schichten im Filtrate, deren untere ein gelblicher Syrup eine konzentrirte ätherische Gerbsäurelösung ist, während die obere dünnere Schichte aus überschüssigem, mit etwas Gerbsäure, Gallussäure, ätherischem Öhle und Chlorophyll verunreinigten Äther besteht. Am gerathensten ist es daher, dem Äther etwas Wasser und Alkohol, also kürzer und praktischer Weingeist zuzusetzen oder den rohen weingeisthältigen Äther zur Extraction zu verwenden. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass bei einer Mischung von 4 Theilen Äther auf 1 Theil Weingeist gar nichts mehr von jener fatalen unfiltrirbaren syrupdicken Verbindung von Gerbsäure und Äther entstehe und dass die Extraction am günstigsten gelinge, wenn man die grobgestossenen Galläpfel durch tagelanges Liegen in einem schwach befeuchteten Tuche früher durch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0280-8 DFG

quellen liess, sie hierauf nach ihrer Einfüllung in den Trichter des Verdrängungsapparates mit nur so viel alkoholisirten Äthers übergiesst, als zur Durchtränkung derselben unerlässlich ist, die Maceration 24 Stunden andauern lässt und nach Beendigung der sofort eingeleiteten Filtration durch neuen Ätheraufguss das noch zurückgehaltene Extract verdrängt oder deplacirt. Würde man mehr als ein Fünftel Weingeist anwenden wollen, so erhielte man ein dem Gewichte nach zwar ergiebigeres, aber minder reines und grünliches Produkt. Die Galläpfel enthalten überhaupt 78 Perzente löslicher Bestandtheile, wovon etwa 70 bis 75 Perzente auf die Gerbsäure entfallen, während die praktische Ausbeute häufig nur deren 40 erreicht.

Die officinelle oder Galläpfelgerbsäure ist eine amorphe, im reinsten Zustande farblose, meist schwach gelblich gefärbte, sauer reagirende Masse von herb zusammenziehendem Geschmacke, am Lichte nachdunkelnd, in Wasser leicht und vollständig löslich, hieraus wieder durch die mannigfaltigsten Salze fällbar; auch im Weingeiste oder wasserfreien Äther löst sie sich; letztere Lösung ist syrupdick und weder mit Wasser noch mit überschüssigem Äther mischbar; in absoluten Alkohol ist ihre Löslichkeit geringer, ihre wässrige Lösung verwandelt sich leicht durch einen bereits besprochenen Spaltungsprozess unter dem Einflusse der Pectase selbst bei Luftabschluss in Zucker und Gallussäure. Mit Schwefel-, Phosphor-, Bor- und Arsensäure bildet die Gerbsäure Verbindungen, die in Alkohol und Wasser löslich, aber in überschüssigen Mineralsäuren unlöslich sind. Durch Salpetersäure wird sie zu Kleesäure und Zuckersäure oxydirt.

Für die Gerbsäure wurden nacheinander drei Formeln aufgestellt: $C_{18} H_8 O_{12}$, $C_{14} H_6 O_{10}$ und $C_{40} H_{18} O_{26}$, je nachdem man sie aus den Zersetzungsprodukten oder aus ihren Salzen ableitete. Da aber die Analyse der gerbsauren Salze weit weniger die Garantien unveränderlich reinen Materials und stöchiometrisch scharfer Verbindungen biethet, so dürfte es bei der Unvereinbarkeit beider Methoden gerathen erscheinen, sich an die aus den Zersetzungsprodukten abgeleiteten Formeln der Gerbsäure nach Strecker zu halten, welche die schöne und erwiesene Spaltung in Zucker und Gallussäure veranschaulicht: $C_{40} H_{18} O_{26} + 10HO = \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Zucker}}$, $2. \underbrace{(C_{14} H_8 O_{12})}_{\text{Gallussäure.}}$.

Die Gerbsäure muss mit grosser Vorsicht getrocknet und entwässert werden, da sie der thermischen Zersetzung sehr zugänglich ist, schon bei 120° Kohlensäure zu entwickeln beginnt, leicht verkohlt, sich mit glänzender Flamme entzündet und eine glänzende, leicht verbrennliche Kohle zurücklässt; im verschlossenen Raume trocken destillirt, bläht sie sich auf und lässt unter dickem brennbaren Rauche ein gelbliches brenzliches Oel und eine Flüssigkeit übergehen (250°), welche beim Erkalten zu den Fett- bis perlmutterglänzenden Blättchen der Pyrogallsäure erstarrt. Beim Verwesen einer alkalischen Gerbsäurelösung an der Luft bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur dunkelrothe Tannoxylsäure und bei der Siedhitze schwarzbraune unlösliche Gallhuminsäure.

Die gerbsauren Salze oder Tanninate, auch Tannate sind unkrystallisirbar und nur bei alkalischen Basen in Wasser löslich, sie fällen Leimlösungen nicht, gerben daher auch nicht und zersetzen sich um so rascher, je basischer sie sind. Freie Gerbsäure fällt die Metallsalze derart, dass unlösliche Verbindungen der Gerbsäure sowohl mit der Säure, als mit dem Metalloxyde des Salzes entstehen: am charakteristischesten ist das Verhalten der Galläpfelgerbsäure zu Antimonoxydsalzen, namentlich zum Brechweinstein, dem weinsauren Antimonoxydkali; sie erzeugt darin zwar eine reichliche Fällung, lässt aber nichts desto weniger selbst im grossen Ueberschusse einen Theil des Antimonoxyds ungefällt in der Flüssigkeit zurück.

Zu ihren beweisenden Reagentien zählt namentlich eine Lösung von Ichthyocolla oder Glutin, die kalt durch die Gerbsäure in weissen Flocken gefällt wird, welche sich aber beim Erwärmen so lange lösen, als man keinen Ueberschuss von Gerbsäure angewandt hat, in welchem Falle dann eine permanente zähe elastische, knetbare Masse, das künstliche Leder, entsteht, die an der Luft allmählig spröde trocknet. Digerirt man eine gerbsäurehältige Lösung mit einer thierischen Blase oder sonstigen Membran, so wird alle Gerbsäure vollständig aufgenommen und das nunmehrige Filtrat ist gerbsäurefrei; es ist dies der beste Weg die Gerbsäure von der Gallussäure zu trennen. Eisenoxydsalze in neutraler Lösung erzeugen mit Gerbsäure dieselbe dunkelblaue Färbung, wie mit Gallussäure; eine gerbsäurehältige Flüssigkeit mit Ätzkaliüberschuss versetzt färbt sich an der Luft dunkelblutroth, (tannoxylsaures Kali) in alkalischer Lösung kochend reduzirt die Gerbsäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0282-0 DFG

alle sogenannten edlen Metalle und theilweise selbst das Kupfer. Die Gerbsäure fällt die meisten eiweissartigen Stoffe, verbindet sich mit den meisten Gewebsbestandtheilen des Thierkörpers, mit seinen Membranen und Fasern zu zähen der Fäulniss trotzenden Massen; sie fällt die Lösungen des Amylums und der Alkaloide, ist aber auf den Schleimstoff, das Mucin, ohne alle und jede Wirkung. Um den Gerbsäuregehalt verschiedener vegetabilischer Rohstoffe, insonderheit der Galläpfelsorten zu prüfen, löse man 116 Grammes trockene Gallerte (gereinigten Leim oder Hausenblase) zu einem Litre Flüssigkeit auf; jeder Kubikcentimeter dieser Probeflüssigkeit fällt 1 Decigramme Gerbsäure; 10 Grammes des auf Gerbsäure zu prüfenden Rohstoffs werden fein gepulvert und drei Mal mit der dreifachen Menge Wassers ausgekocht. Die gesammelten Decocte werden so lange mit der titrirten Gallertelösung versetzt, als noch eine Fällung entsteht, was man nach dem Umschütteln durch Proben herausgenommener Tropfen kontrollirt. Gesetzt nun, man habe in einem Falle 23 Kubikcentimeter Gallertelösung verbraucht, um das Decoct von 10 Grammes Rohstoff völlig zu fällen, so enthalten diese 10 Grammes 23 Decigramme und somit auch 23 Perzente Gerbsäure.

Die officinelle Gerbsäure findet sich in allen Theilen von Quercus infectoria, in den Sprossen von Rhus coriaria (Sumach) und in den chinesischen oder Bassora-Galläpfeln, welche von dem Stiche einer Blattlausart auf dem halbgeflügelten Sumach herrühren; ferner im Dividivi, der Bablah, den Mirabolanen, und der Valonea, sie wird mit dem Namen „acidum gallotannicum“ bezeichnet. Durch die Unfähigkeit bei der trocknen Destillation Pyrogallsäure zu sublimiren unterscheidet sich von ihr das „acidum quercitannicum,“ welches in der bei uns einheimischen Eichenart, quercus robur und in allen den pathologischen Tumoren und Excrescenzen der Pflanzen vorkömmt, die von dem Einstich des Weibchens der Gallwespe, (Cynips) herrühren, die mit ihrem Legstachel die Brut in die Pflanzenwunde legt, die bestimmt ist in dem durch Säftezufluss entstandenen gerbsäurehältigen Gehäuse aus den Eiern sich zu kleinen Maden zu entwickeln, zu ernähren und einzupuppen, bis endlich wieder die fertigen Gallwespchen ausschlüpfen. Von diesen Cynipes kennt man nicht nur bei der Eiche mehrere Arten (Cynips quercus folii, Cynips quercus petioli etc., welche die inländischen Galläpfel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0283-5 DFG

und macedonischen Knoppern veranlassen) sondern auch unter mehreren eine Cynips rosae, deren Eierlegstich an der wilden Rose (Rosa canina, Rosa spinosissima etc.) eine filzige grün und roth bewachsene Beule hervorruft, die unter dem Namen Bedeguar oder Rosenschwamm ein obsoletes, namentlich in der arabischen Medizin berüchtigtes Abortivmittel darstellt. Ausser den hier erörterten beiden Gerbsäuren gibt es noch ein durch die ganze Pflanzenwelt verbreitetes Heer derselben, wenn gleich alle den Inquilinstoffen des Thierleibes fremd bleiben (die in den Bezoaren, den Darmconcretionen der Antilopen angeblich gefundene Gerbsäure stammt gewiss nur aus dem ingerirten Futter und betheiligt sich gewiss nicht an dem zoochemischen Stoffwechsel). Alle Gerbsäuren haben das mit einander gemein, dass sie Eisenoxydsalze dunkel färben, den Leim fällen, thierische Häute gerben, Lakmus röthen und adstringirend schmecken. Gegen Brechweinsteinlösung und thermische Zersetzung, so wie in Bezug auf die Strecker'sche Spaltung in Zucker und Gallsäure verhalten sie sich jedoch zu abweichend, um von einem Gesichtspunkte aus geordnet werden zu können. Sie scheinen eine hohe phytochemische Dignität zu besitzen und eine bedeutende Rolle, namentlich in dem Stoffwechsel alkaloidliefernder Gewächse zu spielen, wie sie denn auch viele ätherische Öhle und Alkaloide in die Genussmittel hinüber begleiten; Rochleders Untersuchungen versprechen erst in neuester Zeit auf dieses dunkle Gebiet ein helles Schlaglicht zu werfen. Es gehören hierher das acidum mimotannicum (Gerbsäure der Mimosen in Katechu und Gummi Kino), das acidum rubitannicum (im Krapp oder Färberröthe, Rubia Tinctorum), das acidum cinchotannicum (in den China- und Cinchona-arten), das acidum coffeotannicum oder die Gerbsäure des Kafe's, das acidum boheotannicum oder die Gerbsäure des Thees (Thea bohea), das acidum leditannicum im Porst oder wilden Rosmarin (Ledum palustre) und viele andere. Man hat es versucht, die Gerbsäuren, früher Gerbstoffe genannt, nach ihren Verhalten gegen Eisenoxydlösungen in zwei grosse Gruppen zu theilen, von denen die eine grüne und die andere blaue Färbungen hervorruft, allein es entbehrt diese Rangirung jeden wissenschaftlichen Werthes, weil die eisengrünenden Gerbstoffe bei Gegenwart freien Alkalis blaue, und die eisenbläuenden bei Gegenwart eines Gliedes der Weinsäuregruppe grüne Färbungen veranlassen, ja die Eichengerbsäure selbst fällt neutrales Eisenchlorid

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0284-1 DFG

dunkelblauschwarz (Tinte), mit Essigsäure übersäuertes grün und bei Ammoniaküberschuss violett. Zu den eisenbläuenden Gerbstoffen zählte man die der Eichenarten, des Knöterichs, des Granatapfels, der Heidelbeere (der Sanguisuga officinalis, von Lytrum salicaria, von Arbutus uva ursi, von Geum Potentilla und Tormentilla); während man die Gerbstoffe der Mimosen, Ericineen, Coniferen und Rubiaceen zu den eisengrünenden zählte. Die Gerbsäure gehört zu den verbreitetsten, vielleicht allgegenwärtigen Bestandtheilen der Pflanzenwelt und ist sie ein häufiges, wenn auch untergeordnetes Ingredienz zahlreicher vegetabilischer Medikamente.

Was die therapeutische Wirkung der Gerbsäure betrifft, so ist zu erwähnen, dass sie einerseits als Antidot bei Metall- und Alkaloidvergiftungen durch Präcipitirung des Giftstoffes einiges leistet; es ist aber hierbei nicht zu übersehen, dass die Tanninate der giftigen Pflanzenbasen und Metalloxyde der lösenden und dauernden Einwirkung des Magensaftes nicht völlig zu trotzen vermögen; bei Brechweinstein mag sie unter den Metallvergiftungen noch am meisten leisten. Ihre topische Wirkung findet ihre Erklärung in dem schrumpfenden Geschmacke und ihrer Fähigkeit mit allen Geweben des Thierleibes, deren Grundlage Collagen ist, höchst widerstandsfähige, dichte Verbindungen einzugehen; sie reiht sich daher den schwachen Aetzmitteln in der Klasse der Plumbica und Alumina zunächst an und wird bei den torpiden chronischen Catarrhen der schlaffen Schleimhaut, bei atomischen Geschwüren, in gewissen Diarrhoen und bei jenem laxen, zu Blutungen geneigten Zustande des Zahnfleisches, ja bei Blutungen der Speiseröhre und des Magens selber, das ihrige leisten. Bei der hohen Labilität ihres Schwerpunkts aber vermag sie sich im untern Drittheil des Darmtrakts und im Blute nicht zu behaupten; sie wird in Gallussäure verwandelt oder noch weiter zu Kohlensäure und Wasser verwest und leistet daher bei Nierenblutungen überhaupt, bei Menorrhagien und Darmblutungen dann nichts, wenn sie nicht in Form von Uterusdouchen und Klystieren zur topischen Applikation gelangen kann. Ueber ihren diätetischen Werth, der in Folge ihres Vorkommens in wesentlichen Genussmitteln nicht geläugnet werden kann, weiss die Wissenschaft von Heute so gut wie Nichts.

Als Reinheitskontrolle der offizinellen Gerbsäure (Acidum gallotannium) diene folgendes: 1. Das amorphe Pulver muss farb-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0285-7 DFG

los oder doch nur blassgelblich gefärbt sein. 2. Bei mässiger Hitze sich zersetzen und rückstandslos verbrennen. 3. Bei 215° muss sie ein Sublimat von Brenzgallussäure liefern. 4. Sie muss Eisenchlorid, neutral blau, Brechweinstein weissflockig und Leimlösungen in elastisch zähen, lederartigen Membranen fällen. 5. Sie muss sich sowohl in Wasser als in Aether leicht und völlig lösen.

XXVIII.

Acidum tartaricum, Weinsteinsäure, acidum Tartari, sal essentiale Tartari.

Sie wird aus chemischen Fabriken bezogen und stelle farblose, prismatische oder tafelförmige, geruchlose Krystalle dar, von angenehm saurem, etwas bitterlichem Geschmacke, an der Luft unveränderlich, in der halben Gewichtsmenge kalten Wassers, hingegen nur schwierig in Alkohol löslich; erhitzt sind sie ohne Rückstand verbrennlich. Sie soll frei sein von Schwefelsäure, Gyps und Metallen.

Die Weinsäure, deren Darstellung einzig und allein fabriksmässig im Grossen lohnend ist, geschieht auf folgende Weise: Man verwandelt den rohen Weinstein, welcher saures, weinsaures Kali ist, zuerst in neutrales Salz, indem man denselben mit gepulverter Kreide in siedendes Wasser einträgt, auf 100 Theile Weinstein sind stöchiometrisch 27 Theile Kreide erforderlich; der Prozess ist einfach der: $2.(C_8H_4O_{10}.KO.HO)\,2\,(CO_2CaO) = KO.KO.C_8H_4O_{10}, CaO.CaO.C_8H_4O_{10}, 2\,CO_2, HO$. Mit dem eintragen muss man des Aufbrausens wegen nur in sehr kleinen Portionen vorgehen. Nach Beendigung des Eintragens der ganzen Mischung hat man in der Lösung neutrales, weinsaures Kali und auf dem Boden des Gefässes neutralen, weinsauren Kalk. Nunmehr muss auch das gelöste, weinsaure Kali durch ein passendes Kalksalz zerlegt werden, wozu sich wohl am besten Chlorkalzium eignen dürfte, obwohl auch hie und da Gyps angewendet wird. Bei Anwendung des Chlorkalziums ist der Prozess einfach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0286-3 DFG

der: $KO.KO.C_8H_4O_{19}$, $2(CaCl) = 2KCl$, $CaO.CaO.C_8H_4O_{10}$. Für 100 Theile Weinstein berechnen sich 30 Theile wasserfreies Chlorkalzium. Man hat nun alle Weinsäure an Kalk gebunden im Niederschlag: dieser wird in ein Seihentuch oder Beuteln gesammelt, gut gewaschen und schliesslich mit Schwefelsäure zerlegt, wobei Gyps und freie Weinsteinsäure entsteht: $CaO.CaO.C_8H_4O_{10}\ 2(SO_3.HO) = 2CaOSO_3, C_8H_4O_{10}.2HO$. Auf 100 Theile Weinstein entfallen zur Zerlegung 52,1 Schwefelsäurehydrat, da aber die geringste Menge unzersetzten, weinsauren Kalks die spätere Krystallisation der Weinsäure empfindlich stört oder gar vernichtet, während ein Schwefelsäureüberschuss dieselbe sogar befördert, so pflegt man gewöhnlich 54 bis 55 Theile Schwefelsäurehydrat oder etwa 60 Theile englischer Schwefelsäure anzuwenden. Die Schwefelsäure muss behufs der Zerlegung vorher mit Wasser verdünnt werden, mit nicht zu wenig, damit die frei werdende Weinsäure ein Menstruum vorfindet: mit nicht zu viel, weil das nicht unumgänglich nöthige Wasser beim späteren Abdampfen unnützer Weise Brennstoff raubt. Der ausgeschiedene Gyps wird von der weinsauren Flüssigkeit absitzen gelassen, zwischen Bleiplatten ausgepresst; und ausgedämpft, die Waschwasser desselben, so wie die Mutterlauge der Krystallisationen werden nicht weggegossen, sondern zur Verdünnung der Schwefelsäure für die nächste Procedur benützt. Die weinsaure dekanthirte Flüssigkeit wird in Blei-, Kupfer- oder Zinnpfannen, die sehr flach und von grosser Oberfläche gebaut sein müssen, bis zu einem Punkte konzentrirt, der aber noch eine Filtration gestattet, mit etwas Schwefelkalzium auf's Innigste gemischt, wobei sich etwas weinsaurer Kalk und das Sulfuret aller etwa gelösten, von den Gefässen stammenden verunreinigenden Metalle abscheidet, nunmehr filtrirt und schliesslich bei mässiger Wärme, in Glas- oder Thongefässen zur Krystallisation eingedampft. Die Entfärbung schmutziger und gefärbter Weinsteinbrühen, namentlich des Weinsteins aus rothen oder Schillerwein geschieht durch Kochen mit geschlämmten Thon, Holzkohlen oder Spodiumpulver und im Falle diess nicht hinreicht, durch einen Zusatz von 1 Gran chlorsauren Kalis pr. Pfund Weinsäure, wodurch etwas Weinstein gebildet und durch die frei werdende Chlorsäure ClO_5 die färbenden und extraktiven Materien zerstört werden. Versuche im Kleinen haben mich gelehrt, dass die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0287-9 DFG

Entfärbung sehr schmutziger Weinsteinbrühen dadurch gelinge, dass man zur Zerlegung anstatt Kreide und Chlorkalzium den Bleichkalk des Handels anwende, der aus unterchlorigsaurem und salzsaurem Kalke besteht, weinsteinsauren Kalk abscheidet und salzsaures und unterchlorigsaures Kali in Lösung treten lässt, wovon das letztere (Eau de Javelle, Bleichlauge) beim Kochen die färbenden Substanzen zerstört und beseitigt. Wäscht man den gefällten, weinsauren Kalk mit warmen Wasser gut aus, so dass alle unterchlorigsauren Salze abfliessen, so hat man bei der nunmehrigen Zerlegung mit Schwefelsäure kein oxydirendes Auftreten freien Chlors und somit auch keinen Verlust an und keine Zersetzung der Weinsäure zu befürchten. Durch diese Methode, mittelst der ich aus dem rohsten rothen Weinsteine durch einaktige Zerlegung und Krystallisation an 60 Perzent fast farbloser Weinsäure gewann, erfordert zwar 75 Perzente Bleichkalk besserer Sorte; rentirt aber völlig durch die Abkürzung des Verfahrens und Ersparniss an Brennstoff. Die stöchiometrische Berechnung ergibt für reinen Weinstein 80 Perzente; die praktische Ausbeute erreicht wohl nie mehr, als 75. Handelt es sich darum, den Weinsäuregehalt im rohen Weinstein zu kennen, so verbrenne man 100 Grane des getrockneten Rohprodukts in einem Platin-, Silber- oder Porzellantiegelchen. Wenn der Verbrennungsrückstand in schwarzen Fluss geräth und sich keine Gase mehr entwickeln, beendigt man das Glühen und kocht nach dem Erkalten die kohlige Masse erschöpfend mit Wasser aus, filtrirt die wässrigen Decocte zur Entfernung der Kohle durch ein Filter, das man schliesslich mit siedendem Wasser auswäscht, verdunstet die gesammelten Filtrate nach und nach in einem kleinen tarirten Schälchen bis zur Trockne und glüht sie. Der Weinstein liefert beim Glühen an der Luft kohlensaures Kali und Kohle, die Verbrennung der Kohle gelingt schwer, weil sie von dem kohlensaurem Kali, das ein vortreffliches Flussmittel ist, firnissartig umschmolzen und vom Sauerstoff der Luft abgesperrt wird. $C_8 H_4 O_{10} . KO HO, 2O = CO_2 KO. 4HO . 3CO_2, 4C$. Das geglühte, kohlensaure Kali, das den gesammten Kaligehalt des Weinsteins repräsentirt, wird gewogen, das Gewicht desselben mit 2,16 multiplicirt liefert unmittelbar die Perzente an krystallisirter Weinsäure, die in dem Rohprodukte enthalten sind.

Die Weinsäure ist der Repräsentant einer Säurengruppe,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0288-4 DFG

deren allgemeine Formel $C_4 H_2 O^4/_5$ ist, die bei dem Reifen der Früchte auftreten und eben so viele Mittelglieder der spätern Zuckerbildung in der süsser werdenden Frucht aus der Kohlensäure und dem Wasser darstellen, die die Pflanze resorbirte. Alle Säuren dieser Gruppe, Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure unterscheiden sich nur im Sauerstoffgehalte und in der Menge ihres Halhydratwassers. Unter dem Einflusse der Alkalien liefern sie sämmtlich Kleesäure und Essigsäure als Zersetzungsprodukte. Durch die Katalytik der Fermente werden sie in fette Säuren verwandelt, oder es werden Säuren der Bernsteinsäuregruppe gebildet; durch thermische Zersetzung liefern sie wasserärmere und anhydrische Sublimate und zahlreiche isomere Modifikationen, die sich häufig präformirt im Pflanzenreiche vorfinden, wie z. B. die Fumarsäure, des Erdrauchs und der Schwämme, die Akonitsäure der Eisenhutarten u. s. w. Sie sind im Pflanzenreiche, dem sie allein gebühren, unendlich verbreitet, häufig aber in ihrer Ausmittlung unter einander verwechselt worden. So kömmt in der Ananas, in der Färberröthe, in den Melonen und Gurken, in einigen Zwiebelgattungen, in den meist Lichenen, im Schöllkraut und vielen Papaveraceen, so wie in den Solaneen namentlich im Solanum Lykopersicum, dem Paradiesapfel unserer Gemüse, zwar Äpfel- und Citronensäure, aber keine Weinsäure vor, obwohl sie in allen diesen Pflanzen von einzelnen Forschern angegeben ward. Zweifellos ist die Gegenwart der Weinsäure nachgewiesen in den Trauben von Vitis vinifera, in den Maulbeeren und in den Tamarinden.

Die reine Weinsäure bildet vierseitige, an einem Ende gestumpfte, an dem andern Ende zweiseitig zugespitzte geschobene Prismen; oft geht eine Combinationsgestalt in Form sechsseitiger Prismen durch das Wachsen zweier Seiten in die Breite in förmliche Tafeln über. Die Weinsäure ist farb- und geruchlos, von scharf- und etwas bitterlich-saurem Geschmacke; sie löst sich in weniger als ihrem eigenen Gewichte kalten Wassers zu einem sauren Syrup und etwas schwieriger in Weingeist auf. Ihre verdünnte, wässerige Lösung schimmelt leicht, dabei Essigsäure und Kohlensäure entwickelnd. Sie reduzirt die Goldlösung während des Erwärmens nur bei Kaligegenwart, nicht aber bei saurer Reaktion, wie die Klee- und Ameisensäure. Durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Schwefelsäure und Braunstein, Salpetersäure, chlorsaures Kali und Salzsäure, Ozon wird die Weinsäure sehr rasch zu Ameisensäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0289-3
DFG

und Kleesäure oxydirt: $C_8 H_4 O_{10}, 4O = \underbrace{2(C_2 O_3)}_{\text{Kleesäure}}, \underbrace{2(C_2 H . O_3)}_{\text{Ameisensäure}}$, 2 HO. Tritt auch Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten auf, so lässt sich die Zersetzung folgendermassen darstellen: $C_8 H_4 O_{10} = \underbrace{C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigsäure}}, \underbrace{C_2 H . O_3}_{\text{Ameisensäure}}, 2CO_2$. Die thermische Zersetzung der Weinsäure hat vorzüglich vier Phasen: 1. Vorsichtig geschmolzen verwandelt sie sich ohne Gewichtsverlust in ein zerfliessliches saures Gummi, die Metaweinsäure, deren Salze durchwegs löslicher und unkrystallisirbar sind. 2. Anhaltend geschmolzen erhalten, liefert sie die einbasische Isoweinsäure, die namentlich mit Kalk ein zerfliessliches leichtlösliches, unkrystallisirbares Salz bildet. 3. Erhitzt man sie längere Zeit bis 180°, so entsteht die gleichfalls einbasische, mit der anhydrischen Weinsäure insomere, Isotartridsäure, deren Kalksalz noch unlöslicher ist, als das der Weinsäure. 4. Bei 220° entweichen Kohlensäure, Wasser, brenzliches Oel, es destillirt Brenztraubensäure $C_6 H_4 O_6$ in Form eines farblosen, starksauren Syrups, und es sublimirt als sekundäres Zersetzungsprodukt der Brenztraubensäure in farblosen Nadeln die Brenzweinsäure, Pyrotartrylsäure, $C_{10} H_8 O_8$ ($2C_5 H_3 O_3 . HO$ Lipinsäure $= Cn H_{n-2} O_3$ Bernsteinsäuregruppe.) Darüber hinaus entsteht endlich die wasserfreie Weinsäure, die an und für sich in Weingeist, Wasser und Äther unlöslich ist, bei längerer Digestion mit Wasser aber alle die erwähnten Phasen der Weinsäure zurück durchläuft.

Pasteur ist es gelungen, durch die thermische Zersetzung des Weinsäureäthers und der weinsauren China-Basen Umsetzungsprodukte der Weinsäure darzustellen, die nicht wie die gewöhnliche Weinsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts drehen, sondern deren eines, bei 170 Graden erhalten, den polarisirten Strahl nach links ablenkt, und das andere bei höheren Temperaturen entstehend, optisch unwirksam ist, wesshalb es Pasteur inaktive Weinsäure nannte. Pasteur will nun aus der Traubensäure, acidum uvicum sen racemicum (die man früher nur dem Weinstein süsser Weine vindizirte, und die gleichfalls optisch unwirksam ist,) zwei entgegengesetzt drehende, eine rechts und eine links drehende Weinsäure dargestellt haben, die mit Ausnahme dieses optischen Verhaltens und einer ursächlichen Hemimorphie der Krystalle (die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0290-7 DFG

Krystalle der einen sind linke, die der andern rechte Hälften, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten) in allem identisch sein, und combinirt die aus der Zahl selbstständiger chemischer Verbindungen zu streichende Traubensäure bilden sollen. So belehrend die Pasteur'schen Versuche über den geheimnissvollen Zusammenhang der morphotischen, optischen, thermischen und chemischen Verhältnisse sind, so wenig glauben wir seinem Schlusse über die Traubensäure unterschreiben zu müssen, da es uns nicht einleuchtet, wie die mechanische Zusammenleimung dieser Säure aus einer rechten und linken identischen Weinsäurehälfte das chemische Moment der Traubensäure zu einem von der Weinsäure ganz verschiedenen machen könne, wie es doch der Umstand beweist, dass die Traubensäure in der Trommer'schen Probe das Kupfer sogleich reduzirt, was die Weinsäure so lange verweigert, bis sie sich nicht eben in die isomere Traubensäure umgewandelt hat.

Die Weinsäure, die man als das Oxyd des Tartryls, $C_4 H_2$ oder des Diformyls, $2 (C_2 H)$ zu betrachten geneigt ist, ist eine zweibasische Säure und enthält im krystallinischen, freien Zustande zwei Äquivalente Halhydratwasser. Der einfachste Ausdruck ihrer empirischen, elementaranalytischen Formel $C_4 H_2 O_5$ muss desshalb auch verdoppelt werden; $C_8 H_4 O_{10} = \overline{Ta}$; $\overline{Ta} . 2 RO$ ist die Formel ihrer Neutralsalze; $\overline{Ta} . RO . R'O$ ist die Formel der von ihr häufig beliebten Doppelsalze. Z. B. $C_8 H_4 O_{10} . KO . Sb_2 O_3$ = Brechweinstein; $C_8 H_4 O_{10} . Na O . KO$ = Seignettesalz); $\overline{Ta} . RO . HO$ ist die Formel ihrer sauren Salze, wie z. B. des Weinsteins. Die neutralen Tartrate von Kali und Ammoniak sind im Wasser leicht löslich, und durch Essigsäure hieraus als Bitartrate fällbar. Die neutralen Tartrate der übrigen Basen sind im Wasser schwer oder unlöslich, lösen sich aber in einem Ueberschusse von Weinsäure und Mineralsäuren; die sauren Tartrate von Kali und Ammoniak sind dagegen in Wasser sehr schwer löslich, während die sauren Tartrate der meisten übrigen Basen darin löslicher sind; mit Ausnahme der Quecksilbersalze lösen sich alle sauren und neutralen Tartrate von was immer für Basen in einem Überschuss von Ammoniak, Kali und Natron, das ist eben der Grund von der analytischen Unmöglichkeit, bei Weinsäuregegenwart irgend welche Metalloxyde durch Alkalien zu fällen. Die wässerigen Lösungen der Tartrate schimmeln bei einiger Verdünnung fast eben so leicht, wie die der freien Säure; beim Glühen im ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0291-3 DFG

schlossenen Raume entwickeln die Tartrate der Alkalien und alkalischen Erden die Carbonate dieser Basen; die Tartrate der Erden liefern die reinen Oxyde, die Tartrate der Eisengruppe liefern Oxyduloxyde und Oxyde, oft pyrophorer Natur, endlich die Tartrate der Kupfergruppe, die regulinischen, fein vertheilten Metalle, alles unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle und dem Auftreten eines brenzlichsauren an Caramel oder Zuckerrauch erinnernden Geruches, der überhaupt beim Verbrennen der Weinsäure und ihrer Verbindungen als charakteristisches Merkmal sich einstellt.

Die Reagentien zur analytischen Ausmittlung und Trennung der Weinsäure sind folgende: 1. Chlorkalzium erzeugt bei Gegenwart von Salmiak oder freier Säure keine Fällung; beim Vermischen einer Lösung von Weinsäure und Chlorkalzium mit überschüssiger, kohlensäurefreier Kalilauge entsteht in der Kälte keine Fällung, und die beim Kochen der Probe entstehende löst sich beim Erkalten derselben wieder auf. Dieses Verhalten dient namentlich zur Unterscheidung von den übrigen Säuren der Gruppe; Äpfelsäure erzeugt nämlich in wässerigen Lösungen mit Chlorkalzium keine Fällung, hingegen mit Bleizucker eine weisse, bei Kochhitze harzartig zusammenbackende, welche die Weinsäure nicht gibt. Citronensäure gibt mit Chlorkalzium beim Kochen eine Fällung citronensauren Kalks, die sich weder beim Erkalten noch in Salmiak auflöst, während der weinsaure Kalk in Salmiak löslich ist. Die Traubensäure endlich verhält sich gegen Kalksalze fast wie Kleesäure, indem sie den Kalk trotz Salmiakzusatz und selbst bei kleinen Mengen freier Säure, also aus sauren Flüssigkeiten in der Kälte fällt. 2. Kali erzeugt in mässig konzentrirten Lösungen der Weinsäure, wenn letztere im Überschusse über das Kali bleibt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Cremor Tartari, reinem Weinstein, saurem weinsaurem Kali, der sich im Alkaliüberschuss zum Neutralsalze auflöst, durch freie Mineralsäuren in Weinsäure und das Kalisalz der Mineralsäure verwandelt wird und folglich gleichfalls verschwindet und endlich getrocknet und verbrannt den Geruch nach Caramel entwickelt. Wegen der Zersetzbarkeit des Weinsteins durch Mineralsäuren müsse man, wenn die Ermittlung der Weinsäure in solchen Salzen, die im Wasser unlöslich sind, zu geschehen hätte, die Lösung derselben nicht etwa durch sie, sondern durch Essigsäure vermitteln.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0292-9
DFG

Was die therapeutischen Wirkungen der Weinsäure und der gesammten Säuregruppe betrifft, deren Repräsentant sie ist, so mag darüber folgendes erwähnt werden:

1. Die konzentrirte Weinsäure versetzt alle keratinhältigen Gewebe, Epidermis, Epitelien etc., in eine bedeutende Quellung, in einen erweichten Zustand und indem sie dieselben allmählig durchdringt, veranlasst sie in dem unterliegenden gefässführenden Bindegewebe, gleichviel ob es Corium oder Mucosa sei, Entzündung und deren palpablen Ausdruck, die Exsudation, die gesteigerte Transsudation von Blutwasser, wodurch die aufliegende Keratinhülle von ihrer Unterlage getrennt und abgehoben wird. Bei Leichdornen, schwieligen Epidermisstellen, einer pathologischen Verklebung der Talgfollikel der Haut, ist desshalb die epidermatische Anwendung der Weinsäure in konzentrirtester Lösung von unbestreitbarem Erfolge, da sie zugleich keine zu weit vorschreitende Zersetzung, keine Aetzung befürchten lässt.

In ganzen Stücken in den Magen gebracht, wird sie nach Quellung und Ablösung des Epithels in ähnlicher Weise auf die blosgelegte Mucosa wirken, Wulstung, Schwellung, Lockerung ihres Gewebes, Entzündung derselben, ja selbst Arrosion der eingebetteten Gefässreiser und somit das Bild einer gefährlichen Gastritis veranlassen.

2. Macht die Kleinheit der Gabe und die Verdünnung derselben die eben erörterte lokale Wirkung unmöglich, so kann sie je nach der Menge, in der sie eintritt, entweder vollständig als Alkalisalz ins Blut resorbirt werden, oder im weitern Verlaufe des Darmtracts durch ihre wasseranziehende Kraft exosmotische Störungen veranlassen, deren symptomatischer Ausdruck die Diarrhoe ist.

3. Ins Blut aufgenommen führt sie zwar auch bei längerem Gebrauche und etwas höherer Gabe eine allmählige nicht gleichgültige Alkaliverarmung des Körpers mit sich, da sie nicht, wie man fälschlich angibt, als freie Weinsäure, sondern immer als kohlensaures Kali durch die Niere den Blutstrom verlässt; allein die Alkaliverarmung, die sie setzt, ist keine so plötzliche, dem Blute so fühlbare, wie die durch Mineralsäuren veranlasste, weil das im Blute kreisende, gleichviel ob fertig ingerirte oder erst im Organismus gebildete Alkalisalz dieser und aller ähnlichen Pflanzensäuren unter dem Einflusse der vitalen Verwesung zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0293-5 DFG

kohlensaurem Alkali verbrannt oder verathmet wird, wodurch also für das Blut zunächst das inquiline Alkalisalz sich immer wieder regenerirt und in so lange erhalten bleibt, als durch die nachrückenden Mengen und die Wiederholungen dieses Prozesses die Sättigungsfähigkeit des Blutes an Alkalisalzen nicht überschritten wird; dann erst wird der Harn der Fleischfresser und des Menschen durch den gesteigerten Gebrauch dieser Pflanzensäuren und ihrer Salze auf kurze Zeit dem alkalischen der Herbivoren ähnlich. Durch dieses Verhalten leisten diese Medikamente, die auch in vielen Speisen, Früchten, Kompots etc. diätetisch vertreten sind, vorwaltend zweierlei: a) Sie wirken, wie die sogenannten Liebig'schen Respirationsmittel, wie Kohlenhydrate und Fette; sie nehmen den Sauerstoffvorrath des Blutes wenigstens zu aliquoten Theilen für sich in Anspruch, schützen die Inquilinstoffe peremtorisch vor schliesslicher Verbrennung, woraus sich vielleicht, wenn man die relativen calorischen Verhältnisse der Verbrennungsprodukte genauer kennte, die beruhigende und kühlende Wirkung der Limonaden und Obstkuren erklären und ableiten liesse. b) Als Alkalisalze dem Blute zugeführt, leisten sie demselben ausser den eben entwickelten Vortheilen, noch eine gewisse Menge von Carbonaten der Alkalien, die, wie das in ihrer Natur liegt, die Verflüssigung, die Locomotion, den Umsatz und Austausch der Proteinkörper und Fette vermitteln und beschleunigen, der Gewebsplastik, Consolidirung und Coagulation entgegenarbeiten und die Lösung gewisser starrer saurer Excrete vollbringen oder doch ihre starre Ausscheidung präveniren, wie dies namentlich für die vermehrte Harnsäurebildung, die uratische Gicht, alle Geltung hat, in welcher durch reichliche Zufuhr pflanzensaurer Alkalien die Ablagerungen des harnsauren Natrons und Kalks um die Gelenke (Tophi arthritici), oder die Ausscheidung harnsaurer Concretionen im uropoëtischen Systeme (Urolithiasis) vereitelt und die überschüssige Harnsäure in Form löslicher Salze aus dem Körper geführt wird; in derartigen Fällen ist also die Traubenkur, die Erdbeerenkur etc. trotz des diätetischen Anscheins eine wahrhaft rationelle Therapie. Man hat aber den Begriff Arthritis nicht etwa in der klinischen Bedeutung des Worts aufzufassen; die sehr weite klinische Arthritis umfasst für den Pathochemiker hauptsächlich zweierlei Prozesse, von denen der eine durch excessive Harnsäurebildung, der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0294-1
DFG

andere bei der Verminderung der Harnsäure in Folge unzureichender Ernährung durch eine excessive Ausscheidung der Phosphate, namentlich der das Zellenskelett bildenden Erdphosphate gekennzeichnet ist. Da nun die Erdphosphate, die in solchen Fällen anstatt der Harnsäure, die Gelenksablagerungen und Harnconcretionen bilden, nicht nur in alkalischer Flüssigkeit unlöslich sind, sondern durch dieselben geradezu gefällt zu werden, so würde man in Fällen der phosphatischen Gicht durch vegetabilische Diät und Pflanzensäuretherapie nicht nur Nichts nützen, sondern empfindlich schaden. Ein gleiches gilt von dem beliebten Schlendrian der Badekonsultationen, wo „Harnstein" und „Karlsbad" oder sonst ein alkalinisches Wasser reciproke oder korrelate Begriffe geworden zu sein scheinen, während doch die Wissenschaft gezeigt hat, dass mit Ausnahme der, Urolithiasen stets nützlichen Polyposie, die man jedoch weit bequemer zu Hause ins Werk setzen kann, bei phosphatischen Steinen und alkalischem Harne der Gebrauch alkalischer Thermen eben so viel schade, als er bei harnsauren Steinen und starksaurem Harne nütze.

Nun ist aber die arthritische von der phosphatischen Gicht bei völlig gleichem klinischen Symptomenbilde sehr leicht durch die Prüfung des Harns auf Reaction, Harnsäure und Phosphate zu unterscheiden.

Was die Verunreinigungen der Weinsäure betrifft, so ist darüber Folgendes zu erwähnen:

1. Kupfer, Blei und Zinn aus den Gefässen verrathen sich durch eine schwarzbraune, chokoladebraune oder strohgelbe Fällung durch Hydrothion; Kupfer insbesondere noch durch die Bläuung mit Ammoniaküberschuss. Um speziell Blei mit Sicherheit nachzuweisen, wird der Aschenrückstand der verbrannten Weinsäure in Essigsäure gelöst und mit chromsaurem Kali versetzt; eine gelbe Fällung verräth das Metall.

2. Sollte es sich gar um eine Fälschung der Weinsäure mit schwefelsaurem Kali handeln, so würde Alkohol, der die Weinsäure löst und das Salz zurücklässt, als Differenzialmenstruum volle Gewissheit verschaffen.

3. Schwefelsäure und Kalk sind von der Bereitung der Weinsäure her, unvermeidliche, jedem Präparate wenigstens spurenweise anhängende Verunreinigungen, ihre Abscheidung liegt so sehr ausser allem Bereiche der technischen Analyse und pharma-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0295-6 DFG

zeutischen Ökonomie, und der Gyps, den sie darstellen, ist bei seiner Allgegenwart im Trinkwasser selbst für den rigorosesten Therapeuten und eingefleischtesten Homöopathen ein so unschädliches Nichts, dass es der Pharmakopoe mit ihrem allgemeinen Ausspruche „sie sei frei von Schwefelsäure und Kalk," wohl schwerlich ernst gewesen sein konnte.

Es ist dies wahrscheinlich ein rhetorischer Augmentativ für die mildere und billige Vorschrift: Die officinelle Weinsäure sei nicht so beträchtlich mit Schwefelsäure und Kalk verunreinigt, das Erstere hygroskopische, schwitzende, nässende, und Letzterer schmutzige, bröckliche, unvollendete und verworrene Krystalle veranlasse. Jedenfalls wird man die Schwefelsäure, wie gewöhnlich, mit salzsaurer Chlorbaryumlösung, und den Kalkgehalt durch Fällen der salzsauren Aschenlösung der verbrannten Weinsäure mittelst einer essigsauren Kleesalzlösung ermitteln. Übrigens wäre es in allen derartigen Fällen sehr wünschenswerth, dass die Pharmakopoe eine numerische Gränze der tolerirten, in Spuren unvermeidlichen Verunreinigungen normirte, es wäre dadurch einerseits jede unangenehme Collision mit der Technik, Ökonomie und dem gesunden Menschenverstande vermieden und andrerseits auch jedem Betruge und jeder sträflichen Nachlässigkeit ein unübersteiglicher Damm entgegengestellt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0296-2
DFG

Allgemeine Regeln und Bemerkungen.

§. 1.

Die „obligaten“ Heilmittel, die in jeder Apotheke vorräthig sein müssen, und die „nicht obligaten,“ welche zu führen der Apotheker nicht „gesetzlich“ verpflichtet ist, die aber in Apotheken vorräthig, nach der allgemeinen Vorschrift bereitet sein müssen, haben Verzeichnisse zu bestimmen, die hierüber von den Statthaltern entworfen werden.

§. 2.

Arzeneien, deren Abgabe ohne Verschreibung eines zur Praxis berechtigten Arztes verboten ist, sind mit † bezeichnet.

Die Arzeneien, die von den übrigen abgesperrt, und jene, die unter dem Verschlusse des Apothekenvorstandes oder seines Stellvertreters zu halten sind, finden sich in den betreffenden Tabellen aufgeführt.

§. 3.

Präparate, welche von „bester Qualität“ in chemischen Fabriken sich vorfinden, und vom Apotheker mit weit mehr Kosten und Mühe bereitet als gekauft werden, finden sich als käufliche Fabrikserzeugnisse erklärt. Sie müssen aber echt und nicht unrein oder verfälscht sein.

§. 4.

Einige dem „Hausgebrauche“ angehörende Stoffe, welche aber zugleich öftere ärztliche Anwendung finden, sind in den Arzneischatz aufgenommen, damit sie zur Nachtzeit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0297-8

oder bei anderen Gelegenheiten, wo sie aus Kaufläden nicht zu beziehen sind, bei dringendem Bedarfe doch stets und sicher in der Apotheke zu haben seien.

§. 5.

Möge der Arzt welchen immer Namen in seinem Rezepte gebrauchen, sei es der Hauptname oder ein Synonym, so muss der Apotheker stets jenes Medikament verabfolgen, das die Pharmakopoe mit „diesem" Namen bezeichnet.

§. 6.

Wenn der Arzt ein Medikament verschreibt, welches im rohen und gereinigten oder rektifizirten Zustande in der Apotheke vorräthig ist, ohne dass er diese Unterscheidung ausdrücklich machte, so muss immer das gereinigte oder rektifizirte verabreicht werden.

Wird ein Medicament, das in verschiedenen Stärke- oder Konzentrationsgraden offizinell ist, ohne ausdrückliche Bezeichnung desselben verschrieben, so ist stets das verdünnte und schwächere zu verabfolgen.

§. 7.

Die in der Pharmakopoe angeführten Reagentien müssen jeder Zeit in allen Apotheken vorräthig gehalten werden.

§. 8.

Schliesslich wird es allen ausübenden Ärzten zur Pflicht gemacht, mit den jetzigen Bereitungsmethoden, und den daraus folgenden Eigenschaften der Arzneien sich vertraut zu machen. Denn in dieser Hinsicht unterscheiden sich viele Präparate dieser Pharmakopoe sehr bedeutend von jenen der früheren, besonders unter den Extracten und Tincturen, weil es räthlich erschien, schon in kleinerer Gabe wirksame Arzneien zu biethen.

Gedruckt bei Jos. Stöckholzer von Hirschfeld.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0298-4
DFG

XXIX.

Aether aceticus, Essigäther, Naphta Aceti, Aether vegetabilis, essigsaures Aethyloxyd.

Rp. Krystallisirtes essigsaures Natron werde vollständig zur Trockne gebracht; von dem getrockneten Salze gebe man . . sechzehn Unzen in einen Glaskolben und übergiesse sie mit einer Mischung aus: höchstrektifizirtem Weingeist . . . . . sechzehn Unzen und englischer Schwefelsäure. . . zwanzig Unzen

Von dem vierundzwanzigstündiger Ruhe überlassenen Gemisch destillire man aus einem mit dem Liebig'schen Kühlrohr verbundenen Kolben . . . . . achtzehn Unzen in eine gut gekühlte Vorlage über.

Das Destillat wird mit einem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt; die Aetherschiehte, die sich rasch abscheidet abgehoben, durch 24stündige Digestion über Chlorkalzium entwässert und aus dem Wasserbade destillirt. Dieses Rektifikat ist in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Die farblose, wasserhelle angenehm undeigenthümlich riechende Flüssigkeit muss die spezifische Schwere 0,895 besitzen, mindestens 10 Gewichtstheile destillirten Wassers zur Lösung erfordern, völlig säurefrei und flüchtig sein.

Der Prozess der Essigätherbildung schematisirt sich folgender Massen: $C_4 H_3 O_3$. Na O, $C_4 H_5$. O HO, SO_3 HO$=C_4 H_3 O_3$. $C_4 H_5$ O, SO_3 NaO, 2HO. d. h. Die Schwefelsäure macht zuerst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0299-2 DFG

aus dem essigsauren Natron durch ihre stärkere Affinität zur Base die Essigsäure frei; sofort veranlasst sie durch ihre wasserbindende Kraft die Bildung der gepaarten Aethyloxyd-Schwefelsäure, indem sie einestheils mit dem Aethyloxyde des Aethyloxydhydrats oder Alkohols sich paart, während ihr Ueberschuss andererseits das Hydratwasser des Alkohols bindet. Bei der zur Destillation erforderlichen Temperaturerhöhung zerfällt aber die früher erwähnte gepaarte Aethyloxyd - Schwefelsäure in destillirendes Aethyloxyd oder Aether und in verdünnte Schwefelsäure, die als bei dieser Temperatur nicht flüchtig zurückbleibt. Es treffen sich somit so zu sagen in statu nascenti Essigsäure und Aethyloxyd. Dieser status nascens ist ein wunderbares Schärfungsmittel der Affinität, wird oft der einzige Umweg, auf welchem sonst völlig indifferente Elemente zur Vereinigung gezwungen werden können; ohne dass man das Causalmoment des status nascens oder Entbindungszustandes der Stoffe bisher völlig begriffen hätte, kann man sich diesen Vorgang durch ein physikalisches Gleichniss veranschaulichen, das vom Trägheitsmomente der Körper entlehnt ist; eine kleine in Form von Widerständen, Reibungen Stauungen etc. auftretende Gegenkraft hat auf die Richtung und Bewegungsgrösse einer rollenden Kugel wesentlichen Einfluss, der auf die ruhende Kugel völlig verschwindet. Als solche rollende Kugeln, als die frei nach allen Richtungen beweglichen Punkte des Physikers sind die Atome des Chemikers in statu nascenti aufzufassen. Und so gsechieht es, dass, während „fertige“ Essigsäure mit „fertigem“ Aether jahrelang lagern könnte, ohne Essigäther zu bilden, dieselben Atome im Entbindungsmomente sich treffend zum essigsauren Aethyloxyde oder Essigäther zusammentreten.

Das essigsaure Aethyloxyd; der Essigäther metamer dem ameisensauren Propyloxyde und dem metacetonsauren Methyloxyde $= C_8 H_8 O_4 =$

$$\underbrace{C_4 H_3 O_3 . C_4 H_5 O}_{\text{Essigäther:}} = \underbrace{C_2 HO_3 . C_6 H_7 O}_{\text{ameisensaures Propyloxyd;}} =$$

$$\underbrace{C_6 H_5 O_3 . C_2 H_3 O}_{\text{metacetons. Methyloxyd.}}$$

ist der Repräsentant einer höchst interessanten und zahlreichen Körpergruppe, die man die organischen Halidsalze nennt, deren Säuren gemeiniglich aus der ersten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0300-8 DFG

Klasse der flüchtigen Fettsäuren $C_n H_{n-1} O_3$ und deren Basen aus der Klasse der Halidbasen $C_n H_{n \pm 1} O$ stammen; die einzelnen Glieder dieser zahlreichen Gruppe untereinander mannigfach durch Metamerie verbunden, scheinen unendlich weit in der Natur verbreitet zu sein, aber immer nur in unwägbar kleinen Mengen aufzutreten; sie helfen den Duft der meisten Obstsorten, den Geruch mancher Blüthen bilden und begleiten fast immer die Processe geistiger Gährung indem sie namentlich beim Lagern gegohrener Maischen, der Weine u. s. w. aus der Aufeinanderwirkung einer freien Säure auf das in betreffenden Alkohole oder Fuselöhle enthaltene Hydrat der Halidbase oder des Aethers hervorgehen. Ihr Verständniss, dem selbst bereits eine industrielle Ausbeutung gefolgt ist, gehört der neuesten Zeit an. Glieder dieser Reihe sind:

$C_2 H O_3$.		ameisensaures Aethyloxyd:	Bouquet d. Arrak
$C_4 H_3 O_3$.		essigsaures Aethyloxyd:	B. d. Bordeauxweins
$C_6 H_5 O_3$.		propionsaures „ „	„ Eichelbranntw.
$C_8 H_7 O_3$.		buttersaures „ „	„ Rhums
$C_{10} H_9 O_3$.	$C_4 H_5 O$	baldriansaures „ „	„ Ciders
$C_{12} H_{11} O_3$.		kapronsaures „ „	„ Koumiss.
$C_{14} H_{13} O_3$.		oenanthsaures „	Weinfusel
$C_{18} H_{17} O_3$.		pelargonsaures „	Aroma der Quitten.

Eine gleiche Reihe entspricht dem Methyloxyde $C_2 H_3 O$ des Holzgeistes $C_2 H_4 O_2$; dem Amyloxyde $C_{10} H_{11} O$ des Kartoffelfuselöhls, Amylalkohols im Erdäpfelbranntwein; dem Butyloxyde $C_8 H_9 O$ und Capryloxyde $C_{16} H_{17} O$ im Fuselöhle respective Butyl- und Caprylalkohole des Korn- und Melasse-Branntweines; so ist das essigsaure Amyloxyd das pear oil, der Birnenduft; das baldriansaure Amyloxyd das apple oil, der Aepfelduft; das salicylsaure Methyloxyd $C_{14} H_3 O_5$. $C_2 H_3 O$ das oil of Wintergreen, der Duft der Gaultheria procumbens, ja selbst das cetylsaure Cetyloxyd $C_{32} H_{31} O_3$. $C_{32} H_{33} O = C_{64} H_{64} O_4$ (eine der Stearinsäure isomere) Substanz im Wallrath oder sperma cete gehört hierher. Die Erzeugung dieser künstlichen Bouquets ist fast immer dieselbe und beruht darauf, dass man in den Kreis des Aetherifications-Processes d. h. in die Mischung des betreffenden Alkohols und der Schwefelsäure ein Neutralsalz der gewünschten Säure mit fixer Base einschaltet. Gesetzt, es wäre die Aufgabe buttersaures Amyloxyd zu erzeugen, so würde man folgender

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0301-4 DFG

massen dabei verfahren: Eine Zuckerlösung von 20 Percent Zuckerhalt wird mit faulem sogenannten Quarkkäse zur Gährung „gestellt," hierauf wird fein geschabte Kreide im Ueberschusse zugesetzt. Bei der Temperatur von 20 Graden, macht der Rohrzucker in Berührung mit faulem Casein als katalysirendem Fermente unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung die Buttersäure gährung durch: $C_{12} H_{10} O_{10} = \underbrace{C_8 H_8 O_4}_{\text{Buttersäurehydrat,}} 4 CO_2, H_2$; die dabei entstandene Buttersäure treibt aber in dem Masse, als sie sich bildet die Kohlensäure aus der Kreide aus, so, dass bei diesem Prozesse nur Kohlensäure und Wasserstoff entweichen und buttersaurer Kalk zurückbleibt. Dieser buttersaure Kalk wird mit Kartoffelfuselöhl (Amylalkohol), den man als Nachlauf bei der Destillation des Erdäpfelluters in den Brennereien gewinnt und mit konzentrirter Schwefelsäure aus einer Retorte in eine gut gekühlte Vorlage destillirt. Hiebei entsteht buttersaures Amyloxyd, das durch nochmalige Rektifikation über Chlorkalzium entwässert und gereinigt wird. So sieht man aus dem faulen Käse, dem geruchlosen Zucker und dem stinkenden Fuselöhle den feinen Duft der Bromelia Ananas, der Königin des Obstes hervorgehen.

Was die Wirkung dieser flüchtigen Halidsalze auf den thierischen Körper betrifft, so wissen wir darüber äusserst wenig; mit Ausnahme der ihnen gemeinschaftlich zukommenden Narkose, die sie natürlich nur in reichlicher Menge und konzentrirtem Zustande hervorrufen und die beim folgenden Kapitel des Aethers zur Sprache kommen wird, hat jedes Glied dieser Gruppe unzweifelhaft ein besonderes Verhältniss seiner Wechselwirkung zum Blut- und Nervenleben; die Wissenschaft des Stoffes, die dies gerne anerkennt, muss sich aber nichts destoweniger auf ihren objektiven Standpunkte und mit den heutigen Hilfsmitteln bei der Ventilation dieser Frage für inkompetent erklären. Der Essigäther insbesondere bewirkt eine leichtere Narkose, als Schwefeläther, ist ein flüchtigerregendes analeptisches Riechmittel und desshalb in allen Neurosen wenigstens der versuchsweisen Anwendung fähig, theils indem man ihn mit Zucker oder Mixturen geniesst oder seine Dämpfe einhaucht; er hat aber noch einen merkwürdigen Einfluss auf das Blut, da er die dunkle Farbe des stagnirenden Venenblutes rascher und vollständiger in Hellroth zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0302-0 DFG

verwandeln vermag, als dies selbst der Sauerstoff kann. Direkte Versuche mit Blutkörperchen eines gestandenen Venenblutes haben mich gelehrt, dass Essigätherdampf den Blutkörperchen selbst dann noch auf kurze Zeit den Lufthunger, d. i. die Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen und sich dabei zu röthen, ertheilen kann, wenn sie durch beginnende Zersetzung dieses Vermögen für sich allein schon eingebüsst hatten. Eine Erklärung dieses vielleicht nur molekulären Einflusses zu geben bin ich unfähig, getraue mich auch nicht zu entscheiden, ob sein wirklich sichtbarer Erfolg in allen Krankheiten, welche Cyanose unter ihre Symptome zählen, Cholera etc. nicht ein blos palliativer und gegen die Krankheitsursache machtloser sei.

Mit frischausgeglühtem kohlensauren Kali versetzt muss der reine Essigäther dieses Salz trocken lassen; ein Feuchtwerden desselben verriethe einen Wassergehalt des Präparats, der nicht nur die Konzentration desselben verringert, sondern auch dessen baldige Zersetzung befürchten lässt. Die alkoholische Lösung des Essigäthers muss beim Einleiten von Hydrothion unverändert bleiben; alle entstehenden dunklen Färbungen und Fällungen würden einen Metallgehalt verrathen. Die wässrige Lösung des Aethers muss mit Chlorbaryum ungetrübt bleiben: eine in Salpetersäure unlöslich weisse Trübung verriethe namentlich eine von der Bereitung herstammende Verunreinigung mit Schwefelsäure. Die wässrige Lösung des Essigäthers muss ferner vollständig neutral sein, sie darf weder rothes noch blaues Lacmus verändern. Der Essigäther muss mit gelblich blauer Flamme brennen, völlig flüchtig sein und weder für sich, noch beim Vermischen mit Schwefelsäure irgend einen fremdartigen brenzlichen oder sonstigen Beigeruch entwickeln; ebensowenig darf er sich mit konzentrirter Schwefelsäure bräunen, was eine Verunreinigung mit Acetonen vermuthen liesse. Die quantitative Kontrolle des officinellen Präparats ist ohne gründliche Analyse mit wissenschaftlicher Strenge kaum zu leisten. Die bezüglichen Bestimmungen der Pharmakopoe ohne auf absolute Strenge Anspruch machen zu können, entsprechen nichtsdestoweniger hinreichend den praktischen Erfordernissen, sie normiren das spezifische Gewicht auf 0,895 und verlangen: dass ein Gewichtstheil Essigäther mindestens 10 Gewichtstheile destillirtes Wasser zu seiner vollständigen Lösung erfordere. Löste er sich z. B.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0303-6 DFG

in 8 Theilen Wasser, so wäre man sicher, dass die genommene Gewichtseinheit des Präparats nicht blos aus Essigäther bestehen könne und folglich irgend eine Verfälschung vorliege, welche dasselbe von der therapeutischen Anwendung auszuschliessen und zurückzuweisen zwingt. — Das spezifische Gewicht des chemisch reinen Essigäthers, den übrigens die Pharmakopoe nicht fordert, wäre 0,904; das des mit Wasser gesättigten 0,91; der Siedepunkt des reinen essigsauren Aethyloxydes liegt bei 78°. Schüttelt man von reinem Essigäther 10 Kubikcentimeter mit gleichviel Wasser, (im ganzen 20,) so scheiden sich 9 Kubikcentimeter Aether ab; 1 Cent. ist im Wasser gelöst geblieben; 0,904 ist das Gewicht des in 10 Gramms Wasser gelösten Essigäthers $0,904 : 10 = 1 : x$; $x = 10,000 : 0,904 = 11,06$. Nach dieser Bestimmung würde 1 Theil Essigäther 11 Theile Wasser zur Lösung erfordern noch feinere Bestimmungen mit der Wage ergeben 11,5 Th. Wasser. Die Forderung der Pharmakopoe von mindestens 10 Theilen ist somit gewiss keine zu rigoröse.

Das Schütteln mit Kochsalzlösung, das ohnediess in der Bereitungsvorschrift angeordnet wird, würde im offizinellen Präparate zugleich den etwa bedeutenderen Weingeistgehalt durch entsprechende Volumsverminderung der sich abtrennenden Aetherschichte zu erkennen geben. Freie Essigsäure würde in der wässerigen Lösung des Aethers, nach Zusatz eines Tropfens kohlensauren Kalis durch Eisenchlorid als blutrothe Färbung angezeigt. — Aether und schweflige Säure würde der charakteristische Geruch und Weinöl (das häufigste) ein öliger Tropfen als Evaporationsrückstand des mit Wasser verdunsteten Essigäthers verrathen. 1 Aequiv. essigsauren Natrons (82 Gewichtstheile) fordern ein Aequiv. wasserfreien Weingeists (46 Gewichtstheile) und 2 Aequiv. Schwefelsäurehydrat (98 Gewichtstheile) zur gegenseitigen Zerlegung und liefern hiebei 1 Aequiv. = 88 Gewichtstheile Essigäther. 19 Unzen essigsauren Natrons würden demnach 10 Unzen Weingeist und 19 Unzen Schwefelsäure fordern, um 15 Unzen reinen Essigäther zu liefern.

Allein diese thoretischen Verhältnisse haben in der Praxis durchaus kein günstiges Resultat geliefert, die ihrerseits folgendes Budget der Essigätherfabrikation aufstellt:

9,6 Theile trockenes essigsauren Natrons
9,3 „ „ Alkohol 0,83

11,6 Theile englische Schwefelsäure. Wichtig scheint es noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Schwefelsäure in ein wo möglich metallenes Gefäss, das in Wasser gekühlt, gegossen wird, worein hierauf die Alkoholmenge im dünnen Strahle unter stetem Umrühren zufliesst, um die von Weinöhlbildung unzertrennliche höhere Erhitzung des Gemisches zu vermeiden. Bei der nachfolgenden eintägigen Digestion der Aethermischung mit dem essigsauren Natron im verschlossenen Destillirkolben muss auch erwähnt werden, dass öfteres Umschütteln unerlässlich sei, weil sonst eine oberflächlich entstehende Schicht von Glaubersalz, die in der Aethermischung unlöslich ist, die totale Zerlegung der Gemengtheile abschliesst und hindert.

XXX.

Aether crudus, roher Aether, Aether sulfuricus crudus, Schwefeläther.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken vom spezifischen Gewichte 0,73.

Der Aether wird in den Fabriken durch Destillation von Schwefelsäure und Alkohol erzeugt und das Rohprodukt einer Rektifikation unterworfen. Nichts desto weniger enthält auch dieses Rektifikat ausser Wasser: Alkohol, schweflige Säure und Weinöhl. Dem billigen Preise des käuflichen Fabriksproduktes zu Liebe und wegen der Feuergefährlichkeit und Umständlichkeit der Aetherdarstellung im Kleinen hat die Pharmakopoe die zweckmässige Aufnahme der Handelswaare in den Arzneischatz verordnet, die sie durch einen genau normirten Rektifikationsprozess den therapeutischen Anforderungen gerecht macht.

Der Prozess der Aetherbildung ist noch durchaus nicht zweifellos erwiesen, wenigstens ist man über die theoretische Konstitution und das formelle Verhältniss des Alkohols zum Aether noch immer nicht völlig im Klaren. In der Sprache der Radikalientheorie liesse sich der Vorgang etwa folgendermassen darstellen: Alkohol, $C_4 H_6 O_2$ ist Aethyloxydhydrat $C_4 H_5 O$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0305-7 DFG

HO. Aether ist Aethyloxyd $C_4 H_5 O$; nennt man ein für alle Mahle die Type $C_4 H_5$ Aethyl = Ae, so ist der Alkohol Ae O HO und der Aether Ae O; der Unterschied beider liegt somit in einem Atome Hydratwasser. Der Aether kann aber nur im Entbindungsmomente bei der Zersetzung seiner Verbindungen unter Wasseraufnahme sich in Alkohol verwandeln; ist er im Entbindungsmomente durch irgend welche Umstände daran verhindert worden, so kann er wohl physikalisch Wasser aufnehmen, aber nicht chemisch zum Hydrate d. h. zum Alkohol werden. Lässt man nun konzentrirte Schwefelsäure — Mono — oder Dyhydrat — SO_3 HO oder SO_3 2 HO auf Alkohol einwirken, so entsteht Aetherschwefelsäure, gleichsam saures schwefelsaures Aethyloxyd unter Ausscheidung von Wasser: $C_4 H_5 O_2$, $2 SO_3$ HO = $\underbrace{C_4 H_5 O, SO_3. HO SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure}}$, 2 HO. Diese Aetherschwefelsäure verwandelt sich über 124° C am vollständigsten aber bei 140° in Aether und Schwefelsäurehydrat, welches den Prozess der Aetherifikation mit einem neuen Atome Alkohol von Vorne beginnt. Wird der Prozess richtig geleitet und die Temperatur von 150° nicht überschritten, so destillirt Aether und Wasser ab, deren Gesammtgewicht fast geradezu gleichkömmt dem Gewichte des zersetzten Alkohols. Würde man absoluten Weingeist mit Schwefelsäure - Dyhydrat mischen und destilliren, so würde das Aetherifikationsvermögen dieses Gemisches eine ewige Konstante darstellen d. h. ein endliches bestimmtes Gewicht der Schwefelsäure hätte die Kraft unendliche Mengen stets neu zufliessenden absoluten Alkohols durch die peremtorische Bildung der Aetherschwefelsäure in Aether und Wasser zu spalten und während also die chemische Verbindung von Aether und Wasser als absoluter Alkohol zuflösse, flösse ein physikalisches Gemenge von Aether und Wasser aus dem Kühlrohre in die Vorlage ab. Der hohe Preis des absoluten Alkohols duldet jedoch seine technische Anwendung nicht. Bei der Anwendung des einzig praktischen Weingeistes von 90 Volum - Perzenten destillirt nun das Hydratwasser desselben nicht so rasch ab, als es frei wird, die Schwefelsäure wird daher immer wasserhältiger und ihr Spaltungsvermögen erlischt, wenn sie ihr fünffaches Gewicht an Weingeist ätherifizirt hat. Aus dem Gesagten ist die Unbrauchbarkeit verdünnten Branntweins zur Aethermischuug

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0306-3 DFG

klar; aber auch das andere Extrem absoluter Alkohol und Nordhauser Oel oder selbst Monohydrat der Schwefelsäure ist als Aethermischung unpraktisch, weil bei dieser hohen Konzentration der Mischung tiefer gehende Zersetzungen des Alkohols und somit ein Verlust an Aetherausbeute unvermeidlich sind. Den stöchiometrischen Forderungen, die zwei Aequivalente Schwefelsäure auf ein Aequivalent Alkohol verlangen, wird am genauesten durch die praktisch bewährte Vorschrift entsprochen aut 5 Theile Weingeist von 90 Inhaltsperzenten 9 Theile konzentrirter englischer Schwefelsäure zu nehmen, unter Kontrolle eines in das Destillationsgefäss gesenkten Thermometers die Temperatur der Destillation immer noch um 140° schwebend und die Flüssigkeit selbst im heftigen wallenden Sieden zu erhalten. Die Aethermischung wird in einem metallenen, im Wasser gekühlten Gefässe vollbracht, derart, dass man den Weingeist über die Schwefelsäure giesst und nach dem Einfüllen beider durch rasches Umrühren die völlige Mischung bewerkstelligt. Im Kleinen bedient man sich einer tubulirten Retorte, des Liebig'schen Kühlapparates, einer eisgekühlten Vorlage und der Destillation aus dem Sandbade mit dünner Sandschicht, um leichter die Temperatur reguliren zu können. Die Retorte muss aus einer höher gestellten Flasche mittelst Heberrohr oder einer Hahnröhre mit Alkohol gespeist werden können, dessen Zufluss durch Einblasen von Luft und sofortige Füllung des Heberrohrs oder durch Oeffnen des Hahns derart regulirt werden muss, dass das Volumen der ursprünglichen Mischung, das man sich durch eine aufgeklebte Marke bezeichnet haben kann, sich so ziemlich immer gleich bleibt.

Bei der Darstellung des Aethers im Grossen bedient man sich metallener Gefässe, gewöhnlich eines in ein Chlorkalziumbad gestellten Bleicylinders von 1½ Fuss Breite und Höhe; ein Hahnrohr speist ihn mit Alkohol. In seinen Deckel ist ein Thermometer eingepasst und ein Abzugsrohr von Blei geht in ein Schlangenrohr über, das in einem Fass, mit stets zufliessendem kalten Wasser eingerollt liegt und am Boden des Fasses austritt, um daselbst den verdichteten Aether im dünnen Strahl in die Vorlagegefässe abfliessen zu lassen. Dieses Rohprodukt, von dem ein derartiger Apparat pr. Stunde leicht 20 Pfund liefert, wird mit Wasser gewaschen, durch Schütteln mit Kalk entsäuert

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0307-9 DFG

und aus einem Wasserbade bei 50 Graden rektifizirt; der Vorlauf dieser Rektifikation ist fast reiner Aether, der Nachlauf derselben aber, der aus pekuniären Gründen nicht verloren gegeben werden kann, ist stark mit Wasser, Alkohol und Weinöhl verunreinigt, von welch letzterem und der schwefligen Säure das Destillat um so mehr enthält, je mehr die Temperatur von 140 bei der Bereitung überschritten wurde; sie sind es auch, welche die pharmaceutische Anwendung desselben, namentlich zur Narkose vereiteln. Das Rohprodukt hat gewöhnlich das spezifische Gewicht 0,798, siedet bei 40 Graden und lässt sich leicht aus dem Wasserbade bis zum verlangten spez. Gewichte von 0,73 rektifiziren. Aus Weingeist von 90 Perzente Inhalt gewinnt man durchschnittlich 62½ Perzent Aether, was zirka 6 Prozente hinter der Theorie zurükbleibt; ein Pfund solchen Alkohols liefert daher durchschnittlich 10 Unzen Aether. Zu erwähnen ist noch, dass man auf das Auftreten von Dämpfen in der Vorlage ein scharfes Augenmerk haben müsse, weil diese Dämpfe einerseits mit Sauerstoff oder athmosphärischer Luft gemengt höchst gefährliche Knallgasmischungen darstellen und andererseits sich nicht blos an Flammen, sondern selbst bei dunkler Rothgluth z. B. an glühenden Kohlen, heissem Sande, glühenden Metallen entzünden können.

XXXI.

Aether depuratus, gereinigter Aether, Aether sulfuricus, Aether Vitrioli, Naphta Vitrioli, Schwefeläther.

Rp. Rohen Aethers — — — eine beliebige Menge werde bis zur vollkommenen Neutralisation mit Kalilösung vermischt, hierauf aus einer Retorte oder einem Kolben in Verbindung mit dem Liebig'schen Kühlrohr in die eisgekühlte Glasvorlage aus dem Wasserbade destillirt; das Rektifikat ist an einem kaltem Orte in gut verschlossenen Glasgefässen aufzubewahren. Der reine Aether stelle eine sehr klare, bewegliche farblose Flüssigkeit von stark ätherischem (!) Geruche dar, die sich in zehn Theilen Wasser und in jedem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0308-5 DFG

Verhältnisse von Weingeist löst, schon bei gewöhnlicher Temperatur höchst entzündliche Dämpfe entwickelt, das spezifische Gewicht 0,73 besitzt und bei 36° siedet. Der Aether sei namentlich frei von Säuren, Weinöl und Weingeist.

Ganz zweckmässig empfiehlt die Pharmakopoe zur Entsäuerung des käuflichen Aethers die Kalilauge, da sie weit schneller und vollständiger wirkt als Braunstein, Magnesia, Bleihyperoxyd und Kalk, die man im gleichen Sinne zur Entfernung von Essigsäure und Schwefelsäure des rohen Aethers empfohlen hat. Eine besondere Entwässerungsmethode, welche die Vorschrift nicht angibt, ist auch desshalb nicht nothwendig, weil das Rohprodukt vom spezifischen Gewichte 0,73, welches vorgeschrieben ist keine bedeutende Menge Wasser enthalten kann. Erwärmt man das Wasserbad, in welches das Destillationsgefäss eingesenkt ist, allmählig und nur bis auf 40 Grade, so erhält man in die mit Eis gekühlter Vorlage ein ebenso reines Produkt, als es die Mohr'schen Dephlegmatoren oder Vorkühler zu liefern vermögen, die desshalb gänzlich entbehrlich sind. Am gerathensten ist es die erste Hälfte des Destillats oder den Vorlauf fraktionirt aufzufangen; er hat das spezifische Gewicht 0,725, kann als reiner Aether gelten und ist zur rigourösesten pharmazeutischen Anwendung namentlich zur Narkose geeignet. Die drei Achtel der zweiten Hälfte, die man in einer nunmehr gewechselten Vorlage auffängt, haben das spezifische Gewicht 0,73 oder, wenn sie auch ein etwas höheres haben, so kann man sie doch zu Extraktionen, zur Darstellung des Liquor Hoffmanni und ähnlichen Zwecken benützen. Selbst das letzte Achtel lässt sich weinölfrei, wenn gleich weingeisthältig durch die Destillation aus dem Wasserbade gewinnen. Die Apparate der Rektifikation sind ganz dieselben, wie sie bei der Destillation in vorigem Abschnitte angegeben wurden.

Der Aether ist eine farblose, äusserst dünnflüssige und bewegliche eigenthümlich und durchdringend riechende wasserhelle Flüssigkeit von aromatisch brennendem Geschmacke, dem sich durch die heftige Verdunstung die Tastempfindung der Kühle beimengt, von vollkommen neutraler Reaktion, von dem spezi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0309-3 DFG

fischen Gewichte 0,72 und dem Siedequnkt 35,6 Grade. Bei — 44° erstarrt er zu einem weissen Krystallschnee; seine thermische Expansion ist eine sehr unregelmässige, je näher dem Siedepunkt, desto steiler aufsteigende Curve. Er entflammt sich bei Annäherung eines Lichtes, verbrennt mit leuchtender erst bei gehemmten Luftzutritt russender Flamme; sein Dampf mit Sauerstoff gemengt, ist höchsten Grades explosiv, wie es unter vielen Unglücksfällen die Explosion in dem Keller der Apotheke in Bern bewies, die das Kellergewölbe sprengte, die Nachbarhäuser erschütterte und ganz Bern allarmirte, obwohl nur an 20 Pfund Aether im Kellerraume verdunstet waren. Operationen mit Aether bei Kerzen- oder sonstigem Flammenlichte erfordern daher die scrupulöseste Vorsicht. Aber nicht bloss die Flamme, sondern auch die blosse Gluth, ja selbst die dunkle Hitze erwärmter Backsteine oder erwärmten Metalls vermögen Aether und seinen Dampf zu entzünden. Wenn man Aether auf einen heissen Ziegelstein giesst, so verbrennt er mit leicht darüber hinzuckenden blauen Flammen zur acetyligen Säure, Aldehydsäure oder Lampensäure; den letzten Namen hat sie von ihrer gleichzeitigen Entstehung bei der sogenannten Glühlampe erhalten. Macht man nämlich ein auf Platindraht befestigtes Platinmohrscheibchen in der Flamme einer Weingeist-Dochtlampe hellglühend, bläst hierauf die Flamme aus und legt rasch vor dem Auskühlen das noch glühende Platin auf den mässig alkoholfeuchten Docht, so glüht es so lange ununterbrochen fort, als die Capillarität des Dochtes eine weder zu grosse noch zu kleine Menge starken Alkohols zuführt; wie nämlich der Alkohol den glühenden Platinmohr trifft, verbrennt er in dessen Poren zu acetyliger Säure und diese Oxydation oder Verbrennung entwickelt als chemischer Prozess bei richtiger Regulirung des Alkoholzuflusses genau so viel Wärme, als das Platin an seine Umgebung unter gewöhnlichen Umständen abzugeben gezwungen ist, es bleibt daher fortwährend im matten Glühen begriffen und spinnt den Prozess ins Unendliche fort. Merkwürdiger Weise liefert der Aether in Frostmischungen angezündet genau dasselbe Verbrennungsprodukt, nämlich die acetylige Säure. Wenn man ein Schälchen mit Aether gefüllt in ein Gemische von Salzsäure Glaubersalz und Schnee einsetzt und den Aether hierauf mit einer Flamme anzündet, so brennt er nicht mit hoher flackernder Leuchtflamme, sondern mit einem unscheinlichen blauen Flämmchen zu acetyliger

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0310-4 DFG

Säure ab, deren Dämpfe zu Thränen reizen, scharf aromatisch und an Meerrettig erinnernd riechen. Der Prozess ihrer Bildung schematisirt sich folgender Massen: $C_4 H_5 O + O_3 = C_4 H_3 O_2$, 2 HO. Mit porösen Körpern in Berührung, die in ihren Poren den Sauerstoff der Luft verdichtet haben, namentlich mit Platinschwamm im Kontakte, verwest der Aether völlig zur Essigsäure. Neun Theile Wasser lösen 1 Theil Aether, 36 Theile Aether lösen einen Theil Wasser; in allen übrigen Verhältnissen scheidet sich der Aether als brennbare, das Licht anders brechende, bewegliche Flüssigkeitsschichte über dem Wasser aus. Mit Weingeist ist der Aether in jedem Verhältnisse mischbar, aus einer Mischung von 1 Theil Aether und 4 Theilen Weingeist, die das spezifische Gewicht 0,186 zeigt, scheidet Wasser keinen Aether mehr ab, wohl aber eine gesättigte wässrige Lösung von essigsaurem Kali, terra foliata Tartari. (!) 75 Theile Aether lösen einen Theil Schwefel; die Lösung trübt sich auf Wasserzusatz nicht, 37 Theile Aether lösen einen Theil Phosphor; die Lösung trübt sich auf Wasser- und Weingeistzusatz und scheidet ihren Phosphor ab; beide Lösungen werden an der Luft bald sauer. Jod und Brom werden von Aether mit brauner Farbe gelöst, zersetzen aber sehr bald denselben. Der Aether ist ferner ein gutes Absorbens für Gase, er lässt sich mit den Dämpfen der Mineralsäuren, des Ammoniaks, mit schwefliger Säure, Stickoxyd, Cyan und dergleichen sättigen; er löst ferner viele Metallchloride auf, so das Eisenchlorid, (Tinctura aetherea Martis) das Gold-Chlorid; (Aurum potabile, Elyxirium vitae aeternae) das Platinchlorid, den Sublimat, das Chlorzinn und Clorkupfer. Von den Körpern mit zusammengesetztem Radikal, den sogenannten organischen Stoffen löst er vorzüglich die oxygenarmen hydrocarbonreichen und somit die Fette, die ätherischen Oele, viele Harze, alle Alkohole, die oxygenärmern Säuren oft selbst ihre Salze, die meisten Alkaloide und gepaarten Ammoniake, alle Lipoide und viele Glieder aus der Reihe der Extraktiv-, Gerb- und Farbstoffe. Von den strikt- inquilinen Stoffen des Thierleibes löst er alle Fette, einige Pigmente, eine eigene Klasse von Extraktivstoffen die das sogenannte Aetherextrakt bilden, die Gallenstoffe, die Hippursäure, die Milchsäure und die Subalkaloide des thierischen Stoffwechsels, Harnstoff, Kreatin etc. hingegen durchaus keine gewebsbildende albuminoide oder Proteinsubstanz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0311-0
DFG

Zur Reinheitskontrolle des offizinellen Aethers ist folgendes erforderlich:

1. Man bestimmt piknometrisch genau das spezifische Gewicht des Präparats. Es darf weniger, aber nicht mehr, als 0,73 betragen.

2. Man erhitzt Wasser in einer kupfernen Schaale mit eingesenktem Thermometer bis 36 Grade. Eine kleine Menge Aether muss beim Eintauchen des dünnwandigen Glasröhrchens, in dem er sich befindet, in jenes warme Wasser sogleich zu sieden beginnen.

3. Blaues Lakmuspapier, mit dem Aether befeuchtet und an der Luft getrocknet darf sich nicht röthen; röthet es sich, so kann die solchergestalt erwiesene saure Reaktion des Präparats herrühren: a) Von Essigsäure. Der Aether wird mit Wasser geschüttelt und dieses Waschwasser des Aethers mit einer Spur doppeltkohlensauren Natrons neutralisirt, wird auf Eisenchloridzusatz eine rothe Färbung verrathen; b) von schwefliger Säure; man setzt zu dem Waschwasser des Aethers einen Tropfen molybdänsauren Ammoniaks, es entsteht sogleich eine blaugrüne Färbung von molybdänsaurem Molybdänoxyde durch Reduktion; c) von Schwefelsäure; das Waschwasser des Aethers trübt die Barytlösung sogleich; tritt erst auf Ammoniakzusatz Trübung ein, so entspricht dies gleichfalls der schwefligen Säure.

4. Der Aether muss beim Schütteln einer Probe mit geglühtem kohlensauren Kali oder mit kalzinirtem Kupfervitriol ersteres trocken pulverig und letzteren weiss lassen. Wird das kohlensaure Kali hiebei feucht, und der entwässerte weiss gebrannte Kupfervitriol blau oder grün, so enthält der Aether Wasser, innerhalb der früherhin normirten Gränzen des specifischen Gewichtes wohl seine unschädlichste und verzeihlichste Verunreinigung. Es versteht sich von selbst, dass bei dieser Wasserprobe, die beim Schütteln angewandten Röhren absolut trocken sein müssen; die Röhren sind aber nicht immer trocken, welche man dafür hält, und das absolute Austrocknen eines Gefässes ist schwerer, als es der Laie sich vorstellt. Durch welche immer Wärmequelle, Sandbad, Wasserbad, Flamme wird das zu trocknende Gefäss, bis zum oder über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, in dasselbe bis auf den Boden eine rechtwinklig gebogene, früher über der Flamme erwärmte Glasröhre gesteckt, an deren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0312-6 DFG

herausragenden freiem Ende man 5 bis 6 Mahle Luft saugt. Nun erst ist das Gefäss vollständig trocken, aber auch nur zum sogleichen Gebrauche geeignet.

5. Weingeisthältiger Aether ist viel leichter in Wasser löslich, als weingeistfreier. Je mehr beim Schütteln von gleichen Raumtheilen Aether und Wasser in einem graduirten Glasrohr der Aetherverlust über ein Zehntel des ursprünglichen Volums beträgt, um so mehr ist Weingeist enthalten; eine dabei auftretende milchige Trübung deutet:

6. auf Weinöl, welches übrigens am schärfsten beim Verdunsten des Aethers auf einem Uhrglase oder beim Verreiben desselben in der warmen Hohlhand an dem eigenthümlichen Geruche erkannt wird; es ist diess das sogenannte leichte oder süsse Weinöhl, welches aus dem schweren Weinöl durch Kochen mit Alkalien und Wasser als aufschwimmende, spezifisch leichtere Oelschicht abgeschieden wird. Das schwere, d. h. untersinkende Weinöl ist ein Produkt der trockenen Destillation anhydrischer ätherschwefelsaurer Salze, und wird als ätherschwefelsaures Aetherol betrachtet, es besteht aus 2 Aequivalenten Schwefelsäure, 1 Aequivalent Aethyloxyd und 1 Aeq. ölbildenden oder Leuchtgases, es ist somit Aetherschwefelsäure, deren Wasser durch Leuchtgas substituirt ist $= C_4\ H_5\ O\ SO_3 + C_4\ H_4 . SO_3$ und stellt eine dickflüssige 1,135 spezifisch schwere münzenölähnliche bei 280° flüchtige farblose Flüssigkeit dar. Aus diesem schweren Weinöl scheidet kochende Kalilauge das leichte Weinöhl ab als ein Gemenge von zwei dem Leuchtgase isomeren Verbindungen, von denen die eine auch unter 0° flüssige aromatisch schmeckende, schwachgelbe dickölige: Aetherol und die andere zu spröden farblosen Prismen erstarrende geschmacklose: Aetherin oder Weinölkampher genannt wurde.

Der Aether wird nach der Radikalientheorie als Aethyloxyd $Ae\ O$ ($Ae = C_4\ C_5$) betrachtet; er liesse sich aber ebenso gut formell als das Hydrat des Leuchtgases, als Aetherinhydrat oder Aethylenhydrat $C_4\ H_4 . HO$ betrachten. Obwohl er im isolirten Zustande keine einzige basische Eigenschaft zu besitzen scheint, macht er doch im Entbindungsmomente einen entschieden basischen Charakter geltend. Die ganze Gruppe von stickstofffreien nur im Entbindungsmomente basischen Kohlenwasserstoffoxyden, deren Repräsentant er ist, hat man mit dem Namen Halidbasen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0313-1 DFG

belegt. Wir können zwei Reihen derselben die vielgliedrige Reihe der Incrementbasen, bei welchen der Wasserstoffgehalt um 1 Atom grösser ist, als der Kohlenstoffgehalt, die Aethyle; und die schwachgliedrige Reihe der Decrementbasen, bei welchen der Wasserstoffgehalt um 1 Atom kleiner ist als der Kohlenstoffgehalt. $Cn\ H_{n+1}\ O$ und $Cn\ H_{n-1}\ O$. Fasst man, wie es jetzt nach dem Sturze der unglücklichen Hypothese sauerstoffhältiger Ternärradikale allgemein geschieht, die ätherischen Oele, die in Relation zur Benzoësäuregruppe stehen, die alten Benzoylwasserstoffe als Alkohole oder Aethyloxydhydrate auf, so ergibt sich der merkwürdige Umstand, dass alle sauerstoffhältigen und stickstofffreien Genussmittel und Gewürze, wie sie der bewunderungswürdige Instinkt der Gattung aus dem Naturschatze herausgriff, zu dieser Klasse der Halidbasen zählen und zwar zur Aethylreihe: die alkoholischen Getränke, Obstdüfte und Bouquets; zur Benzoylreihe: die Gewürze des Zimmt, Fenchel, Anis etc. und zur Decrementreihe die Allylgruppe in den Rettig-, Lauch- und Senfarten, während die stickstoffhältigen Genussmittel zur Klasse der Alkaloide und die sauerstoff- und stickstofffreien, wie die Gewürze der Moluccen, das Citronenöl u. s. w. zu den Polymerien der Terebene $C_5\ H_4$ zählen.

Die basische Natur des Aethers tritt am überraschendsten hervor in den beim vorigen Abschnitte besprochenen Bouquetsorten, wo er als Base mit den mannigfaltigsten flüchtigen Fettsäuren die angeführten duftenden Salze erzeugt; für die wirkliche Natur und Präexistenz des hypothetischen Radikals: Aethyl werden als Beweise jene Körper herangezogen, die aus der Vertretung des Sauerstoffs im Aether durch Halogene und gleichwerthige organische und anorganische Atome hervorgehen; dahin gehören das Chloraethyl ($C_4\ H_5\ Cl$) das Jodaethyl ($C_4\ H_5\ J$) das Bromaethyl ($C_4\ H_5\ Br$) das Aethylsulfür ($C_4\ H_5\ S$) das Cyanaethyl ($C_4\ H_5\ C_2\ N$), von welchen wir einige des bald theoretischen bald praktischen Interesses wegen kurz erwähnen müssen.

Destillirt man ätherschwefelsaures Kali mit Schwefelwasserstoffschwefelkalium im Mengenverhältnisse der relativen Aequivalente, so destillirt eine Verbindung über, welche gleichsam ein Alkohol ist, dessen sämmtlicher Sauerstoffgehalt durch Schwefel substituirt erscheint. $C_4\ H_6\ S_2 = C_4\ H_5\ S.\ S\ H$, also eigentlich Schwefelwasserstoff-Aethylsulfür. Mit Quecksilberoxyd zusammen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0314-7 DFG

gebracht bildet sich unter starker Erhitzung, ja selbst unter Entzündung eine Vereinigung von Schwefeläthyl mit Quecksilbersulfid und Wasser. $C_4 H_5 S. H S, Hg O = C_4 H_5 S. Hg S, HO$. Von diesem Verhalten hat die widrig nach Knoblauch stinkende entzündliche Flüssigkeit den Namen Mercaptan erhalten; quia Mercurium captat; ihre Metallverbindungen nennt man Mercaptide. Das neutrale Mercaptan ist dadurch in hohem Grade interessant, dass es gegen 50 Perzente Stickstoff absorbirt, sich damit dunkelblutroth färbt und in dieser Verbindung an der Luft stehend den Stickstoff in Form salpetriger Säure entwickelt.

Destillirt man 2 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Theile Cyankalium, wäscht man das Destillat mit Kochsalzlösung, in der es fast unlöslich ist, und rektifizirt man es über Chlorkalzium, so erhält man das betäubend riechende, bei 88° siedende Cyanäthyl, das in doppelter Weise interessant ist, einmal, weil es lange nicht die den sonstigen Cyaniden zukommende Giftigkeit besitzt und das andere Mahl, weil es nicht die übliche Spaltung der Aetherverbindung, sondern den Zersetzungsprozess der Nitrile einhält. Kocht man z. B. Chloräthyl mit Kalilauge, so zerfällt es in Chlorkalium und Alkohol, $C_4 H_5 Cl + K. O HO = C_4 H_5 O HO + K Cl$, dem entsprechend sollte das Cyanäthyl beim Kochen mit Kalihydrat Alkohol und Cyankalium liefern, $C_4 H_5 Cy + KO HO = C_4 H_5 O HO + K Cy$; es thut dies aber nicht, sondern liefert propionsaures Kali und Ammoniak: $C_4 H_5 Cy = C_4 H_5 C_2 N = C_6 H_5 N$ somit $C_4 H_5 Cy + KO HO + 3 HO = C_6 H_5 O_3. KO + N H_4 O$; das Cyanäthyl ist somit richtiger Propionitril, d. h. die Stickstoffverbindung des Radikals der Propion- oder Metacetonsäure, ein propionsaures Ammoniak weniger 4 Atomen Wasser. $C_6 H_5 O_3. NH_4 O = C_6 H_5 N, 4HO$.

Bereitet man sich aus reinem Jod und absolutem Alkohol eine zweipercentige Jodlösung und digerirt sie in einem gutverschlossenen Gefässe, das nicht ganz voll sein darf, mit 2 Perzenten fein vertheiltem Phosphor, bis die braune Farbe gebleicht ist, und fährt man mit zweiperzentigem Jodzusatze solange fort (nach jedesmaliger Bleichung) bis man circa 66 Perzente Jod verbraucht hat, giesst man die farblose Flüssigkeit von dem etwa unverbrauchten Posphor ab und destillirt vier Fünftheile der Flüssigkeit in eine gutgekühlte Vorlage über, schüttelt man das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0315-3 DFG

Destillat mit Quecksilber zur Enfernung von etwaigem freien Jod, wäscht es mit Wasser und rektifizirt es über Chlorkalzium, so erhält man das farblose wasserhelle 1,92 spezifisch schwere, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche ätherisch riechende, neutral reagirende bei $64\frac{1}{2}^0$ siedende Jodäthyl, dessen therapeutischer Anwendung nur seine leichte Zersetzbarkeit im Wege steht. Dieser Körper ist desshalb interessant, weil er auf die Kaliumlegirungen einiger Metalle Zinn, Antimon, Wismuth in zugeschmolzenen Glasröhren bei höherer Temperatur einwirkend Veranlassung zu der Entstehung räthselhafter Metallbasen, gibt, deren Radikale, Jodide und Oxyde man isolirt hat. Man kennt ein Stannäthyl, Stibäthyl, ein Stannäthyloxyd und Stibäthyloxyd, welch letztere Basen wie Kali und Kalk darstellen und mit Sauerstoffsäuren die mannigfaltigsten Salze bilden. Erhitzt man Jodäthyl mit Zinkpulver in einer zugeschmolzenen dickwandigen Glasröhre stundenlange bei 150, so bildet sich Jodzink, Leuchtgas, Methyl und Aethyl, also zwei isolirte Radikale der betreffenden Aether und Alkohole: $3(C_4 H_5 J, Zn) = 3JZn, C_4 H_4, 2(C_2 H_3), C_4 H_5$.

Destillirt man gleiche Theile von Alkohol und rauchender Salzsäure oder sättigt man gut gekühlten höchst rektifizirten Weingeist mit salzsaurem Gase (48 Perzent) und destillirt aus dem Wasserbade bei sehr gelinder Wärme (10 bis 20 Grade) so erhält man 12 bis 20 Perzente vom angewandten Alkohol an Chloräthyl. Auch die bekannte Aethermischung aus Schwefelsäure und Weingeist liefert bei ihrer Destillation mit feingepulvertem trockenen Kochsalz Chloräthyl.

Das Chloräthyl $C_4 H_5 Cl$ auch leichter Salzäther genannt, ist eine äusserst bewegliche farblose Flüssigkeit, süsslich lauchartig, riechend und schmeckend, die in 50 Theilen Wasser sich löst, deren Siedepunkt bei 12 liegt, deren spez. Gewicht 0,92 und deren Reaction neutral ist. Das Chloräthyl ist nicht sosehr durch sich selbst, als vielmehr durch seine Chlorungsstufen interessant. Lässt man nämlich freies Chlorgas auf Chloräthyl einwirken, so entsteht eine Reihe von Körpern, die Schritt für Schritt wasserstoffärmer und chlorreicher erscheinen, während die Summe ihrer Chlor- und Wasserstoffatome stets C ist. Aus $C_4 H_5 Cl$ und Cl entsteht zunächst $C_4 H_4 Cl_2$ und $Cl H$ (Salzsäure) bei fortgesetzter Chlorung entsteht aus $C_4 H_4 Cl_2$ und Cl:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0316-9 DFG

$C_4 H_3 Cl_3$ und $Cl H$ und so fort bis aus $C_4 H Cl_5$ bei nochmaliger Chlorung $C_4 Cl_6$ hervorgeht, das Kohlensesquichlorid, gleichsam $2(C_2 Cl_3)$, das wegen dieses Formelbezuges auch Oxalchlorid genannt wird. Hiemit hat die Chlorung ihr natürliches Ende erreicht, da aller Wasserstoff in Form von Salzsäure ausgetreten und an seine Stelle Chlor eingetreten ist. Ueber die theoretische Constitution dieser Chlorungstypen ist man durchaus nicht im Klaren; so ist das einfach gechlorte Chloräthyl ($C_4 H_4 Cl_2$) als salzsaures Acetylchlorür zu betrachten. — $C_4 H_3 Cl. H Cl$; das zweifach gechlorte als Acetylclorid $C_4 H_3 Cl_3$ gleichsam eine Essigsäure, deren Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist; das dreifach gechlorte als chlorformylige Säure oder Citronensäure, deren Sauerstoff durch Chlor substituirt ist u. s. w. Eine merkwürdige Isomerie existirt zwischen diesen Chlorungen des Chloräthyls und den homologen Chlorungen des Leuchtgases. Es ist bekannt, dass Leuchtgas $C_4 H_4$ und Chlor im Sonnenlichte sich treffend, sich unter Salzsäurebildung zu verschiedenen Substitutionstypen umsetzen. 1 Atom Leuchtgas, $C_4 H_4$ nimmt 2 Atome Chlorgas auf und bildet damit $C_4 H_4 Cl_2 = C_4 H_3 Cl H Cl$, das sogenannte Oel der *holländischen* Chemiker (wesshalb das Leuchtgas auch *ölbildendes* Gas heisst; auch schlechtweg die holländische Flüssigkeit genannt), Elailchlorür oder Vinylchlorürchlorwasserstoff, wenn man nach Kolbe das hypothetische Radikal Vinyl $C_4 H_3$ annimmt als Isomerie des Acetyls und das Leuchtgas, ölbildende Gas, Elayl, Aethylen, somit als Vinylwasserstoff $C_4 H_3$. H. betrachten will. Schliesslich tritt auch bei den Chlorungen des Leuchtgases das wasserstofffreie Kohlensesquichlorid auf. Wir nannten die parallelen Chlorungen des Leuchtgases und Chloräthyls zwar isomer, aber nicht identisch, weil die einzelnen Glieder bei gleicher Formel verschiedene spezifische Gewichte und Siedepunkte darbiethen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0317-4
DFG

Formel der Typen	Spez. Gewicht		Siedepunkt	
	bei Chloräthyl	beim Leuchtgas	bei Chloräthyl	beim Leuchtgas
$C_4 H_4 Cl_2$	1,174	1,280	64°	85°
$C_4 H_3 Cl_3$	1,372	1,442	75°	115°
$C_4 H_2 Cl_4$	1,350	1,576	102°	135°
$C_4 H Cl_5$	1,604	1,662	146°	154°

Aran war der erste, welcher die topische Anästhesie derartiger Chlorungen, die er von Mialhe unter dem unbestimmten Namen Liqueur de Hollandais erhalten hatte, zu schmerzstillenden lokalen Einreibungen mit überraschend glücklichem Erfolge benützt haben will, der zugleich das Chloroform als hinreichendes Surragat dieser Wirkung ganz zurückweist und die topische Anästhesie direkt proportional dem Siedepunkte der Flüssigkeit angibt. In neuerer Zeit hat Wiggers (nach seiner Vorschrift arbeitete der Apotheker Jassoy) eine Vorschrift zur Darstellung des Aether anästheticus topicus gegeben, die in Folgendem besteht; 18 Theile Kochsalz werden mit 15 Theilen Braunstein aufs Innigste verrieben und mit einer Mischung von 45 Theilen englischer Schwefelsäure und 21 Theilen Wasser in einem Kolben übergossen dessen gelinde leicht zu regelnde Erwärmung dem Prozesse nachhilft und dessen dicht schliesender Kork in seiner centralen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr trägt. In einem andern Kolben werden 12 Theile fein zerriebenen Kochzalzes mit einer mehrere Tage alten gewöhnlichen Aethermischung aus 10 Theilen Alkohol 0,83 und 20 Theilen englischer Schwefelsäure übergossen und bei sehr gelinder Wärme destillirt. In geräumigen Kolben lässt man die aus beiden Entwicklungskolben durch die Gasleitungsröhren zugeführten Chlor- und Chloräthyldämpfe auf einander einwirken und vom direkten Sonnenlichte insoliren. In den Condensationsgefässen ist etwas Wasser zur Aufnahme der gleichzeitig entstehenden Salzsäure vorgeschlagen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0318-0 DFG

unter dem sich die Substitutionsproducte des Chloräthyls ansammeln. Die tagelange Einwirkung des Chlorgases wird unterbrochen, wenn man die Bildung von Kohlensuperchlorürkrystallen bemerkt. Das gesammelte Produkt wird mit Wasser gewaschen, durch Chlorkalzium entwässert und unter thermometrischer Controlle in gewechselte Vorlagen fractionnirt destillirt. Von 110 bis 146° (Chlorkalziumbadhitze) sammelt man in einer Vorlage den sogenannten Aether anästheticus topicus während das Kohlensuperchlorür im Rückstande bleibt und niederere Chlorungsstufen unter 110 Grade übergegangen waren. Leitet man Aethylchorürdampf in statu nascenti in eine Chlormischung, so ist der Einfluss directen Sonnenlichts entbehrlich. Aus Leuchtgas, das man sich mittelst der Durchleitung der Alkoholdämpfe durch bei 165 Graden kochende Schwefelsäure erzeugt und Chlorgas lassen sich die Chlorungsstufen auf ganz gleiche Weise gewinnen; wirken die Gase feucht auf einander, so genügt gleichfalls das zerstreute Tageslicht, im trockenen Zustande, ist direkte Insolation unerlässliche Bedingung; der Aether anästheticus Wiggeri ist eine farblose, ätherisch riechende, brennend-aromatisch schmeckende in Aether, Alkohol und fetten Oelen lösliche Flüssigkeit von neutraler Reaction, die nicht entzündlich ist, und mit Wasser geschüttelt, eine länger dauernde hartnäckig suspendirte Trübung veranlasst, wodurch er sich zusammt seiner geringeren Flüchtigkeit vom Chloroform unterscheidet, das ihm öfters fälschlich substituirt wird. Sein Siedepunkt liegt um 130° herum; eine nähere thermische oder Dichtigkeitskontrolle ist bei der gemengten Natur des Präparats, das mehrere Chlorungsstufen umfasst und umfassen darf, von vorne herein unstatthaft. Die topische Anästhesie ist theoretisch denkbar; die unversehrte Oberhaut lässt flüchtige Substanzen diffundiren, sie können so die erkrankte schmerzempfindende Nervenprovinz erreichen und local paralysiren, ohne dass die Centralorgane des Nervenlebens ergriffen würden. Die spez. Wirkung des Aether anästheticus Wiggeri gehört aber sicher ins Reich der Fabel und geradezu unbegreiflich ist die Behauptung Aran's, dass die topische Anästhesie dem Siedepunkte proportional sei. Sei dem wie ihm wolle, das Chloroform wird wohl mit Fug und Recht dem Wigger'schen Präparate äquivaliren können, und es werden wohl jene Fälle die Mehrzahl bilden, wo der Aether anästhe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0319-9 DFG

ticus und das rivalisirende Chloroform den Therapeuten im Stiche lassen.

Was nun die Wirkung des Aethers auf den thierischen Körper betrifft, so lässt sie sich in Folgendem zusammenfassen.

1. Lokal, an der Anwendungsstelle erzeugt der Aether durch seine bedeutende Verdunstung eine beträchtliche Kälte durch sein physikalisches Moment; durch sein chemisches Moment entzieht er allen Geweben das sie durchtränkende geschmeidigmachende, salbende Fett. Durch den Kältereiz selbst und durch den gewaltigen Eingriff in die Strömungen der normalen Endosmose und Diffusion wird er Hyperämie und Entzündung im afficirten Theile bedingen können.

2. Der Aether, der leicht und rasch in die Circulation aufgenommen wird, färbt das Blut schön roth und würde im Ueberschusse die Lösung der Blutkörperchen veranlassen, wozu es jedoch im lebendem Blute niemals kommt. Unter dem Verwesungseinflusse des Bluts wird er allmälig zu Aldehyd, Essigsäure Kohlensäure und Wasser oxydirt, dunstet jedoch zu Folge seiner Flüchtigkeit auch in beträchtlicher Menge aus dem Lungencapillargefässsysteme ab.

3. Bei der hohen Bedeutung des normalen beträchtlichen Gehaltes des Nervengewebes an phosphorhaltigem Fett und bei dem Umstande, dass der Aether das kräftigste Lösungsmittel für Fette ohne Unterschied abgibt, ist es von vorne herein gewiss, dass der aus der Zirkulation unaufhaltsam in die Cerebrospinalflüssigkeit übertretende Aether in der organischen Statik und Oekonomie der Zentralnervenorgane wesentliche Störungen begründen müsse, als deren Gesammtausschlag wir die Narkose bezeichnen, deren kausale Begründung der modernen Wissenschaft in allen nähern Details unmöglich ist. Dass aber der Aether wirklich unendlich rasch in die Cerebrospinalflüssigkeit übertritt, davon kann man sich bei der Eröffnung der Schädelhöhle in der Narkose vivisezirter Thiere zweifellos überzeugen. Die Narkose als eine gründliche Funktionsstörung der Nervenzentra ist an und für sich eine gewaltige Anomalie, die um so gefährlicher und lebensfeindlicher erscheinen muss, je schwerer der anästhesirende Eindringling fortzuschaffen und je verwandschaftskräftiger und giftiger seine inquiliren Zersetzungsprodukte sind. Die Narkose ist eine fliegende Brücke zwischen Leben und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0320-0 DFG

Tod wie jede Ohnmacht und wird mit der Länge ihrer eigenen Dauer in rasch steigendem Masse gefährlicher; bei gänzlicher Sauerstoffabsprennung oder bei der endlich erfolgenden Parese der Nerven, denen die Innervirung der typischen Respirationsmuskeln obliegt, wird die Narkose in tödtliche Asphixie endigen, sie kann aber auch in Folge des Hyperämie erzeugenden früher besprochenen Momentes bei einer gewissen anomalen brüchigen oder atheromatischen Beschaffenheit der Gefässwände, also namentlich bei Greisen durch Apoplexia pulmonum oder cerebri tödten.

XXXII.

Agaricus albus, Lärchenschwamm.

Die im Handel vorkommenden entrindeten und getrockneten Stücke von Polyporus officinalis (Fries) oder Boletus Laricis (Jaquin) eines Pilzes aus der Unterordnung der hutförmigen Hautpilze, der in der Schweiz und im südlicheren Deutschland auf den ästigen Stämmen des Lärchenbaums, pinus larix vorkömmt. Er besteht aus schwammigen leichten zerreiblichen, an den Fingern mehlartig abfärbenden, dennoch zähen Stücken von verschiedener Grösse, mehlähnlichem Geruche und süsslichem hintennach scharfbitteren Geschmacke.

Der vom Hauskäfer zerfressene Lärchenschwamm ist zurückzuweisen.

Der Pilz von dem hier die Rede ist, ist in der Jugend weiss, im Alter gelbbraun, besitzt einen glatten mit gelben und braunen Kreisen gezierten Hut, und eine klein porige, ja oft ganz porenlose Schlauchschichte, dadurch aber, dass mehrere Exemplare untereinander verwachsen oder sich durchwachsen, entstehen die mannigfaltigsten Formen. Frisch ist er fleischig; trocken korkartig. Man sammelt ihn am besten, wenn er anfängt Risse zu bekommen, entrindet ihn, bleicht ihn an der Sonne und klopft ihn weich. Fein zu pulvern ist er äusserst schwierig. Durch das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0321-5 DFG

Alter verliert er in der Aufbewahrung seine Wirksamkeit und wird von einem Käfer, Annobium festivum stark zerfressen. Der gewöhnliche Feuerschwamm oder Zunderpilz, polyporus igniarius kommt öfters mit Lärchenschwammpulver oder Mehl bestäubt als Lärchenschwamm in den Handel, ist aber an seiner dunkleren Farbe und derberen Textur leicht zu erkennen. Chemischer Seits sind im Lärchenschwamm neben der fast in allen Schwämmen auffindbaren Fumarsäure, der Boletsäure Braconnots an 30 Theile Zellstoff und Pflanzenproteinat (Fungin Braconnots) und gegen 70 Theile eines weissen amorphen harzartigen Körpers enthalten, der sehr bitter schmeckt, mit kochendem Wasser einen Kleister bildet, in Alkohol und Terpentinöl löslich ist, in beiden Lösungen sauer reagirt, im kohlensauren Natron hingegen sich nur schwierig löst. Dieser Körper wurde von Martius Laricin getauft. Will gab ihm die Formel C_{14} H_{24} O_4. Es ist ein dem Jalappenharze ähnliches Harz und theilt mit diesem auch die drastisch-purgirende Wirkung auf den Thierkörper. Das Jalappenharz ist in Terpentinöl nicht löslich und seine alkoholische Lösung reagirt nicht sauer; das Harz der falschen Jalappenwurzel löst sich zwar auch im Terpentinöl, aber gleichfalls ohne saure Reaktion, beide lösen sich hingegen weit leichter in kochender Sodalösung, als das Lärchenschwammharz

Warum dieses glücklicher Weise bereits obsolescirte Medikament von der modernen Pharmakopoe des Jahres 1855 (!) bei der pharmazeutischen Abundanz an scheusslichen Purgantien aller Art wieder in den Arzneischatz eingeschmuggelt worden sei, ist platterdings unbegreiflich.

XXXIII.

Agaricus Chirurgorum, Feuerschwamm, agaricus (?) quercinus präparatus.

Die bekannten im Handel vorkommenden Stücke von Polyporus Fomentarius (Fries) aus der Unterordnung der Hautpilze, fast im ganzen mittleren Europa auf alten Eichenstämmen wuchernd und vorzüglich in Ungarn durch Einweichen in Was-

ser und Schlagen mit Holzklöppeln zubereitet. Die mit Salpeter gebeitzte Waare ist zurückzuweisen.

Ueber dieses in Allem selbstverständliche Präparat ist nur zu erwähnen, dass es gröstentheils aus Cellulose nnd Korkstoff besteht, die im frischen Pilze nur spärlich von einem fumarsauren und proteinhaltigen Saft durchtränkt sind. Seine Verwendung ist eine rein mechanische als Absorbens und blutstillendes Mittel. Ausser der Salpeterbeize ist auch die Bleiche mit schwefliger Säure oder die Beize mit Bleisalzen beim officinellen Präparate unstatthaft; die Bleibeize erkennt man an dem gelben Beschlage der verglimmenden Schwammkohle, die sich hie und da mit kleinen Kügelchen reduzirten Bleis bedeckt. Die Salpeterbeize verräth sich durch ein rascheres, hie und da verpuffendes und sprühendes Verglimmen des entzündeten Schwammes und die Schwefelbleiche wird unmittelbar an dem beim Verglimmen freiwerdenden Geruche erkennbar.

XXXIV.

Aloë lucida, die lichte Aloe, Aloë soccotrina.

Der eingetrocknete Saft aus den Blättern der Aloë vulgaris, purpurescens, arborescens, spicata und soccotrina: Pflanzen aus der Ordnung der Liliacen, die in Südafrika, Ost- und Westindien gedeihen. Er stellt sich als firnissglänzende von Braun und Grün in Purpur spielende, an den Kanten durchscheinende, in der Wärme erweichende in der Kälte zerreibliche Stücke dar, die ein safrangelbes Pulver liefern, das einen widerlichen Geruch und höchst bittern Geschmack besitzt. Die Aloe löst sich grossentheils im Wasser und fast völlig im Weingeiste. Die sogenannte Rossaloë, Aloe caballina, eine fast schwarze mit Blattfragmenten und Schleim verunreinigte Sorte ist zurückzuweisen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0323-7 DFG

Die Aloepflanzen, zur Familie der Asphodileen gehörig haben in ihren socculenten Blättern unmittelbar unter der Epidermis eigene vasa laticis, die einen schwach sauer reagirenden fast farblosen äusserst bittern Saft führen, dessen Oxydations- und Verhärtungsprodukt an der Luft, womit eine bedeutende Nachdunklung der Farbe verbunden ist, die offizinelle Aloe darstellt. In Bezug auf das Aussehen unterscheidet man 3 Sorten Aloe, Aloëlucida, hepatica und caballina. Die Lucida, die von den meisten Pharmakopoeen beliebte giebt sich durch die in der Pharmakopoe erwähnten pharmakognostischen Merkmahle zu erkennen; die hepatica hat nur einen matten Fettglanz, ist völlig undurchsichtig, leberbraun bis schwärzlich, hat weder muschligen Bruch noch gelben Strich, sie liefert ein rothbraunes Pulver, das unter allen Aloearten noch am mindesten widrig riecht. Auch die Caballina ist als verwerfliche Sorte bereits in der Pharmakopoe gekennzeichnet. In Rücksicht auf den Bezugsort unterscheidet man Cap-Aloe (gelbbraunes Pulver) soccotrinische Aloe, dunkelgrün in Granatroth Barbados-Aloe (hepatica-olivenbraun) Curacao-Aloe (saffranähnlicher Geruch). Nach Pereira stammen die Leber- und soccotrinische Aloe von derselben Pflanzenart her, nur ist die soccotrinische Aloe der künstlich eingetrocknete und die hepatische Aloe der freiwillig verdunstete Milchsaft; desshalb ist auch in der Leberaloe das Aloin oder Aloebitter krystallisirt, in der soccotrinischen „amorph" enthalten. Schroff bestätigte im wesentlichen die Ergebnisse von Pereira. Bei Cap- Curaçao- und soccotrinischer Aloe findet man unter dem Mikroskope nach mikrochemischer Behandlung mit den verschiedenartigsten Menstruen als Wasser, Weingeist, Essigsäure und Terpentinöl niemals Aloinkrystalle, sondern fettaugenähnliche Harzkügelchen; die Leber- und ostindische Aloe hingegen zeigen eine Masse Aloinkrystalle. Nach Schroff's massgebenden Versuchen ist das Mikroskop ein schnelles Mittel für die Geübteren zur Bestimmung der Hauptsorte sowohl, als des Grades der Reinheit. In chemischer Beziehung besteht die Aloe wesentlich aus Harz und Bitterstoff, den Bitterstoff nannte Robiquet Aloetin und stellte denselben aus dem kalten wässrigen Aloeextrakte durch vorausgeschickte Fällung mit Bleizuckerlösung und nochmalige Fällung des Filtrats mit Ammoniak dar. Diese orangegelbe Fällung (Aloetin-Bleioxyd) wird in Weingeist suspendirt, durch Hydrothion zer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0324-3
DFG

legt und vom Schwefelblei abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Aloetin in Form eines glänzenden Firnisses. Smith und Stenhouse schieden aus dem kalt bereiteten Wasserextrakte der Barbados-Aloe durch Abdampfen im Vacuum einen krystallinischen Körper ab, der aus lauem Wasser umkrystallisirt und schliesslich aus Alkohol in sternförmigen Nadelbüscheln erhalten wird. Eine Temperatur von 65 darf nie erreicht geschweige überschritten werden, weil sonst die hereinbrechende Oxydation unter Bräunung den Körper zersetzt. Dieser Körper wird Aloin genannt, schmeckt süss und gleich darauf bitter, reagirt neutral, ist im Wasser und Alkohol, namentlich in der Wärme löslich, die blassgelbe Lösung wird unter Sauerstoff-Absorption aus der Luft durch Alkalienorange und scheidet beim Kochen braunes Harz ab. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird seine Lösung tief gelb gefällt; er hat die Formel $C_{34} H_{18} O_{14}$ bildet mit starker Salpetersäure gekocht bloss Chrysaminsäure und liefert bei der trockenen Destillation neben reichlicher harziger Schlacke Aloisol. Es ist noch nicht entschieden, ob Robiquet's Aloetin identisch sei mit Smith's Aloin, soviel ist aber gewiss, dass beide den Geschmack und therapeutischen Effekt der Aloe in vier- bis fünfmahl stärkerem Grade besitzen. Das Aloeharz ist an und für sich in Wasser und Terpentinöl nicht, in Alkalien, Alkohol und Aether aber leicht auflöslich, liefert mit Bleioxyd eine pflasterartige Verbindung und stellt wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Harze dar. In der Aloe kommen etwa 6—40 Perzente Harz und circa 50—80 Perzente Aloëbitter vor, ausserdem findet sich Albumin, etwas ulminsaures Kali, eine kleine Menge von Gallussäure und eine aus schwefelsaurem Kali und Spuren von kohlensaurem Kali und phosphorsaurem Kalk bestehende Asche darinnen. Die Barbados-Aloe gibt die dunkelste, die Capaloe die hellste Lösung.

Die Aloe ist in 4 Theilen heissen Wassers fast vollständig löslich, ebenso im Weingeist, vielweniger in Aether, Fetten und ätherischen Oelen. In der wässrigen Lösung gibt das Aloebitter das vermittelnde Menstruum für das im Wasser an und für sich unlösliche Aloeharz ab. Der niedere Preis der Drogue schützt so ziemlich vor Verfälschungen, als welche Lakrizensaft, Gummi und Pech namentlich aufzuführen wären, die aber durch eine ganz oberflächliche pharmakognostische Untersuchung entdeckbar

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0325-9 DFG

sind. Die purgirende Wirkung der Aloe kommt lange nicht blos dem Aloetin, sondern gewiss auch zum Theile dem Aloeharze zu, wie mich Versuche mit bitterstofffreiem Aloeharz an meinem eigenen Körper lehrten. Das ursächliche Moment der Wirkung dieser und verwandter Purganzen, ist noch lange nicht hinlänglich aufgeklärt, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es keine hydrephelkihtische Wirkung, d. h. Wasseranziehung wie bei den salinischen Purganzen, sondern eine revulsive Affektion der Darmnerven sei, die sekundär die Resorption des Darminhalts lähmt und im Reflexe eine krampfig sich überstürzende hastige peristaltische Bewegung bedinge. Dieser lähmende Einfluss auf die normale Resorption im Darme ist schon an und für sich ein äusserst feindliches Moment, wozu noch die bei allen motorischen Reflexerscheinungen immer drohende Gefahr der raschen Gewöhnung und des inactiven Torpors der Organe kömmt, wesshalb dem rationellen Arzte nirgends mehr, als bei der masslos beliebten Anwendung der Drastica die grösste Vorsicht und der scrupulöseste Rückhalt zu empfehlen sind.

Behandelt man einen Theil Aloe mit 8 Theilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,5 und kocht, so tritt heftige Gasentwicklung ein und es entsteht Kleesäure, Aloetin- und Chrysaminsäure, welche beide letztern auf Wasserzusatz sich als gelbe Flocken abscheiden. Behandelt man diese Flocken mit einer Pottaschenlösung, so löst sich aloetinsaures Kali auf, während chrysamminsaures Kali als höchst schwer löslich zurückbleibt. Behandelt man die solchergestalt erhaltene Aloetinsäure noch einmal mit kochender Salpetersäure, so verwandelt sie sich in Chrysamin- und Chrysolepinsäure; (die alle von ihrer goldgelben Farbe den Namen haben) verdünnt man mit Wasser, so enthält die grünlichgelbe Fällung alle Chrysaminsäure, während die Chrysolepinsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt; diese Zersetzungsprodukte der Aloe haben dadurch einiges technische Interesse, dass sie gelbe Aquarell- und Oelfarben, auf mordirter Wolle ein dauerhaftes echtes Schwarz und auf angebeizter echter Seide eine bräunliche Purpurfarbe produciren. Destillirt man Aloe mit 3 Theile Aetzkalk bei möglichst niederer Temperatur, weil schon nahe der dunklen Rothgluth explosive Zersetzung zu befürchten steht, so erhält man in der gekühlten Vorlage eine farblose in Wasser unlösliche äthererische Flüssigkeit, das Aloisol, an-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0326-4 DFG

geblich $C_8 H_5 O_3$, vom spez. Gewichte 0,877 und einem Geruche, der sowohl an Amyl- als Benzoyl-Alkohol d. h. an Kartoffelfusel- und Bittermandelöl erinnert. Die Ausbeute an diesem charakteristischen Zersetzungsprodukte, dass noch am geeignetesten zum qualitativen Nachweise der Aloe benützt werden könnte, beträgt 1 Perzent. Durch seine leichte Oxydirbarkeit an der Luft, seine Affinität zu Ammoniak, und seine Reduction des Silbers aus salpetersaurer Lösung rangirt sich dieser interessante Körper in die Klasse der Aldehyde, leider entspricht seine Formel diesem Verhalten nicht; dürfte man dieselbe $C_8 H_8 O_2$ schreiben, so entspräche sie dem Butylaldehyde und würde mit allen Erscheinungen völlig stimmen. Neuen kontrollirenden Elementaranalysen dieses Körpers mus der Entscheid in dieser Sache vorbehalten bleiben.

XXXV.

Alumen crudum, roher Alaun, Sulfas Aluminae et Lixivae cum Aqua.

Das in chemischen Fabriken erzeugte Salz krystallisirt in farblosen durchsichtigen geruchlosen süsslichzusammenziehend schmeckenden Octaedern, die an der Luft nur wenig verwittern, sich in gelinder Hitze unter Wasserabgabe in die schwammige Masse des gebrannten Alauns verwandeln, und bei höherer Temperatur zersetzen. Der Alaun löst sich in 18 Theilen kalten Wassers. Er soll weder Eisenoxyd, noch Ammoniak-Alaun als Beimengung enthalten.

Der natürlich vorkommende Alaun findet sich nur selten krystallisirt, meist in derben Stalaktiten von körniger Struktur und am häufigsten als faserige Effloreszenz oder mehliger Beschlag des Felsgesteins in vulkanischen Gegenden bei Kohlen- und Erdbränden, wie z. B. beim brennenden Berge in Duttweiler.

Das Fossil kann den Bedarf der Industrie lange nicht decken und desshalb wird der Alaun durch einen technischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0327-0 DFG

Prozess gewonnen. Es gibt drei Mineralien, die als Rohstoffe der Alaunbereitung dienen, erstens: der Alaunstein, basischer Alaun, dessen Formel $KO\ SO_3 . Al_2\ O_3\ 3SO_3 . 3(Al_2\ O_3 . 3HO)$ ist und der sich vorzüglich um Tolfa in der römischen Campagna und in Ungarn vorfindet, Der röthliche Anflug des sehr geschätzten römischen Alauns, der aus diesem Minerale durch Brennen, Verwittern Auslaugen und Krystallisiren dargestellt wird, besteht aus Eisenoxyd, welches beim Auflösen des Alauns in Wasser als unlöslich zurückbleibt. 2. Die Alaunerde und 3. der Alaunschiefer. Beide bestehen aus einem von Kohle und Schwefelkies durchdrungenen Thone, letzterer ist nur von dichterem schieferartigen Gefüge, wesshalb er auch in eigenen meilerartigen Haufen, die abwechselnd aus ihm und Brennstoff aufgeschichtet werden, mürbe gebrannt werden muss. Aus der Alaunerde sowohl, als aus dem gerösteten Alaunschiefer erzeugt man den Alaun folgender Massen: Man überlässt das zerbröckelnde Mineral unter öfterer Befeuchtung mit Wasser auf weiten Halden unter freiem Himmel einer monatlangen athmosphärischen Verwitterung, wobei sich namentlich die Luftelektrizität (der Ozongehalt) und die Herbstnebel kräftig betheiligen. Das Schwefeleisen des Fossils, geht unter Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd über das bei längerer Digestion mit einem Antheil Thonerde des Thonerdesilikats im Thone schwefelsaure Thonerde bildet, welche aus dem verwitterten Haufen mittelst heissen Wassers ausgelaugt, die Lauge von circa 20° Beaumè in der Ruhe geklärt, in gemauerten Pfannen auf der Sohle eines Flammenofens bis 42° Beaumè versotten und hierauf mittelst einer konzentrirten Lösung eines Kalisalzes das Alaunmehl ausgesalzen wird. Als Kalisalz kann man schwefelsaures Kali als solches, wie es aus den Bleikammern oder als Nebenprodukt der Salpetersäuredestillation abfällt, auch Chlor - Kalium, welches die Fabrikation des chlorsauren Kalis abwirft oder die schlechteste Pottasche, den Seifensiederfluss und die Glasgalle benützen, welche lauter Gemenge von kohlensaurem, schwefelsaurem Kali und Chlorkalium darstellen. Kalisalze von anderer Säure als Schwefelsäure können desshalb zur Alaunbereitung verwerthet werden, weil die Rohlauge neben schwefelsaurer Thonerde häufig noch andere Sulfate und zwar stets die des Eisens, meistens die des Kalks seltener die der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0328-6 DFG

Magnesia enthält. Aus dem Chlorkalium und diesen Sulfaten entsteht durch reciproque Zerlegung ein Chlorid, das in der Mutterlauge zurückbleibt und schwefelsaures Kali oder Duplicatsalz, welches das Alaunmehl aussalzen hilft. Auf diese Weise kann die gesammte Schwefelsäure der Rohlauge in Form von Alaun gewonnen werden und wird sich die Menge des erlaubten Chlorkaliums nach der Menge der fremden Sulfate der Mutterlauge richten. Das Alaunmehl tropft auf Körben oder schiefen Flächen ab, wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, durch kochendes Wasser zu 50° Beaumè gelöst und in den sogenannten Wachsgefässen der freiwilligen Krystallisation überlassen. Häufig wird aus der Mutterlauge noch eine Mittelsorte von Eisenvitriol ausgebeutet, der in Färbereien als Mordans zur Gärbung und Färbung des Leders, zur Bildung von Poudrette und Kompostdünger und in den Berlinerblauwerken eine angemessene Verwendung findet. Die letzten Mutterlaugen lassen noch eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Eisenoxyde als gelben Schlamm fallen, welcher in den Retorten oder Cylindern eines Galleerenofens zur Destillation des Oleums ($SO_3 . SO_3 HO$) benützt wird und als Retortenrückstand das Caput mortuum Colcothar oder Juwelierroth als Anstrichfarbe Schleif- und Poliermittel der Metalle liefert. Wo schwefelsaures Ammoniak aus den Leuchtgas- und Spodiumfabriken billig zu haben ist, wird es von den Alaunsiedern zweckmässig dem Kalisalze substituirt, da der Amoniakalaun bei seiner industriellen Verwendung dieselben ja häufig selbst bessere Dienste leistet, als der Kalialaun; von der pharmazeutischen Anwendung wäre er jedoch völlig auszuschliessen. In neuester Zeit hat man die Fabrikation des Alauns unmittelbar aus seinen Bestandtheilen unternommen, indem man Thon, d. h. kieselsaure Thonerde von 34 Perzenten Thonerdegehalt mit Pottasche einteigt, Zylinder daraus formt, dieselben in einem Kalkofen viertelstündiger Rothgluth aussetzt, in Wasser ablöscht, zermahlt und mit höchst konzentrirter Schwefelsäure behandelt. Der mit kochendem Wasser erschöpfte Brei scheidet beim Erkalten der abgeseihten Lauge unmittelbar Alaunmehl ab, ja selbst durch Glühen von Gyps, Schwefelkies und Feldspathpulver (welch letzteres gleichsam einen Alaun darstellt, dessen Schwefelsäure durch Kieselsäure ersetzt ist, ein Kalithon) und Auslaugen des Glührückstandes will man Alaun in einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0329-4 DFG

Weise gewonnen haben, die eine praktische Zukunft versprechen soll.

Der Alaun bildet gewöhnlich grosse Krystalldrusen, deren Individuen Oktaeder sind, die nur selten durch ihre Kanten- und Eckenabstumpfung an eine Kombination mit dem Würfel erinnern. In Folge von mässiger Verwitterung an der Luft erscheinen die Alaunkrystalle des Handels wie mit Mehl bestäubt. Der Alaun ist ein Doppelsalz, worin die neutrale schwefelsaure Thonerde die Rolle der Halsäure (Säure des Doppelsalzes) und das neutrale schwefelsaure Kali die Rolle der Halbase spielt. Das Salz enthält 24 Aequivalente Krystallwasser, seine Formel ist daher folgende: $KO\ SO_3.\ Al_2\ O_3\ 3\,SO_3 + 24\,Aq$. Der Alaun reagirt sauer, löst die Metalle der Eisengruppe fast so gut als verdünnte freie Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung auf, bläht sich beim Erhitzen auf und verwandelt sich endlich nahe der Rothgluth in die anhydrische Masse des gebrannten Alauns, des reinen Thonerde-Kalisulfats. Bei heller Rothgluth, beginnt die Zersetzung des wasserfreien Salzes, die bei der Weissgluth vollendet ist, es destillirt Schwefelsäure, während ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Thonerde zurückbleibt. Nimmt man diese Zersetzung bei anhaltender strenger Weissgluth vor und extrahirt aus dem Rückstande das schwefelsaure Kali durch Wasser, so erhält man eine zusammengesinterte Thonerde, die sich ohne Aufschliessung in keiner Säure auf nassem Wege löst, und die man als Bord zum Schleifen aller Edelsteine mit Ausnahme des Demants benützen kann, sie hat die Härte 9 des mit ihr chemisch identischen Korunds oder Demantsspaths. Setzt man zu einer siedenden Alaunlösung soviel Kali, als nöthig ist, um $44\frac{1}{2}$ Perzente der in der schwefelsauren Thonerde desselben enthaltenen Schwefelsäure zu neutralisiren, so krystallisirt die erkaltende Lösung unter geringer durch Abscheidung eines basischen Salzes bedingter Trübung in Würfeln. Die Verwitterung des Alauns, die den mehligen Beschlag der Krystalle veranlasst ist keine Wasserabgabe, sondern beruht auf einer Ammoniakabsorption aus der Luft und gebührt somit gleichfalls der Bildung eines basischen Salzes.

Der Alaun ist recht eigentlich das Prototyp isomorpher Verhältnisse; man kennt eine ganze Reihe von Doppelsalzen, in Octaedern, deren homotype Formel in $MO\ SO_3.\ M_2\ O_3\ 3\,SO_3$

+ 24 Aq. besteht. Diese interessanten Bezüge der Isomorphie wurden bereits in der Einleitung erörtert. Eine Substanz, die sich leicht in heissem und schwer im kaltem Wasser löst, deren Lösung mit Chlorbaryum einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, mit Weinsäure eine weisse, mit salzsaurem Platinchlorid eine gelbe krystallinische, mit Ammoniak eine permanente, mit Aetzkali und Aetznatron eine transitorische im Ueberschusse beider lösliche, durch Salmiakzusatz aber wieder erscheinende gallertige Fällung gibt, hat als Alaun zu gelten. Durch Schwefelammonium werden alle Thonerdesalze weiss gefällt, aber nicht als Sulfuret, sondern als Thonerdehydrat; durch die Löslichkeit dieser Fällung in Kali ist die analytische Unterscheidung von dem gleichfalls weiss fallenden Schwefelzink gewährleistet. Neutralisirt man eine Alaunlösung völlig mit Kali nach Zusatz einer Auflösung vegetabilischer Farbstoffe (und auch mancher thierischer, wie der Cochenille) so fällt das Thonerdehydrat nicht weiss, sondern gefärbt heraus in einer Art von pigmentsaurer Thonerde, die man zum Unterschiede von den homologen aber spezifisch schwereren Beiverbindungen leichte Lacke nennt und häufig in der Aquarellmalerei benützt. Auf diesem Umstande beruht auch die entfärbende Wirkung des Alauns und frisch gefüllter Thonerde; die äusserst lockere gallertige Fällung des Thonerdehydrats zieht sich allmälig immer mehr zusammen und seiht dadurch alle trübenden suspendirten Unreinigkeiten aus der Flüssigkeit, in der sie entstanden ist, aus; hierauf beruht die klärende Kraft des Alauns, von der in den Künsten und Gewerben mannigfaltige Anwendung geschieht. Kocht man Pflanzenfasern, Baumwolle, Linnen u. dgl. in einer Alaunlösung, so kann man durch nachheriges noch so lange fortgesetztes Auswaschen der Zeuge in erneutem Wasser nie mehr alle Thonerde entfernen, die man beim Einäschern der sorgfältigst gewässerten Zeuge immer wieder in der Asche findet. Beiläufig sei bemerkt, dass zur pyrochemischen Ausmittlung der Thonerde in unlöslichen Aschen das Glühen der mit Kobaltlösung befeuchteten Probe auf Platindrath in der Oxydationsflamme des Löthrohrs als rascher und sicherer Nachweis empfohlen werden kann, bei welchem Verfahren die Thonerde sich lavendel- bis ultramarinblau färbt, während die leicht verwechselbaren Magnesia und Zinkoxyd die erstere blassröthlich oder bräunlich, das letztere sich dunkelgrün färben. Auf dieser

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0331-1 DFG

Verwandtschaft der Zellfasern zur Thonerde einerseits und der weiteren Affinität der Thonerde zu den Pigmenten andererseits beruht die Anwendung des Alauns, und der Thonerdesalze als Mordans oder Beizmittel für die adjektiven Pigmente der Zeugfärberei und Kattundruckerei.

Der Alaun fällt die meisten eiweissartigen Stoffe und insonderheit die Collagengruppe, den Leim. Er geht auch mit dem Bindegewebe oder thierischen Zellgewebe, dem Corium eine unlösliche, der Fäulniss trotzende stabile Verbindung ein, die man zum Unterschiede des mit Gerbsäure bereiteten rothgaren Leders weissgahres Leder nennt (Weissgärberei). Desshalb, weil er fast alle Proteinate fällt und somit diese so leicht zu katalytischen Fermenten umsetzbaren Stoffe ausser den Kreis weiterer Wechselwirkungen stellt, ist er auch antiseptisch, hindert Fäulniss und Gährung, conservirt Thierstoffe und dient, wenn gleich ungerechtfertigt zur Aufbesserung dumpfigen Mehles.

Die Reinheitskontrolle hat sich nach der Vorschrift der Pharmakopoe ausschliesslich auf die Ermittlung zweier Verunreinigungen zu werfen: 1. Auf die des Eisenoxydes. Man entdeckt es, indem man die Alaunlösung mit Essigsäure ansäuert und mit Schwefelammonium versetzt, wobei bei Spuren eine grüne, bei höherem Gehalte eine schwarze Fällung von Schwefeleisen entsteht. Noch sicherer zeigt gallussaures Ammoniak in essigsaurer Lösung durch eine bläuliche Nuance den Eisengehalt an; das sonst so empfindliche Rhodan- oder Schwefelcyankalium büsst hier den Ruf seiner Genauigkeit bedeutend ein; das Ferrocyankalium ist völlig unbrauchbar, weil in der reinsten Thonerdelösung die ursprünglich entstehende weisse Fällung von Ferrocyanalumin an der Luft sich sehr rasch bläut und grünt. Bei alle dem darf nicht vergessen werden, dass die reinsten Alaunsorten des Handels bis zu 1 Permille Eisenoxyde enthalten, wesshalb die betreffende Vorschrift der Pharmakopoe nicht in wörtlicher Strenge aufgefasst sein soll.

2. Die Beimengung von Ammoniakalaun wird erkannt, indem man eine Probe mit Aetzkali zusammenreibt und ein Streifchen feuchten rothen Lakmuspapieres darüber hält, das durch die Ammoniakdämpfe gebläut wird. Bei der Empfindlichkeit dieser Probe ist es nöthig, den Kern grösserer abgewaschener Krystalle zur Kontrolle zu nehmen, weil der durch Absorption aus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0332-7 DFG

der Athmosphäre im mehligen Beschlage gebundene Ammoniakgehalt zu Täuschungen über die Natur des offizinellen Präparats hinreichen würde. Der Ammoniakalaun führt statt Kalisalzen Ammonsalze ins Blut, was durchaus nicht gleichgültig sein kann, überdiess zerfällt er beim Glühen in schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaure Thonerde, die schliesslich gleichfalls ihre Shwefelsäure abgibt, reine Thonerde zurücklassend, zu deren Darstellung er vorzüglich benützt werden kann; er ist somit zur Darstellung des folgenden Präparats, des Alumen ustum unbrauchbar, und diess sind die Gründe, denen zu Liebe die Pharmakopoe auf seiner Zurückweisung besteht.

Der Geschmak des Alauns combinirt sich aus einer wahren Geschmacksempfindung des Süssen und einer Tastempfindung des Schrumpfenden; er gehört unter die schwächsten Stiptica (στιπτος, verdichtet, geschrumpft) und bildet den Uebergang einerseits zu den Vitriolen und andererseits zu der Klasse der Plumbica, wie wir es in dem pharmakonomischen Schema der Einleitung entwickelten. Blei- und Thonerdesalze schmecken süssschrumpfend, fällen die meisten Pigmente, klären vortrefflich, wirken als Beizen, konserviren Thierstoffe, hindern die Fäulniss, stillen kapilläre Blutungen, theils weil sie mit dem austretenden Blute verklebende Fällungen erzeugen, theils weil sie die Capillaren contrahiren, durch welches Moment sie auch die Exsudation beschränken, und den atonischen Katarrh der Schleimhäute kräftig bekämpfen, die Verjauchung und Verschwärung hemmen, und selbst dem brandigen Zerfallen womöglich einen Damm entgegensetzen (Anwendung bei Magen- und Darmblutungen, in Trippern, Augen- und allen Schleimhautentzündungen, bei Diarrhoen, dysenterischen und catarrhalischen Geschwüren und im Decubitus, für welchen insbesondere die irische Pharmakopoe ein Cataplasma Aluminis aufführt, das aus einer Drachme Alaun und dem Albumen zweier Hühnereier extemporirt und mit Spiritus camphoratus beträufelt wird. In dieser Beziehung wäre folgende Mischung die empfehlenswertheste; 2 Drachmen Alaun werden innig mit 4 Drachmen fein gepulverter Holzkohle gemengt und das Gemenge mit einer halben Drachme gewöhnlichen starken Essigs befeuchtet. Im Allgemeinen hat von den aufgeführten Wirkungen das giftige Blei die grössere Kräftigkeit und der schwächer wirkende Alaun die Unschädlichkeit selbst stär-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0333-3
DFG

kerer Dosen voraus. Eine spezifische Wirkung, die dem Blei gänzlich abgeht, erwächst der Thonerde dadurch, dass ihre Salze das Vermögen haben, ohne tiefer gehende Veränderung ihrer Constitution die Circulation zu passiren und in der Niere auszutreten. Das Blei erscheint zwar auch im Harne, aber erstens als Albuminat seiner ganzen Stipsis verlustig und zweitens immer erst dann, wenn Dauer oder Höhe der Gabe einen gefährlichen Sturm toxischer Symptome veranlasst haben. Die weit mildern Thonerdeverbindungen kommen ohne bedeutende Trübung der Lebensvorgänge mit aller nativen gerbenden Kraft in die Niere und können also dort die Illusion der Gerbsäuretherapie, nämlich die Sistirung der Nierenhämorrhagie verwirklichen. Das früher übliche Alumen draconisatum führt in dem indifferenten Drachenblutharze nur einen unnützen Ballast mit, der eine lächerliche Concession für die längst entschwundene Zeit sympathetischer Curen ist, wo man rothe Krankheiten mit rothen Mitteln behandelte und der Blutfluss mit einem Amulet von Lapis hämatites (Eisenoxyd) oder mit dem schauerlich klingenden Drachenblutharze beschwor. Als Curiosum verdient hier auch noch der sogenannte Alaungeist, Spiritus Aluminis eine flüchtige Erwähnung der als Destillationsproduct geglühten Alauns nicht anders, als ein mit schwefliger Schwefelsäure inprägnirtes Wasser darstellt.

Zu beklagen ist es, dass die Pharmakopoe nicht die reine schwefelsaure Thonerde in den Arzneischatz aufnahm, die zwar schwer als stöchiometrisch stabile Verbindung, aber leicht in einem Zustande von gleichartiger Beschaffenheit darstellbar wäre, wie er zur pharmazeutischen äusseren Anwendung vollkommen hinreichen würde. 2 Theile der im hiesigen Materialhandel unter dem Namen Argilla pura vorkommenden Thonerde würden mit 4 bis 5 Theilen englischer Schwefelsäure unter fleissigem Umrühren gemischt; nachdem die sich stark erhitzende Mischung abkühlt, stellt sie einen steifen Teig, eine Aetzpaste dar, die die Wirkung der stiptischen und hydrolytischen oder wasseranziehenden Aetzmittel in sich vereinigt, also in weit kräftigerer Weise den Alaun und das Alumen ustum ersetzt und zugleich das passendste Vehikel für flüssige und flüchtige Aetzmittel anderer Art abgibt, wie z. B. Chlorbrom, Brom, Arsenchlorid etc., die der noch flüssigen Massa vor dem Erstarren leicht zuzusetzen und innig mit ihr zu mischen wären.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0334-8 DFG

XXXVI.

Alumen ustum, gebrannter Alaun, Alumen calcinatum seu spongiosum, Sulfas Aluminae et Lixivae anhyder.

Dieses Präparat, gleichfalls das Erzeugniss chemischer Fabriken stellt eine amorphe sehr leichte blendend weisse schwammige nur schwach schrumpfend schmeckende Masse dar, die nach längerem Liegen an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigt und dann vollständig im Wasser löst. Er soll desshalb an trocknem Orte wohl verschlossen aufbewahrt werden.

Ein zu stark gebrannter Alaun, der ausser seinem Krystallwasser auch einen Theil seiner Schwefelsäure verloren hat, ist zurückzuweisen.

Der krystallisirte Alaun, das vorige Präparat enthält wie erwähnt, 24 Aeq. Krystallwasser, was 45½ Perzente entspricht; er schmilzt bei 92 Graden und wird unter steter Abgabe von Wasser dickflüssiger, bis er sich endlich bei 120 Grade in eine zähe Masse von 14 Aequivalenten oder 33 Prozenten Wasser verwandelt, die erst bei 300 Graden unter starkem Aufblähen alles Wasser ausgibt und die schwammige poröse Masse des gebrannten Alauns des wasserfreien Thonerdekalisulfats zurücklässt, wozu ein mehrstündiges Erhitzen des unglasirten in einen Windofen eingesetzten Thontopfs erforderlich ist. Je allmähliger man feuert, um so poröser und leichter wird das Produkt; über 300 darf aber die Hitze nie gesteigert werden, weil sonst die schwefelsaure Thonerde in entweichende Schwefelsäure und zurückbleibende unlösliche und unwirksame Thonerde zerlegt würde.

Der gebrannte Alaun muss: 1. mit Wasser gekocht oder auch blos längere Zeit damit durchfeuchtet und digerirt vollkommen ohne Rückstand löslich sein. 2. Seine Lösung im Wasser muss blaues Lakmus deutlich röthen. Zeigte er beide Momente nicht, so wäre er zu stark geglüht oder todtgebrannt. 3. Eine Probe desselben auf den Boden eines trockenen warmen Glaskölbchens geschüttet soll den abgekühlten Hals des Kölbchens beim Erhitzen über der Weingeistlampe nicht bethauen oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0335-4 DFG

mit Wassertröpfchen beschlagen. Zeigte er diese Probe, so wäre er zu wenig gebrannt, d. h. nicht völlig entwässert; seine hydroskopische Natur fordert einen guten Verschluss an trocknem Orte.

Der gebrannte Alaun zeigt neben den therapeutischen Wirkungen des vorigen Präparates in geringem Grade die Wasseranziehende oder hydrephelkystische Wirkung der unter diesem Namen, in den einleitenden pharmakonomischen Bemerkungen erwähnten Klasse von Aetzmitteln. Anhangsweise ist hier noch zu erwähnen, dass der Alaun und die Thonerdeverbindungen im Allgemeinen auch dem Zellenleben der Pflanzen feind sind. Obwohl die Thonerde als Silikat den grössten Theil des fruchtbaren Ackerlandes bildet und durch ihre wasserbindende Kraft Bodenfeuchtigkeit und Quellenscheide, die unerlässlichen Bedingungen aller Vegetation beherrscht, so ist doch neben dieser hohen molekulären und physikalischen Dignität ihr chemisches Moment für das organische Leben unbedeutend. Sie ist daher auch nur ein seltener und meistens zufälliger Gast in den Aschen aller Organismen und die comparative Phytochemie weiss fast nur von einem Bärlappfarren, Lycopodium complanatum als einer konstant Thonerdeführenden Pflanze zu erzählen. Von diesem feindlichen Einflusse der Thonerdesalze auf die Zellenbildung niederer Kryptogamen zieht die Industrie ihren Nutzen indem sie Alaunzusatz gegen Schimmelbildung empfiehlt und die Therapie bemächtigt sich seiner, indem sie den Alaun gegen Aphthen und Soor der Kinder anwendet.

XXXVII.

Ammoniacum, Ammoniakgummi Gummi Ammoniacum.

Das Gummiharz von orientalischen noch nicht näher bekannten Umbelliferen (Doldengewächsen) stammend, bildet undurchsichtige Körner und Klumpen, die innen weiss und aussen gelb fettglänzend und hartbrüchig sind, in der Wärme jedoch erweichen, sich desshalb nur in der Kälte pulvern lassen, einen eigenthümlichen Geruch und einen widerlich scharfen Geschmack besitzen. Eine Waare, die mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0336-0 DFG

geruchlosen schwarzen Körnern untermischt ist, ist zurückzuweisen.

Das Ammoniakgummi ist der eingetrocknete Milchsaft von nicht einmal noch genau gekannten Umbelliferen, am wahrscheinlichsten von Dorema ammoniacum, wenigstens gilt dies für die persische häufigere und officinelle Varietät mit hoher Wahrscheinlichkeit. In neuerer Zeit ist von der Ferula tingitana, einer Asantart aus Afrika ein Ammoniakgummi in den Droguenhandel gesetzt worden, welches lieblicher im Geruche und weniger widerlich im Geschmacke ist. Der Handel kennt zwei Sorten des officinellen Ammoniakgummis. 1. Das Gummi in Körnern oder Thränen, Gummi in granis seu lacrymis, das Erbsen- bis wallnussgrosse (von selbst ausgeflossene) wachsglänzende aussen blass- bis röthlichgelbe, innen opalartige Körner von muschligem Bruche darstellt, die bei gewöhnlicher Temperatur hartbrüchig, in der Handwärme wie Wachs klebend sind. 2. Das Gummi in Kuchen oder in Klumpen, Gummi in placentis seu massis, das oft pfundschwere Ballen zusammenbackender und verklebter braungelber Körner von schmieriger Konsistenz und mit Samen, Sand und Stengeln verunreinigt darstellt und um so besser ist, je mehr weisse Körner es eingesprengt enthält.

Dieser Körper ist ein Harzgummi, Gummi Resina, der circa 70 Perzent Harz, circa 20 Perzent Gummi und die fehlenden 10 Perzente Feuchtigkeit, Sand und Pflanzentheile und eine kleine Menge Asche enthält, die aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kali und Spuren von Eisenoxyd besteht, ja unter deren Bestandtheilen von Einigen selbst Thonerde angegeben wird. Weingeist löst 75 Perzente auf zu einer gelbbraunen Lösung, die nach Evaporation des Alkohols 2 Harze zurücklässt, da der Rückstand in Aether nicht mehr völlig auflöslich ist. Das in Aether lösliche Harz ist auch in ätherischen und fetten Oehlen löslich, von gelbbrauner Farbe, leicht zerreiblich und von allen Eigenschaften eines gewöhnlichen Harzes. Das weder in Wasser, noch in Aether lösliche zweite Harz scheint das eigentlich pharmazeutisch wirksame zu sein, obwohl auch der in Wasser fast vollständig lösliche spröde durchsichtige gelbrothe Gummistoff einen schwach bittern Geschmack besitzt, vielleicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0337-6 DFG

wohl nur von einem Rückhalte an Alkoholharz. Wasser suspendirt es zu einer Harzemulsion, die von dem aufquellenden Gummistoffe in Schwebe erhalten wird. Destillirt man diese Harzemulsion mit Wasser, so gehen circa 3 bis 4 Zehntheile eines Perzents vom angewandten trockenen Ammoniakgummi ätherisches Oel über, das eine gelbe Farbe, einen durchdringend widerlichen Geruch und einen anfangs milden, hinterher aber ekelhaft bittern Geschmack besitzt. Das Ammoniakgummi riecht namentlich beim Erhitzen wie ein Gemenge von Knoblauch und Castoreum, sein Geschmack ist weniger scharf, als der des Galbanumharzes, aber desto bitterer. Das von einigen Pharmakopoeen verordnete Gummi ammoniacum depuratum, das durch Pulvern und Aussieben oder durch Auskochen der Handelswaare mit Wasser, Abseihen und Eindampfen dargestellt wird, ist völlig überflüssig, wenn man das Gummi in lacrymis zum innern Gebrauche und eine reinere Sorte von Gummi in placentis zu Pflastern und zur äussern Anwendung verbraucht.

Die Reinheitskontrolle dieses Präparates wird beurtheilt: 1. Nach der hellen Farbe und Reinheit der Körner. 2. Nach Geruch und Geschmack. 3. Nach der Härte in der Kälte und dem blos wachsartigen Erweichen in der Handwärme ohne schmierig zu werden. 4. Dadurch, dass es beim Erhitzen an der Luft schmilzt und mit russender Flamme zu einem geringen Aschenrückstande verbrennt, der schwach alkalisch reagiren muss. 5. Dass eine Probe des Ammoniakgummis sich in kochender Essigsäure höchstens unter Ausscheidung spärlicher Flöckchen löse. Durch Zusammenschmelzen von Gummi, Burgunderpech, Sand und Sägespänen, Anfeuchten der Kuchen mit Branntwein und Warmpressen in Linnensäcken soll angeblich eine rohe Fälschung des Ammoniakgummi vorkommen, welcher Betrug sich natürlich durch die erwähnten Kriterien sogleich entdecken müsste.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0338-2
DFG

XXXVIII.

Ammonia pura liquida, Aetzammoniak Spiritus Salis Ammoniaci causticus. Liquor Ammonii caustici, Salmiakgeist.

Dieses Erzeugniss chemischer Fabriken sei farblos, wasserhell von durchdringendem ammoniakalischem (!) Geruche, scharfem, ätzendem Geschmacke und dem spezifischen Gewichte 0,96, es sei vollständig flüchtig, frei von Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Metallen und brenzlichen Stoffen und enthalte 10 Gewichtsprozente reines Ammoniak.

XXXIX.

Ammonium aceticum solutum concentratum, concentrirte essigsaure Ammoniumoxydlösung, Liquor Ammonii acetici concentratus, Acetas Ammoniae solutus concentratus.

Rp. Konzentrirte Essigsäure . . . acht Unzen
In dieselbe wird eingetragen:
Getrocknetes gepulvertes kohlensaures Ammoniak . . . . . zwei Unzen, oder überhaupt bis zur völligen Neutralisation der Säure.

Das Gemisch wird zur vollständigen Verjagung des kohlensauren Gases an einem lauen Orte angewärmt und so lange mit destillirtem Wasser verdünnt, bis es das spezifische Gewicht 1,05 anzeigt.

Es stelle eine wasserhelle farblose Flüssigkeit dar, von salzigem, etwas stechenden, aber durchaus nicht brenzlichem Geschmacke und Geruche, sei in der Wärme vollständig flüchtig und verrathe nur Spuren eines Säureüberschusses.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0339-0 DFG

XL.

Ammonium aceticum solutum dilutum, verdünnte essigsaure Ammoniumoxydlösung, spiritus Mindereri, Acetas Ammoniae solutus dilutus, Liquor Ammonii acetici dilutus.

Rp. Concentrirte essigsaure Ammoniaklösung . . . . . eine Unze.
werde vermischt mit:
destillirten Wassers . . . . . vier Unzen
Sie zeige dann das spezifische Gewicht 1,01 und werde überhaupt ex tempore oder nur in geringer Menge vorbereitet.

XLI.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum solutum, kohlensaure brenzölige Ammoniumoxydlösung, Spiritus cornu cervi rectificatus, Carbonas Ammonice pyro-oleosus solutus, Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi, Hirschhorngeist.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken, von deren Handelswaare die Hälfte als offizinelles Präparat abzudestilliren ist, das eine klargelbliche, brenzlicht-ammoniakalisch riechende vollständig flüchtige Flüssigkeit von der Eigenschwere 1,06 darstelle.

XLII.

Ammonium carbonicum siccum, trockenes kohlensaures Ammoniumoxyd, Alcali volatile siccum, Carbonas Ammoniae alcalinus, kohlenraures Ammoniak.

Dieses Salz wird in den chemischen Fabriken als weisse bestäubte Faserkrystalle gewonnen, die sich an der Luft theilweise verflüchtigen, deren Geruch Schlund und Nase reizt und deren Geschmack

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0340-1 DFG

scharf laugenhaft ist. Es soll in der Hitze vollständig flüchtig, frei von Salzen, Metallen und Brenzstoffen, in 3 Theilen kalten Wassers löslich im Weingeiste fast unlöslich sein und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

XLIII.

Ammonium carbonicum solutum, kohlensaure Ammoniumoxydlösung, Carbonas Ammoniae solutus, Liquor Ammonii carbonici. Spiritus salis Ammoniaci aquosus.

Rp. Trockenes kohlensaures Ammoniumoxyd . . . . . eine Unze.

Zur Lösung von kaltem destillirten Wasser . . . . . vier Unzen.

Die helle farblose Flüssigkeit sei vollständig flüchtig.

XLIV.

Ammonium chloratum crudum, rohes Chlorammonium, Sal Ammoniacum crudum, Ammonium muriaticum crudum, Murias Ammoniae-Salmiak.

Dieses Salz der Fabriken stellt convex-concave faserig-krystallinische Kuchen oder durchsichtig weissliche sprödharte geruchlose Krystalle dar, die einen salzigstechenden Geschmack haben, nahezu luftbeständig sind, sich in 3 Theilen kalten und gleichen Theilen heissen Wassers lösen und in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0341-7 DFG

XLV.

Ammonium chloratum depuratum, gereinigtes Chlorammonium, Sal Ammoniacum depuratum, Flores Salis Ammoniaci simplices, Murias Ammoniae purus, Ammonium muriaticum depuratum.

Rp. Rohen Salmiak . . . . . nach Belieben.
Destillirtes heisses Wasser . . . die zur Lösung nöthige Menge.

Die filtrirte Lösung werde krystallisirt, und die gut getrockneten sehr weissen Krystalle, die von Salzen, Metallen und Brenzstoffen frei sein müssen, sind aufzubewahren.

XLVI.

Ammoniacum chloratum ferratum, eisenchloridhältiges Chlorammonium, Ammonium muriaticum martiatum, Flores Salis Ammoniaci martiales, Murias Ferri ammoniacalis, Sal ammoniacum martiatum, Eisensalmiak.

Rp. Man löse:
Gereinigtes Chlorammonium . . . sechs Unzen
und krystallisirtes Eisenchlorid . . . . . fünf Lothe
in der nöthigen Menge destillirten Wassers. Das Filtrat wird aus dem Wasserbade in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft und der Rückstand gepulvert. Er muss in gut verschlossenen Gefässen an dunklem Orte aufbewahrt werden, und stelle ein krystallinisches orangegelbes stechend herb schmeckendes, hygroskopisches, in Wasser vollständig lösliches Pulver dar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0342-3
DFG

XLVII.

Ammonium succinicum pyro-oleosum, brenzlicht-bernsteinsaures Ammoniumoxyd, Spiritus cornu cervi succinatus, Liquor Ammonii succinici.

Kohlensaure brenzölige Ammoniaklösung . . . . . sechs Unzen.

Man sättige sie mit:

Bernsteinsäure . . . . . circa einer Unce

und bewahre die filtrirte Lösung in best verschlossenen Gefässen. Sie stelle eine wasserhelle frisch-gelbliche, im Alter sich bräunende Flüssigkeit dar, von neutraler Reaktion, stechend salzigem Geschmacke, dem spezifischen Gewichte 1,08, die in der Hitze vollständig flüchtig ist, nach Ammoniak, Empyreuma und Bernsteinöl riecht.

Einen Mittelpunkt der fabriksmässigen Darstellung der Ammoniakpräparate kann die Erzeugung des Salmiaks abgeben. Die Waschwässer der Leuchtgasdestillation aus Steinkohlen oder die wässrigen Destillationsprodukte der Spodiumöfen und Blauwerke oder endlich der völlig zusammengefaulte Harn sind die Rohstoffe dieser Bereitung. Sie enthalten alle eine grosse Menge kohlensaures Ammoniak nebem Schwefelammonium, essigsaurem Ammoniak, Brenzölen und extractiven Materien. Das nun wie immer dargestellte kohlensaure Ammoniak wird auf eine doppelte Weise in Salmiak verwandelt. 1. Es wird mit Salzsäure oder mit einem billigen Chloride z. B. Kochsalz oder der Chlorkalzium und Chlormagnesium enthaltende Mutterlauge der Salzsoolen zur Trockne eingedampft und bei einer der Verdampfung des Salmiaks nahen Temperatur zur möglichsten Zerstörung der Brandöle anhaltend geröstet, in Wasser gelöst, durch Filtration über Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation verdunstet, oder aber; 2. das kohlensaure Ammoniak wird durch Schwefelsäure oder ein billiges Sulfat z. B. Gyps oder Eisenvitriol in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, welches vermöge seiner grössern Feuerbeständigkeit eine höhere Rösthitze verträgt und eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0343-8 DFG

durchgreifendere Zersetzung der Brandöle sichert; wird die solchergestalt erhaltene Lösung von schwefelsaurem Ammoniak mit Kochsalz gesättigt und eingedampft, so krystallisirt zuerst Glaubersalz heraus; die davon decanthirte Mutterlauge, welche allen Salmiak enthält, kann man entweder weiter eindampfen und der spontanen Krystallisation überantworten, wodurch man gleich die von der Pharmakopoe geforderten fast reinen grossen Salmiakkrystalle des Handels erzielt, oder man soggt die ganz versottene Salmiaklauge und presst die noch glauber- und kochsalzhältige Salzmasse in Zuckerhutformen, um sie als rohen Salmiak in den Handel zu bringen, der aus Thonkapellen oder Cupoolöfen sublimirt wird, welche man in eiserne Kapellen einsetzt und mit einem Helme von Eisen, Blei oder Steinzeug bedeckt, deren mittlere an der grössten Wölbung angebrachte Schlottöffnung zwar lose verschlossen, aber stets vor dem Verlegen sublimirten Salmiaks bewahrt die stark erhitzte Luft, das Vehikel der Salmiaksublimation, ungehindert ins Freie entweichen lässt, wesshalb auch der raffinirte Salmiak des Handels in seinen mattglasigen concentrisch-radialen faserigen 40 bis 50 Pfunde schweren gewölbten Broden ein ihrer stärksten Wölbung entsprechendes Loch zeigt, um das herum öfters schön ausgebildete Octaeder angetroffen werden. Die biegsame Beschaffenheit seiner federartigen Faserkrystalle macht den Salmiak äusserst schwer pulverisirbar. 10 Theile Salmiak lösen sich in 27 Theilen kalten und 10 Theilen kochenden Wassers, im Weingeist löst er sich nur schwierig auf. Er enthält die Elemente von 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Aequivalent Salzsäure. Sein Verhalten bei der Electrolyse und gegen Kaliumamalgam, sowie die Constitution der Oxysalze des Ammoniaks, die alle ein Atom basisches Wasser enthalten, machen es dringend wahrscheinlich, dass er nicht salzsaures Ammoniak, sondern Chlorammonium, nicht $ClH.NH_3$, sondern $NH_4.Cl$ sei, wie wir diess in der Einleitung bereits entwickelt haben. Er hat eine grosse Neigung mit Metallchloriden, die die Rolle der Chlorosäure spielen, sich als kräftige Chlorobase zu Chlorosalzen, den früher sogenannten Doppelchloriden zu vereinigen. Beim anhaltenden Kochen der wässrigen Lösung dunstet er, wie alle Ammoniaksalze etwas Ammoniak ab, während die rückständige Lösung sauer zu reagiren beginnt; er verdampft auch unter der Glühhitze ohne vorherge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0344-4
DFG

hende Zersetzung oder Schmelzung vollständig. Einige Metalloxyde, so z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd setzen sich mit dem Salmiak derart um, dass das Chlor desselben mit dem Metalle sich vereinigt, während der Sauerstoff des Metalloxyds mit der Type $N H_4$ das hypothetische Ammoniumoxyd oder Ammoniak und Wasser bildet. Desshalb ist bei dem Pulvern und Auflösen des Salmiaks die Anwendung von Metallgefässen unstatthaft. Glüht man Salmiak mit schwefelsauren Alkalien, so verwandeln sich dieselben in Chlormetalle, während schwefelsaures Ammoniak entweicht; glüht man ein inniges Gemenge von Salmiak und Borax heftig und anhaltend, so verwandelt es sich in Chlornatrium und Borstickstoff:

$$BO^3 . Na O, Cl N H_4 = Cl Na, 4 HO, \underline{B N_2}$$

welcher bei der Extraction des Glührückstands mit Wasser als ein sammtartiges blendend weisses fettig anzufühlendes ganz unlösliches und völlig indifferentes Pulver von grosser Leichtigkeit zurückbleibt, der Haut eine überraschende Glätte ertheilt und wegen seiner gänzlichen Unschädlichkeit als Vehikel vieler Cosmetica weit besser einen Platz verdiente als die beliebten oft sehr giftigen, jedenfalls für die Hautfunktionen nicht gleichgültigen Wismuth und Bleipräparate. Der im raffinirten Salmiak des Handels fast nie fehlende theils von der Salzsäure theils von dem Eisenhelme herrührende Eisengehalt (Eisenchlorid) lässt sich am sichersten durch Schwefelcyan oder Rhodankalium ermitteln, das in der Lösung eines solchen Salmiaks die bekannte Röthung hervorruft.

Die Pharmakopoe unterwirft den käuflichen Salmiak behufs seiner Reinigung einer einfachen Umkrystallisirung seiner filtrirten Lösung, wobei das Filter alle unlöslichen Verunreinigungen zurückhält, während namentlich der löslichere Eisensalmiak in der Mutterlauge der Krystalle verbleibt. Ein bläulicher Stich des Salmiaks würde Kupfer verrathen, welches in seiner Lösung durch Ferrocyankalium an der röthlichen Fällung erkennbar wäre. Wird die Salmiaklösung durch Schwefelwasserstoff braun getrübt oder schwarz gefällt, ohne das der Salmiak die Kupferreaction zeigt, so wird man durch eine weisse Trübung mit alkoholisirter Schwefelsäure mit Leichtigkeit einen Bleigehalt nach-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0345-0 DFG

weisen. Einen stärkern Eisengehalt kann man aus der bereiteten Salmiaklösung durch Ammoniakzusatz vor der Filtration abscheiden. Der Salmiak muss vollkommen geruchlos und ungefärbt sein, im Gegenfalle müsste er noch geröstet und seine Lösung über Thierkohle filtrirt werden. Für seine übrige Reinheit von Salzen bürgt seine vollständige rückstandslose Verflüchtigung in der Hitze. Das Chlor in ihm lässt sich auf bekannte Weise durch die in salpetersaurer Lösung durch Nitras Argenti entstehende weisse käsige lichtempfindliche in Ammoniak lösliche Fällung von Chlorsilber entdecken; sein Ammoniak giebt er beim Kochen mit Aetzkali aus, so dass diese Dämpfe rothes Lakmus bläuen, Curcuma bräunen und beim Einleiten in Sublimatlösung eine weisse Fällung von Quecksilberamidochlorid bewirken. Durch Platinchlorid wird der Salmiak aus seiner weingeistigen Lösung vollständig, aus seiner wässrigen um so unvollkommener gefällt, je verdünnter und säurereicher sie ist. Die Fällung ist gelb krystallinisch, ein Doppelchlorid oder Chlorosalz $NH_4\,Cl.Pt\,Cl_2$. Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak und hinterlässt beim Glühen unter Entwicklung von Chlor- und Salmiakdämpfen regulinisches Platin in feinster Vertheilung als Platinmohr, begabt mit jener katalytischen Porenwirkung, wie wir sie beim Platinschwamme der Zündmaschine kennen. Das Gewicht dieses Platins durch 7 getheilt entspricht dem Gewichte des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs. Reciprok wird der Salmiak zur Ausfällung des Platins aus der Lösung der Polyxenkörner und Uralerze in Königswasser und somit zur Darstellung des reinen Platins benützt.

Den reinen Salmiak kann man zunächst zum Ausgangspunkte der Darstellung des Eisensalmiaks wählen. Dieses offizinelle Präparat ist nur ein inniges Gemenge von Salmiak und Eisenchlorid in gesicherten relativen Mengen, denn das stöchiometrische Doppelsalz, das Eisen-Ammoniumchlorid würde seiner Formel $2\,(Cl\,NH_4).Fe_2\,Cl_3.2\,aq$ zu Folge auf 6 Gew. Theile Salmiak 15 Gew. Theile krystallisirten Eisenchlorids fordern, während die Pharmakopoe nur 2½ Theile desselben bewilligt. Der Eisengehalt unseres Präparates beläuft sich auf 20 Prozente Chlorid oder 7 Prozente Metall. Es ist ursprünglich nothwendig, die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0346-6 DFG

gemengten Lösungen bis zur Trockne abzurauchen, weil bei einfacher Krystallisation das bei weitem meiste Eisenchlorid in der Mutterlauge zurückbliebe und man nur von Eisenchlorid gefärbte Salmiakoctaeder oder Würfel erhielte, deren Gehalt daran je nach dem Grade der vorgeschrittenen Abdampfung 1 bis 6 Prozente betragen könnte. Auch die Sublimation leistet zur Erzielung eines genauen Präparates nichts, da zuerst Salmiak und erst später das Eisenchlorid sublimirt. Bei dem Verdunsten der gemengten Lösungen ist es nothwendig, nie den Siedepunkt des Gemisches zu erreichen, weil die zu rasch austretenden Wasserdämpfe sich mit Salzsäure beladen und ein Oxychlorid des Eisens zurückbleibt, das sich nie wieder völlig im Wasser löst. In Bezug auf dieses Präparat herrscht in den verschiedenen Pharmakopoeen eine wahrhaft babylonische Zerfahrenheit, die um so drolliger ist, als das seit Basilius Valentinus gebrauchte Präparat nicht einer einzigen selbstständigen therapeutischen Indication genügt und aus dem Arzneischatze jeder ernsten und nüchternen Heilkunde ohne Widerrede zu streichen wäre. Noch komischer ist die liebende Vorsicht, welche die Pharmakopoe diesem therapeutischen Wechselbalge dadurch angedeihen lässt, dass sie seine Aufbewahrung am dunklen Orte sich ausbedingt, da weder die Praxis noch die Theorie die Berechtigung dieser Vorsicht erkennt. Nur die mit direkter Insolation verbundene Erwärmung könnte dadurch dem Präparate schaden, wenn überhaupt bei einer ganz nutzlosen Sache von Schaden die Rede sein kann, dass sie etwas Ammoniak abdunsten und Salzsäure frei werden liesse, welche eine hellere Farbe des Präparates bedingt. Ich besitze Eisensalmiakkrystalle seit 4 Jahren in weissem Pulverglase mit gewöhnlichem Verschlusse, die immerwährend dem Tageslichte ausgesetzt ihre orangegelbe Farbe und chemische Konstitution gerettet und bewahrt haben.

Der Eisensalmiak zeigt die Reaktionen des Salmiaks und des Eisenchlorids, — die bereits hinlänglich bekannt sind, sein krystallinisches Pulver ist orangegelb von stechend-salzigem und schrumpfenden Geschmacke, hygroskopischer Beschaffenheit in 3 Theilen Wasser ohne Rückstand löslich. Nebelbildung bei Annäherung eines in Ammoniak getauchten Glasstabs würde freie Salzsäure und ein beim Lösen in 3 Theilen Wasser bleibender Rückstand einen Gehalt von Eisenoxychlorid bedeuten. Bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0347-1 DFG

dieser Probe würde sich auch sogleich der Betrug offenbaren, der einen mit Eisenocher gefärbten Salmiak dem offizinellen Eisensalmiak substituirt hätte.

Behufs der einzig rentablen fabriksmässigen Darstellung des trocknen kohlens. Ammoniaks wird ein Gemenge von 1 Theil völlig trocknen Salmiak und 2 Theilen durch Erhitzen entwässerte feingepulverte Kreide in Thon- oder Eisenguss-Gefässen der Sublimation unterworfen; das Sublimat wird in Vorlagen von Blei, Steinzeug oder Glas aufgefangen. Der Vorgang ist aber nicht so einfach, wie ihn die Formel $CO^2\ CaO + Cl\ NH_4 = CO^2\ NH_4O + Cl\ Ca$ darstellt; immer entweicht dabei Wasser und Ammoniak in Dampfform wesshalb der Sublimir-Apparat in seinen Fugen nicht luftdicht, schliessen darf, so wie man anderseits die entweichenden der Verdichtung im Sublimirhelme entgehenden Gase durch Wasser leitet, um den sonst unvermeidlichen Verlust an werthvollem Ammoniak möglichst zu verhüten. Das theoretische Resultat obiger Formel ist allerdings anfänglich auch das praktische, aber bei der Sublimationshitze des trocknen Gemenges bilden sich hieraus sekundäre Zersetzungsprodukte, deren Casuistik nachstehende Formeln veranschaulichen.

$$1.\ 7(CO^2\ NH_4\ O) = \underbrace{2(CO^2)\ NH_4O.NH_3}_{\text{flüchtigere}} + \underbrace{5(CO^2).4(NH_4O)}_{\text{fixere Verbindung}}$$

$$+ \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniakgas}} + \underbrace{4HO}_{\text{Wasser}}$$ oder der häufigere und Haupt-Prozess:

$$2.\ 3(CO^2\ NH_4O) = \underbrace{3(CO^2).\ 2(NH_4\ O)}_{\text{Sesquicarbonat: trocknes kohlensaures Ammoniak.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniakgas}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser}}$$

Es existirt auch eine sehr fixe Wässerungstype des Salzes nach der Formel $2(CO^2\ NH_4\ O).\ 3\ (HO)$, welche namentlich beim Erhitzen des offizinellen Salzes als geschmolzener Rückstand nach dem Sublimiren der flüchtigeren Derivate in den Retorten verbleibt und zu sechsseitigen Tafeln erstarrt.

Beim längeren Liegen des offizinellen Sesquicarbonates an der Luft, bildet sich unter einer Art Verwitterungsprozesses ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0348-7 DFG

mehliger Beschlag, in den sich unter Ammoniak-Ausgabe schliesslich das ganze Salz verwandelt, wobei es zu geruchlosem Bicarbonate wird.

$$2[\underbrace{3(CO^2).\,2(NH_4\ O)}_{\text{Sesquicarbonat.}}] = 3[\underbrace{2(CO^2),\ NH_4O}_{\text{doppelt kohlensaures Ammoniak.}}] + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser.}}$$

Da die Differenz in den Ammoniakgehalten der verschiedenen nahmhaftgemachten, nebeneinander entstehenden und in einander übergehenden Ammoncarbonate 3—8% beträgt, so lässt sich a priori bei der unvermeidlichen Veränderlichkeit des offizinellen Präparates nie diejenige Menge Salz stöchiometrisch genau angeben, die zur völligen Neutralisation einer Säure, dem Gewicht nach erforderlich wäre. Das anderthalbkohlensaure Ammoniak, jedenfalls die überwiegende Hauptmasse des offizinellen Präparates, bildet von der Sublimation her dichte durchscheinende, weisse Krystall-Kuchen; es löst sich bei 16,5° C. in 3 Theilen Wasser unverändert, mit nur 2 Theilen Wasser übergossen, löst sich neutrales kohlens. Ammon, während saures Salz (Bicarbonat) sich niederschlägt, das nunmehr 6 Theile Wasser zur Lösung erfordert

$$3(CO^2),\ 2(NH_4\ O) = \underbrace{CO^2.\ NH_4\ O}_{\text{gelöst}} + \underbrace{2(CO^2).\ NH_4\ O.}_{\text{schwerlösliches Bicarbonat.}}$$

— Eben diess Bicarbonat scheidet sich beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung des Sesquicarbonates krystallinisch aus; umgekehrt aber entwickelt die kaltbereitete Lösung dieses Bicarbonates beim Erwärmen schon Kohlensäure, sich in neutrales Salz verwandelnd.

Das offizinelle Präparat, das höchstens auf der Oberfläche mehlig bestaubt erscheinen darf, muss auf Platinblech erhitzt völlig verdampfen (ein fixer Rückstand bewiese die Gegenwart fixer Basen); seine wässerige Lösung darf:

1. Nach Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Chlor-Baryum weiss (Schwefelsäure) noch durch Silberlösung käsigflockig (Chlor, Salzsäure) oder schwarz (Hyposulfite $S_2\ O_2$) gefällt werden.

2. Mit Salzsäure angesäuert, darf durch Hydrothion keine farbige (dunkle) Fällung entstehen. (Bley.)

3. Durch Schwefelammonium darf keine schwärzlich grüne in Säure lösliche Fällung eintreten. (Eisen.)

Durch diese Prüfungen ist die Reinheit des offizinellen Präparates hinlänglich gewährleistet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0349-6
DFG

Die offizinelle Formel des in Wasser gelösten Präparates bedarf keines weitern Commentars.

Die konzentrirte essigsaure Ammonlösung der Pharmakopoe, verlangt denselben Gehalt wie die frühere Verordnung, gibt aber hinsichtlich ihrer Bereitung bessere Garantieen als diese. Früher war nämlich die Gewichtsmenge des trockenen kohlensauren Ammon's normirt, welche durch die hinreichende Menge Essigsäure neutralisirt werden musste. Heute geschieht das Gegentheil. Die Essigsäure ist die konstante und die Menge des trocknen kohlens. Ammon's die abhängig-variable Grösse. Da nun Essigsäure als reines Destillat mit aller Schärfe durch das spezif. Gewicht auf ihren Gehalt kontrollirbar ist, so muss auf diese Weise die Zusammensetzung des Präparates sehr sicher zu treffen sein, während bei der Gemengtheit der Handelswaare des kohlens. Ammons diess durch die ältere Vorschrift unerreichbar: ein frommer Wunsch blieb.

Dieselbe vorige Vorschrift hat aber noch in anderer Weise gefehlt, indem sie die Neutralisation einfach in der Kälte vornehmen liess. Bei der *Bildung* des essigsauren Ammons findet, wie auch die Vergleichung der spezif. Gewichte *lehrt*, eine beträchtliche Attenuation und folgerichtig Temperatur-Erniedrigung statt, demzufolge bleibt eine Masse der aus dem Karbonate entwickelten Kohlensäure im Lösungswasser absorbirt zurück und veranlasst ausser den Täuschungen der spezif. Gewichts-Controlle schon oder noch dann eine saure Reaktion, wenn noch oder schon kohlens. Ammoniak im Ueberschusse zugegen ist. Die diessmahlige Weisung, das nahebei neutralisirte Präparat an mässig warmen Orte zu digeriren, damit alle freie absorbirte Kohlensäure entweichen möge, ist somit als eine sachliche Berichtigung zu begrüssen.

Fast scheint es aber, als wenn der gleichbrauchbare Vorschlag der sächsischen, badischen, hannoverschen und preussischen Pharmakopoe, die Essigsäure mit Aetzammoniak zu neutralisiren, den Darsteller, dieser Uebelstände noch weit einfacher und sicherer überhoben hätte. Leider vereitelt die Umständlichkeit der Darstellungsmethode des krystallisirten essigsauren Ammon-Neutralsalzes ihre Anwendung auf pharmaceutischem Terrain.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0350-7 DFG

Das offizinelle Präparat besitzt einen stechend salzigen Geschmack und charakteristischen Geruch; die Lösung ist wasserklar, farblos, vom spezifischen Gewichte 1,050 und schwachsaurer Reaktion. Sie zersetzt sich ungemein leicht, vorträgt desshalb keine längere Aufbewahrung oder höhere Verdünnung ohne sich unter Abscheidung von (kryptogamischen? Mycoderma aceti?) Flocken in alkalischreagirendes, ammoniakalisch riechendes kohlensaures Ammoniak umzusetzen, an welchen Merkmahlen man ältere Präparate gemeinhin sogleich erkennt.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich Ammoniak, während saures esigs. Salz sich bildet. Das essigsaure Ammon hat eine grosse Neigung lösliche Doppelverbindungen zu bilden, ein Umstand der in analytischer Beziehung sehr maasgebend ist; so löst es das Phosphat, Carbonat und Sulfat des Bleis sogut wie das weinsaure Ammon, ja noch mehr es löst selbst in etwas die Sulfate des Strontians und Baryts, weit reichlicher den Gyps.

Die Reinheitskontrolle des offizinellen Präparates vollzieht sich in folgender Weise. 1. Das Präparat muss bei gelinder Wärme völlig rückstandslos flüchtig sein. 2. Wegen des oben erwähnten analytischen Verhaltens des fraglichen Salzes wird es gerathen scheinen, diese Verflüchtigung stets vorzunehmen, und erst den bei gelinder Wärme verbliebenen Rückstand einer weiteren Prüfung zu unterwerfen. 3. Hydrothion verräth durch braune Trübung Blei und Kupfergehalt. Letzteren kann man namentlich durch die röthliche Blutlaugensalz-Reaktion (differentiell vom Blei) erkennen. 4. Salpetersaures Silber verräth in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch weisse käsige, in Ammoniak lösliche Fällung einen Chlorgehalt (Salmiak) 5. Essigsaurer Baryt in salzsaurer Lösung deutet im verdunsteten Rückstande durch weisse Fällung Schwefelsäure an. 6. Ein Gehalt an kohlensaurem Ammon (Zersetzung durch Alter) lässt sich ermitteln, indem man das Präparat mit etwas Schwefelsäure, ansäuert, gelinde erwärmt und das entweichende Gas durch Barytwasser leitet, welches sich dann trübt; auch wohl einfach durch die Trübung beim Mischen mit Gypswasser ($CO^2\ NH_4\ O + SO^3\ CaO = CO^2\ CaO. + SO^3\ NH_4\ O$). —

Die Vorschrift für das diluirte Präparat bedarf keines weiteren Commentars. Die von uns schon mehrfach gerügte Sucht

nach Verdünuungen wird hier am komischesten, weil diese Dilution ihrer leichten Zersetzlichkeit halber stets ex tempore gemacht werden muss. Sie führt den traditionellen Nahmen Spiritus Mindereri, obwohl Minderer sein Präperat aus Hirschhornsalz und Weinessig bereitete, also selbes mit dem modernen nicht gleichwerthig war.

Das Aetzammoniak NH_3 ist ein farbloses, stechend riechendes, laugenhaft schmeckendes Gas, das bei starker Abkühlung und hohem Drucke sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, von Wasser Weingeist und Aether absorbirt wird. Das Wasser absorbirt bei 10° C. die Hälfte seines Gewichtes Ammoniakgas. Eine Lösung von circa 30 Perzenten Ammoniak in Wasser zeigt das spezifische Gewicht 0,88 und siedet bereits bei 17° C. Das spezifische Gewicht ist um so geringer, je ammoniakreicher die wässerige Lösung, also je stärker die Ammoniakflüssigkeit ist, die numerischen Bezüge dieser Verhältnisse ergeben sich aus den im 1. und 2. Hefte mitgetheilten Tabellen.

Die konzentrirte Ammoniakflüssigkeit wirkt ätzend auf die Haut des thierischen Körpers, namentlich auf Schleimhäute; ja sie zieht bei längerer Einwirkung auch auf empfindlichen Stellen der äussern Haut Blasen. Das Gas *selbst verlegt* den Athem, raubt den Geruch, reitzt zu Thränen und Husten und ist in hohem Grade irrespirabel. Auch das Pflanzenleben vernichtet es schon in mässiger Konzentration, während es in athmosphärischer Diffusion und hydrometeorischer Verdünnung dem Vegetabil und seiner Scholle zugeführt, die einzige Stickstoffnahrquelle der gesammten Vegetation darstellt.

Das Ammoniak entsteht überall da, wo sich Stickstoff und Wasserstoff im Entbindungsmomente treffen, so beim Lösen der wasserzersetzenden Metalle in verdünnter Salpetersäure, bei der Wechselzersetzung von Hydrothion und Azotoxyden, bei der Fäulniss thierischer oder überhaupt organischer stickstoffreicher Körper. Dem gesunden Thierleibe der höhern Warmblüter ist es nach den genauesten Untersuchungen fremd. Nicht einmal die normalen Darmentleerungen noch der Normalharn enthalten es, wohl aber tritt es schon in leichteren Diarrhoeen, und im Harne febriler Aufregung, im Schweisse der Rheumatiker etc. auf. Die athmosphärische Luft enthält eine zwar sehr kleine aber

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0352-8 DFG

deutlich nachweisbare Spur Ammoniak, die trotz ihrer Winzigkeit bei der enormen Ausdehnung und Gewichtslast der Atmosphäre dennoch einen Stock an Kapital disponiblen affinen Stickstoffs darstellt, welcher völlig ausreicht, die gesammte Vegetation und Animalisation der Erde mit Azot zu versorgen, wie es denn auch bekannt ist, dass in letzter Instanz die ganze Organisation unsres Planeten in ihrer Stickstoffnahrung auf das Ammoniak, das aus der Fäulniss geboren, in Thier und Pflanze einen ewigen Kreislauf wandelt, angewiesen ist, weil das den Sauerstoff verdünnende Vehikel der Luft: der gasige, elementäre Stickstoff viel zu indifferent ist, um in biochemische Prozesse einzutreten.

Nichts destoweniger, trotz dieses minimen, aber konstanten Gehaltes der inspirirten athmosphär. Luft an Ammoniak, soll dieser Körper in der expirirten Luft des gesunden Menschen nach einigen Forschern nicht zu finden sein. Bence Jones will gefunden haben, dass Ammonsalze bei ihrem Transito durch das Warmblut der Thiere zu Nitraten oder Nitriten oxydirt werden; diese Entdeckung könnte den Widerspruch obiger Angabe versöhnen; man könnte glauben, dass die inspirirte Ammonspur rasch durch die inquiline Verwesung zu einem Stickoxyde verbrannt werde. Lehmann hat Bence Jones Nachweisungs-Methode angegriffen und somit seine Behauptungen in Frage gestellt. Bence Jones hat neuerlich die Einwürfe Lehmanns experimentell zurückgewiesen. Wie dem auch sei, die Sache ist noch lange nicht spruchreif. Aus eigenen Untersuchungen weiss ich so viel, dass Ozon (allotroper, negativelektrischer Sauerstoff) diffundirtes Ammongas bei Gegenwart fixer Basen, aber auch ohne diese zu Salpetersäure oxydire; im Harne mancher Kranken, die Salmiak nahmen, gelang mir die Nachweisung von Salpetersäurespuren durch Destillation des mit Alkohol erschöpften Rückstandes des unter Kalizusatz zur Trockne verdunsteten Harnes mit chemisch reiner salpetersäure-freier Schwefelsäure und Einleiten des Destillates in eine Eisenvitriollösung, die auf Schwefelsäurezusatz sich bräunte (Duflos'sche Probe); in anderen anamnestisch gleichen Fällen misslang der Versuch. — In dieser ganzen Kontroverse ist nicht zu vergessen, dass in neuester Zeit von guter Seite her eine Spur von Ammoniak auch in der expirirten Luft völlig Gesunder nachgewiesen worden ist, die vielleicht von den übrigen Forschern übersehen worden war. Was

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0353-4 DFG

auch die Zukunft über diese höchst schwierigen, aber gleich interessanten Untersuchungen zum Abschluss bringen mag, so viel ist gewiss, dass in zweifellosen, leicht und sicher nachweisbaren Mengen das Ammoniak kein inquiliner Gast des gesunden Warmbluters ist, seit man die verwerfliche Methode seiner Ausmittlung, das naïve Kochen mit Aetzkali und Aetzkalk aufgegeben hatte.

Leider ist dieser Schlendrian, den sich selbst Autoritäten ersten Rangs unbegreiflicher Weise nicht selten zu Schulden kommen liessen, noch immer nicht ganz vertilgt; noch immer hat eine nüchternere Analyse vollauf zu thun, um die von ihm hereingezogenen Verwirrungen zu entwirren und die wahre Naturgeschichte des Ammoniaks zu schreiben. Hat doch erst kürzlich der Verfasser einer in „Halle“ gekrönten (!) allerdings sehr fleissigen und im Uebrigen höchst brauchbaren Preisschrift, die Präexistenz von Ammoniaksalzen in den offizinellen Chinarinden als eine ihm gebührende neue Entdeckung dadurch naïv zu beweisen geglaubt, dass er nicht „wie bisher“ mit Aetzkali, sondern mit Aetzkalk die Chinarinden, stundenlange kochte und das Abdunstende in Salzsäure als Sperrflüssigkeit auffing, worin er unzweifelhafte und selbst quantitativ erhebliche Ammoniakmengen nachwies. — Wir glauben es herzlich gerne, und es wundert uns nur, wie es Niemanden von den Preisrichtern habe beifallen können, dem redlichen wackern Bewerber den Rath zu geben, diese kompromittirende Stelle seines trefflichen Werkchens zu streichen! Soll die Präexistenz des Ammoniak irgend wo wissenschaftlich streng und bindend bewiesen werden, so reicht auch die Anwendung kalter Kalilauge nicht hin, das analytische Gewissen zu beschwichtigen, weil auch diese kalte Base aus einigen wenigen Amid- und Stickstoffverbindungen Ammoniak neuzubilden vermag, sondern es muss eine vorsichtige Destillation der betreffenden mit doppeltkohlensaurem Natron etwas übersättigten Substanz aus dem Wasserbade bei 100° C. in eine salzsäurehältige Vorlage allen andern Nachweisen unbedingt vorhergehen. Mit dem Destillat in der Vorlage mögen dann alle erdenklichen Ammonreaktionen vorgenommen werden; fallen sie negativ aus, so ist sicher kein Ammon präformirt in der Substanz zugegen, mögen gleich Kali und Kalk ganze Nebel desselben entwickeln; fallen sie aber positiv aus, dann haben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0354-0 DFG

sie entscheidenden affirmativen Werth. Dieser Nachweis des solchergestalt durch Destillation mit Bicarbonas Sodae als präformirtes Edukt (nicht posthumes Produkt der Methode) abgeschiedenen Ammoniaks mag auf folgende Weise geschehen:

1. Die als Absorptionsflüssigkeit in der Vorlage dienende Salzsäure wird mit Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand mit absolutem Alkohol kalt erschöpft; ein unlöslicher orangegelber, krystallinischer Rest ist das Platinchlorammonium, das beim Glühen reinen Platinmohr zurücklässt, dessen Gewicht, getheilt durch 7, $\left(\frac{Pt}{7}\right)$ die Stickstoffmenge angibt; für je 14 Theile Stickstoff kommen 17 Theile Ammoniak in Rechnung.

2. Die Salzsäure der Vorlage wird mit Kali alkaleszirt und bei Wasserbadwärme in eine neutrale Lösung phosphorsaurer Magnesia destillirt; trübt sich die klare Flüssigkeit der Vorlage, so ist Ammoniak zugegen, der die Fällung von phosphorsaurer Ammonmagnesia veranlasst; diese Fällung gesammelt, gewaschen und geglüht, hinterlässt pyrophosphorsaure Magnesia, deren Gewicht mit 0,15 multiplizirt, den Ammoniakgehalt liefert.

3. Das Destillat der mit Kali alkaleszirten Salzsäure wird in einer alkoholischen Sublimatlösung aufgefangen, die sich bei Ammoniakgegenwart weiss trübt; die Reaktion ist höchst empfindlich, weil die entstehende Fällung massig und voluminös ist; sie besteht aus Quecksilberamidchlorid $Hg\ NH_2.Hg\ Cl = Hg_2\ H_2.N.Cl$.

4. Das auf gleiche Weise erhaltene Destillat wird in einer höchst konzentrirten Lösung reiner Weinsäure in absolutem Alkohol aufgefangen. Ammoniak veranlasst eine allmählige krystallinisch-rahmartige Trübung von unlöslich ausgeschiedenem Bitartras ammoniae.

5. Das kalische Destillat wird in empfindlicher Pigmenttinktur aufgefangen, als da sind: α) schwach rothes Lakmus in Wasser; β) Brasileïn und Haemateïn (Campeche und Fernambukholz) in Aether; γ) Curcuma in wässerigem Weingeist; δ) Veilchenpigment oder Dahlienfarbstoff in wässerigem Weingeist; α) wird durch Ammoniak blau; β) purpurn bis violettroth γ) braun δ) grün.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0355-6 DFG

Wenn es nun auch durch das nüchterne Experiment der modernen Analytik zur unbestreitbaren Thatsache geworden ist, dass das Ammoniak, von dessen zoochemischer Allgegenwart man früher so vieles geschwindelt hatte, kein inquiliner Normalstoff des gesunden Thierleibs sei (höherer Warmblüter wenigstens), so ist doch anderseits ebenso unläugbar, dass sich an viele stoffliche pathische Anomalien, an viele Krankheitsprozesse sein Auftreten knüpft, das wieder, wenn das neugebildete Ammoniak nicht rasch der Excretion anheimfällt, sehr deletär auf den Gesammtorganismus zurückwirkt.

Als eine der wahrscheinlich mehrfachen Quellen anomaler inquiliner Ammoniakbildung ist vor Allem der Harnstoff zu nennen, der durch einen wahren und höchst einfachen Fäulnissprozess unter Aufnahme von vier Atomen Wasser in ein Doppelatom kohlensauren Ammoniaks zerfällt:

$$\underbrace{C_2\ N_2\ H_4\ O_2}_{\text{Harnstoff}} + 4HO = \underbrace{2(CO^2 . NH_4\ O)}_{\text{kohlens. Ammon.}}.$$

Die kausale Bedingung dieser gefährlichen Umsetzung muss aber in einem fremden Momente gesucht werden, sei dies nun eine längere Dauer, Stagnation oder ein Ferment, das katalytisch das chemische Gleichgewicht stört, und die Zersetzung einleitet, oder vielleicht beides, denn sonst müsste der Organismus der reichlich Harnstoff und Wasser bildet und führt, auch eine konstante Ammoniakquelle sein, und die Thiere, denen Magendie Harnstofflösungen in die Venen spritzte, müssten die Intoxicationssymptome der Ammonverbindungen geliefert haben.

Als ein solches Ferment, dass die Fäulniss des Harnstoffs rasch und unaufhaltsam hervorruft, kennen wir mit Bestimmtheit den Thierschleim (ein Gemenge von Epithelien und Schleimsaft mit oft kleinen Eiweissmengen und cytoïden (Eiter-) Körperchen, ein Gemenge von Keratin, Mucin, Albumin und oft auch Pyin), welchen in chronischer oder akuter Entzündung (Schwellung Hyperämie, Exsudation) befindliche Schleimhäute des Thierkörpers secerniren, also kürzer den katarrhalischen Schleim. Da in diesem Falle auch das Quantum des Sekretes vermehrt, nicht blos das Quale verändert ist, so wissen wir nicht gewiss, ob nicht auch der normale Schleim bei längerer Berührungsdauer die gleiche Zersetzung bedingen könne. Der Umstand, dass bei Harnretentionen wirklich fast stets Ammonverbindungen im

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0356-1 DFG

Harne auftreten, zählt hier nicht unter die Beweise; weil von einer Retention, je länger sie anhält, um so weniger die Entstehung eines leichten Katarrh's der betreffenden Schleimhautparthie trennbar erscheint. Wahrscheinlicher ist es allerdings, das die qualitative Alienation des Schleimsekretes gewichtiger in die Wagschale falle, als die Zeitdauer und die Quantität, da wir ja wissen wie sehr katalytische Prozesse von Zeit und Masse emancipirt sind.

Wie schädlich das aus dem Harnstoffe oder einer anderen inquilinen stickstoffhältigen labilen Substanz durch eine Stagnation oder Anomalie des Stoffwechsels gebildete Ammoniak auf das Terrain seiner Bildung zurückwirkt, sehen wir zur Genüge an dem Intertrigo und Eczema nach ammoniakalischen Schweissen und an dem Bilde des Catarrhus vesicae, von welchem man einige inveterirte Fälle nicht leicht anders trotz den beliebten Balsam. Copaiv. etc. besiegen wird, als indem man durch eine täglich mehrmalige Injektion lauen Wassers in die Blase und nachfolgende Entleerung mittelst Katheter die Reste des anhaftenden Schleimes und des von ihm imprägnirten phosphatischen Schlammes sammt dem ammoniakalischen, die Blase stets neu zur Entzündung reitzenden Harne fortschafft, welches einfache, bloss die Indikation der Reinlichkeit erfüllende Verfahren in alten chronischen Fällen bessere Erfolge leistet als alle die gerühmten Specifica.

Verlegt man nun den Schauplatz der Ammoniakbildung, aus welchem immer stickstoffreichen Inquilinstoff, und unter welchen immer Bedingungen innerhalb der Blutbahn, dann ändert sich das Bild gewaltig, und wir stehen vor jenem gefürchteten oft lethalen Symptome der Urämie, das wohl auch manchmal eine selbstständige Erkrankung darzustellen vermöchte. Das kohlensaure Ammon (die einzige Ammonverbindung, die sich im thier. Stoffwechsel neubilden kann) ist zwar weit milder als das im Thierleibe nicht vorkommende freie Ammoniak, aber doch noch immer schwach laugenhaft und ätzend, vorzüglich aber wirkt es modifizirend auf das Blutroth, dessen Scharlach oder Purpur es in düsteres Braunroth umwandelt, und das es zur Diffusion im Blutserum geschickt macht. (Hieraus liesse sich das düstere braunrothe Kolorit und bräunliche Serum typhoider Kranker vielleicht erklären). Das Haematin wird hiedurch immer ungeeig-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0357-7 DFG

neter zu seiner vitalen, biochemischen Rolle, zur Fixirung und zum Verkehr des inspirirten Oxygens, gerade so, wie es diese, man möchte sagen kapillare Asphyxie durch viele Alkaloide und Alkohole überkömmt; desshalb ist an dem Bilde des Urämischen ein gewisser narkotischer Anstrich (τυφος-Betäubung) nicht zu verkennen; die Hypothese, dass das Ammoniak durch eine unvollständige Verseifung der phosphorhältigen Gehirnfette die funktionelle Störungen der Nervenzentren veranlasse, obwohl apriorisch nicht unmöglich, ist desshalb vor der Hand zur Erklärung der Gehirnsymptome in der Urämie nicht nöthig, weil diese so gut, wie bei der Alkaloid-Narcose von der Blutzelle aus erklärt werden können, welche durch ihre oben angedeutete Korruption die Oxygenzufuhr zu den Nervenzentren, jene unerlässliche Bedingung aller normalen Lebensfunktionen, nicht mehr zu decken vermag. Wird durch die wieder flottgewordene Harnwelle, oder durch urämische Schweisse, oder durch urämisches (vicariirendes) Erbrechen nicht rasch dieser deletäre, das Leben im innersten Marke angreifende Ueberschuss von kohlens. Ammoniak ausgeschieden, so erlischt das Leben.

Diese eigentlich pathochemische Skizze war unerlässlich, um einigermassen die therapeutische Rolle der Ammonverbindungen zu würdigen. Je stärker und stabiler die Säure eines Ammoniaksalzes, um so mehr streift es an die Wirkung eines ungefährlichen salinischen Transito-Mittels, das die Blutwoge überall hin begleitet, einen raschen Wasserverkehr im Organismus bedingt und theils blos desshalb, theils auch durch sein chemisches Moment ein „Solvens“ des pharmakodynamischen Systems darstellt. Wie alle im Wasser löslichen Alkalisalze, kann es in grösserer Menge und Konzentration gereicht, die Endosmose im Darmtrakte stören und umkehren, die Resorption des Darminhalts vereiteln und Blutwasser in den Darmtrakt übertreten machen, zugleich durch seinen chemischen Reiz die peristaltische Bewegung beschleunigen und somit zum salinischen Purgans (in höhern Dosen) werden. Diese Wirkungen sehen wir vorzüglich beim Salmiak der Offizinen. Je zersetzlicher, schwächer, labiler die Säure eines Ammoniaksalzes ist, um so mehr streift es an die topische Wirkung des Ammoniaks, deren topisches und generelles Bild in der früheren pathochemischen Skizze entrollt ist. Diess gilt vom essigsauren und kohlensauren Ammoniak,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0358-3
DFG

(und theilweise von den andern Ammoniakpräparaten der Pharmakopoe). Die pflanzens. Ammoniake verwesen im Blutstrome schliesslich zu kohlensaurem Ammon.

Sie haben sich als schweisstreibende Mittel einen therapeutischen Ruf erworben; ihre Anwendung erheischt aber Vorsicht, denn wäre etwa der Schweiss, den sie als flüchtige Salze auf einem raschen und ungefährlichem Transito durchs Blut zu erzeugen bemüht sind, die Reaktion des Blutlebens gegen den Eindringling, nicht im Stande, sie rasch und völlig zu elimiren, so träte die Gefahr ein, jene früher erwähnten toxischen Symptome hereinbrechen zu sehen, und jedenfalls dem Kranken mehr zu schaden als zu nützen. Man vergesse nie, dass Thiere, denen man kohlens. Ammon in die Venen spritzt, unter typhoiden, urämischen Symptomen verenden.

Eben diese schweisstreibende Kraft, in welcher der Teleologe ein Bestreben des lebenden Blutes, den feindlichen Gast bald los zu werden erblicken mag, und die wissenschaftlicher formulirt, nichts ist, als die physikalische Wiederherstellung des gestörten Gleichgewichtes der Endosmose und Diffusion, — eben diese schweisstreibende Kraft hat den therapeutischen Ruf des weinsauren Ammons in Nierenleiden und des Spiritus Mindereri, als Ernüchterungsmittel im Rausche begründet, wobei letzteres allerdings ganz erspriessliche Dienste leistet.

Was von dem therapeutischen Werthe des freien Ammoniaks als Antidot gegen eine Klasse von Giften gelte, die saure Reaktion gemein haben, und sämmtlich thier. Abkunft, vielleicht zur Klasse der Fettsäuren gehörig sind, darüber lässt sich heutzutage wohl wenig angeben. So wird das Ammoniak bei Insekten- und Spinnenstichen, bei Vipernbissen, bei Hundswuth und Wurstgift als Antidot gerühmt. Ob Kali unter gleichen Umständen bei den ersten beiden schnell applizirt nicht eben so oder noch besser gewirkt hätte, mag dahingestellt bleiben. In den beiden letzteren Fällen spottet selbst der Erfolg des Mittels. Wie abgeschmackt die Anwendung des Ammoniaks bei Blausäurevergiftungen sei, ist bereits am geeigneten Orte gezeigt worden, nicht minder absurd ist für die nüchterne Forschung der Kausalmomente, die sich nicht durch jedes „post hoc ergo propter hoc“ hinter's Licht führen lässt, die Indikation des Ammoniaks in den Zentralneurosen und der Cholera.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0359-1
DFG

Sein Werth als epidermatisches Rubefaciens und als kräftigreizendes Riechmittel bei Synkope und Scheintodt ist ohne weiteren Commentar selbstverständlich.

Was nun die Formel anbelangt, in welcher das Ammoniak in seine Salze mit Sauerstoffsäuren eingeht, so ist zu erwähnen, dass diese ein Atom basisches Wasser enthält: $NH_3 . HO$, ein ächtes Konstitutionswasser, da ohne dasselbe das Salz gar nicht zu existiren vermag, wesshalb man die Formel des basischen Ammoniaks auch $NH_4 . O$ schreibt, und es nach Otto recht passend mit Ammon bezeichnet, im Einklange mit Natron, Lithion, gleichsam als Oxyd des hypothetischen nicht isolirbaren Ammonium-Metalls NH_4. Lässt man wasserfreie Schwefelsäure auf wasserfreies Ammoniakgas einwirken, so bildet sich eine krystallisirte schneeweise Verbindung, die aber durch Reagentien weder Schwefelsäure noch Ammoniak verräth, somit nichts weniger ist, als schwefelsaures Ammoniak; es entsteht hiebei Sulphamid, das mit einem Atom Schwefelsäurehydrat, ohne dessen Sättigungskapazität für Basen herabzudrücken, gepaart die Sulphaminsäure darstellt:

$2SO^3 + NH^3 = SO^2 . NH_2 . SO^3 . HO$. Das Ammoniak verbindet sich nicht bloss mit Wasserstoffsäuren zu Ammoniumhaloiden ($NH_4 . Cl$, J, Br.) und mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu Ammonsalzen ($NH_4 O . \bar{S}$), aus welchen durch chemische Entwässerung Amide, Imide und Nitrile hervorgehen:

$$NH_3 . \bar{R}O^3; \underbrace{NH_2 \bar{R}O_2}_{\text{Amid}} + HO; \underbrace{NH . \bar{R}O}_{\text{Imid}} + 2HO; \underbrace{N \bar{R} + 3HO}_{\text{Nitril}};$$

sondern geht auch mit Metalloxyden und Metallhaloiden mannigfache Verbindungen ein, zu welchen Reiset's und Raewsky's Platinbasen und viele Metallstickstoffe, Knallmetalle und Metallamine gehören; in allen kann angenommen werden, dass ein Atom des Metalls ein Atom des Wasserstoffs im Ammoniak oder Ammon (Ammoniumoxyde $NH_4 . O$) vertrete. $\underbrace{Hg\ Cl}_{\text{Sublim.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} =$

$NH_3 Hg . Cl = N . \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Hg \end{matrix} \right\} . Cl =$ d. h. ein Salmiak, in welchem ein Atom der vier Atome Hydrogen durch Quecksilber ersetzt ist. Durch eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{n+1}$ und

andere kann gleichfalls diese Wasserstoffvertretung erfolgen, wodurch die Aethylamine und Aniline entstehen, von denen in der Einleitung bereits gesprochen wurde. Das Ammoniak, welches der Fäulniss und jenes, welches bei der trocknen Destillation oder thermischen Zersetzung stickstoffhältiger organ. Körper auftritt (Blut, Knochen, Horn, Klaue, Steinkohlen) liebt es namentlich sich in Gesellschaft derartiger Substitutionstypen, der Theerbasen, Aethyl- und Phenylamine (Oelum Dippelii, Steinkohlenöhl) zu zeigen, und dürfte in solcher Weise vielleicht sein Contingent zu dem noch unerforschten Heere der Miasmen und Contagien stellen. —

Das Aetzammoniak wird heutzutage in hoher Reinheit und hinreichender Stärke fabriksmässig dargestellt, durch Destillation eines Gemenges von 10 Theilen Aetzkalk und 7 bis 8 Theilen Salmiak, zu dem so viel Wasser gemengt wird, bis die Masse breyartig ist; mehr Wasser ist ein Verlust an Brennstoff, verursacht Aufschäumen und liefert ein verdünntes Produkt; weniger oder kein Wasser macht die Zersetzung höchst unvollständig und erheischt zu grosse, selbst gefahrvolle Hitze. Der Ueberschuss über die stöchiometrisch ($NH_4Cl + CaO = ClCa.HO + NH_3$) bedingte Kalkmenge ist desshalb unerlässlich, weil das sich leicht bildende Oxychlorid des Kalks so gut wie unwirksam gegen Salmiak sich verhält. Die Fugen des Apparates müssen luftdicht schliessen; im Kleinen eignet sich hiezu ein Kitt aus Mandelkleye, Kleister und Vogelsand, noch besser vulkanisirter Kautschuk nicht aber ein beliebter Gyps- oder Oehlkitt, da beide von Ammoniak zersetzt, zerfressen und durchdrungen werden. Die Glaskolben der Destillation im Kleinen gehen meist zu Grunde, weil das basische Kalziumoxychlorid sich tief ins Glas einfrisst, so dass die Reinigungsversuche gewöhnlich das Zerbrechen des Kolbens veranlassen. Der Glaskolben mit dem Gemenge steht im Sandbade tief versenkt; eine Gasleitungsröhre führt das Ammoniak zuerst in eine Waschflasche, sofort in die vorgeschlagenen gut gekühlten (mindestens 10^0 C.) Absorbtions-Flaschen, die höchstens halb voll mit dest. Wasser gefüllt sind. Die letzte Flasche ist nur lose bedeckt, um der Luft den Abzug zu gestatten, alle anderen Fugen schliessen luftdicht, und alle andern Flaschen und Kolben tragen Sicherheitsröhren, wie selbe bereits mehrfach näher beschrieben wurden, um das hier so leicht mögliche, die Ausbeute verunreinigende oder

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0361-8 DFG

vernichtende und selbst explosive Zurücksaugen der Flüssigkeiten zu verhüten. Im grossen Fabriksbetriebe sind Destillirblasen aus Eisen (oder Kupfer) im Gebrauche; die Gasleitungsröhren sind bleiern.

Die vorzuschlagende Menge des Absorbtionswassers richtet sich nach der verlangten Konzentration des Produktes. Für ein Gemenge von 16 Th. Salmiaks (die 20 Theile Aetzkalk, vor dem Löschen gewogen, fordern) sind 5 — 6 Theile Wasser das Minimum der Vorlage, die bei 10° C. dann die stärkste Ammoniakflüssigkeit von 0,8 und c. 50% Ammoniak liefert. In der gewöhnlichen Praxis reichen 40 bis 45 Th, Absorbtionswasser für obige Mischung aus, da sie noch immer ein 10% Produkt liefern, wie es die offizinelle Vorschrift verlangt. Hiebei liefert die erste Absorbtionsflasche meist ein doppelt so starkes Produkt, das zum Zurichten des spätern Inhaltes unter areometrischer Kontrole benützt wird.

100 Theile Salmiak liefern stöchiometrisch 31¾% Ammoniak-Gas, somit 317½% offizinelle Ammoniak-Flüssigkeit; die praktische Ausbeute erreicht von ersterem c. 25 — 30%, von letzterer c. 300% bei völlig günstigen Verhältnissen. Die Ammoniakflüssigkeit von jetzt hat 10% Ammoniak und das spezif. Gewicht 0,96; die der frühern Pharmakopoe vom Jahre 1834 war doppelt so stark, hatte 21% Ammoniak und das spezif. Gewicht 0,91. Die jetzige schwächere reicht zu allen Zwecken aus. — Ausser der areometrischen gibt es eine volumetrische Kontrole der Ammoniakflüssigkeit. 49 Th. SO^3HO (spez. Gew. 1,8427) neutralisiren 17 Th. NH_3. Verdünnt man nun 49 Grammen des reinen Schwefelsäurehydrates von 1,8427 spez. Gewicht mit dest. Wasser unter Vermeidung jedes Verlustes genau zu einem Liter = 1000 Cent. Dilution so hat man eine titrirte Probesäure, deren Cubikcentimeteranzahl, die verbraucht wird, um 17 Decigramme eines zu prüfenden Salmiakgeistes genau zu neutralisiren, gerade die Ammoniakperzente bedeutet. Bei schwächeren Salmiakgeistern wägt man 17 Grammen ab und erfährt dann Permillen von Ammoniak. Bei der Neutralisation muss jede Erwärmung, die mit Ammoniak-Evaporation verknüpft wäre vermieden werden. Die Controle geschieht durch höchst empfindliches Curcuma und Lakmuspapier. Beide müssen endlich unverändert bleiben, wenn die Neutralisation erreicht worden sein soll.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0362-4 DFG

Wird eine Unze der offizinellen Ammoniakflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure unter Abkühlung angesäuert, mit Platinchlorid im Ueberschusse versetzt, und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so muss von dem Rückstande Alkohol absolutus 628 Grane ungelöst lassen, die beim Glühen 275 Grane reinen Platinmohr zurücklassen müssen; das Platin dieser Probe kann gleich wieder durch Kochen mit Königswasser als Platinchlorid regenerirt werden. Uebrigens kann man auch bloss eine Drachme der quantitativen Analyse widmen, welche 78½ Grane Platinsalmiak und nach dem Glühen mindestens 34 (genau 34,375) Grane Platinmohr liefern müsste.

Die Kriterien der Reinheit und Güte des offizinellen Salmiakgeistes möchten sich in Folgendem erledigen:

1. Er sei völlig farblos, klar, von stechend urinösem Geruche und laugenhaft ätzendem Geschmacke.

2. Er zeige das spezif. Gewicht 0,96.

3. Er sei im Wasserbade völlig flüchtig; jeder Rückstand bewiese Salze oder sonstige Verunreinigungen, und müsste näher untersucht werden.

4. Mit Schwefelsäure erst neutralisirt, dann übersäuert zeige er weder Bräunung noch empyreumatischen Geruch (etwas mäuseähnlicher Petiningeruch tritt fast immer auf, seit wir alles Ammon des Handels aus den Spodium- und Gasöfen beziehen).

5. Mit Salpetersäure neutralisirt lasse er den Chlorkalk unverfärbt (Theerbasen.)

6. Kalkwasser bleibe beim Zumischen klar. (Kohlensäure.)

7. Die mit Salpetersäure übersäuerte Flüssigkeit darf weder durch Nitras argenti (Chlor) noch durch Barytsalz (Schwefelsäure) gefällt werden.

8. Er darf durch eine alkoholische Lösung von Kleesäure nicht getrübt werden. (Kalk.)

9. Durch Schwefelammonium darf er nicht getrübt, verfärbt oder gefällt werden; verschwände die Fällung auf Ansäuerung mit Salzsäure, wäre Eisen zu vermuthen; bliebe sie: Zinn, Kupfer, Blei. (Diess alles aus den metallenen Apparaten.) Die native Ammoniak-Flüssigkeit wird mit Essigsäure übersäuert: α) Goldlösung erzeugt den Cassius'schen Purpur (Zinn) β) sie wird durch Ferrocyankalium röthlich (Kupfer), γ) man verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand im Wasser: er fällt weiss durch Schwefelsäure und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0363-0 DFG

gelb durch chroms. Kali: Blei, das sich in kleiner Menge in Ammoniaksalzen nur durch Hydrothion verräth, da seine sonstigen Fällungen in Ammonsalzen leicht löslich sind; fast alles Ammoniak des Handels ist bleihältig, (aus den Röhren) worauf in gerichtl. und pharmac. Hinsicht Rücksicht zu nehmen ist.

10. Der Salmiakgeist wird mit Schwefelsäure neutralisirt und mit gebranntem Gyps versetzt destillirt; das Destillat darf weder brennen, noch geistig schmecken oder riechen, noch Chromsäurekrystalle grünen (Alkohol); ein Weingeistgehalt wird theils von einigen Pharmakopoeen als Spiritus amm. vinosus (Deutschland, Russland) gefordert, theils trügerischer Weise einem zu schwachen und somit spezif. schwererem Präparate zugesetzt, um das geforderte niedere spez. Gewicht zu erkünsteln.

Die thermische Zersetzung, trockene Destillation des leimgebenden Gewebes und des Keratins, vielleicht der ganzen Protein-Gruppe und ihrer Derivationstypen liefert neben Theer und Kohle drei verschiedene Komplexe, die von der früher üblichen Darstellung aus Hirschhorn die Namen Hirschhornsalz — Hirschhorngeist und Hirschhornöhl erhielten, auch alle drei zur therapeutischen Anwendung kamen Die neueren Untersuchungen haben gezeigt, dass diese drei Substanzen ein Komplex von kohlens. Ammoniak, Theeröl und organischen Basen sind. Das Theeröl enthält indifferente Kohlenwasserstoffe aus der Benzinreihe und die Nitrile fetter Säuren $C_n H_{n-1} . N$. Die organischen Basen umfassen die Pyrrholbasen von noch unbekannter chemischer Constitution, ferner die Phenylamine oder Aniline und Aethylamine oder Aetherbasen. Die Pyrrholbasen sieden zwischen 100 und 188°. Die Aethylamine unter 115°. Die Aniline bei oder über 115°. Die fraktionirte Destillation gibt somit ein Mittel ab, diese interessanten Körper wenigstens theilweise zu trennen. Alle diese Verbindungen sollen beim Artikel: Thieröl, Dippelsches Oel näher charakterisirt werden. Der rohe Hirschhorngeist, wie er als Handelswaare die Spodiumöfen, als Nebenprodukt der Gewinnung des sog. schwarzen Elfenbeins, verlässt, enthält neben Empyreuma kohlensaures Ammoniak mit kleinen Mengen von essigsaurem, buttersaurem Ammon, Cyanammonium, Schwefelammonium, die Pyrrholbasen, Methylamin C_2H_5N; Aethylamin C_4H_7N, Propylamin

$C_6 H_9 N$, Butylammin $C_8 H_{11} N$, Amylamin $C_{10} H_{13} N$ Caprylamin $C_{12} H_{15} N$ (allgemein $C_n H_{n+3} N$ Aethylamine), selbst Spuren von Lutidin $C_{14} H_9 N$, (einer Isomerie des Toluidins), von Picolin $C_{12} H_7 N$, (einer Isomerie des Anilins), von Pyridin $C_{10} H_5 N$, (also allgemein $C_n H_{n-5} N$ Aniline oder Phenylamine), ferner kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen und das Nitril der Butter- und Baldriansäure $C_8 H_7 N$ und $C_{10} H_9 N$.

Schon aus dem Gesagten ist es zu Folge der verschiedenen Flüchtigkeit der Verbindungen klar, dass Hirschhornsalz-Geist und Oel therapeutisch nicht gleichwerthig sein können, dass also das Parfümiren des kohlens. Ammoniaks mit Theerölen und seine Auflösung in Wasser, wie es viele deutsche Pharmakopoeen belieben, kein wahres Aequivalent des Hirschhorngeistes abgebe.

Kann man also auch desshalb der Pharmakopoe nicht Unrecht geben, dass sie diesen modern gewordenen Weg der Fälschung und künstlich improvisirten Nachbildung des Hirschhorngeistes verlassend, zur alten Quelle zurückkehrte, so darf man sich es anderseits nicht verhehlen, dass diese Komplexe von stets wechselnder bunter Zusammensetzung durchaus nicht Objekte eines modernen Arzeneischatzes sein dürfen; wenn es der Therapie von heute anders Ernst ist, nicht der arzeneiliebenden Laune des Hypochonders, der Tisanenwuth des Laienpublikums, und dem magen- und beutelfüllenden Wahlspruche „Mundus vult decipi: ergo decipiatur," sondern den Anforderungen einer strengen ehrlichen Wissenschaft und dem nüchternen Experimente der Naturforschung (nicht der sog. Praxis) gerecht zu werden, so muss sie vor allem die bunte Narrenjacke sesquipedaler Rezepte ausziehn, die schillernden Seifenblasen ewig wechselnder unbekannter Mixturen fahren lassen, und die klingelnde Schellenkappe traditioneller sog. Heilerfolge ablegen, und nicht Hexentränkchen in zahllosen Krankheiten, in denen sie angeblich geholfen haben sollen, verabreichen, an denen die Wissenschaft der Zukunft noch zu analysiren haben wird, und von der die gelehrte Nase der mediz. Gegenwart nicht viel mehr weis, als dass sie (für Simulanten, Ohnmächtige und Hysterische) unausstehlich stinken.

Nur mit Unwillen geht der unglückliche Commentator an das heuchlerische armselige Geschäft, die Kriterien der Aechtheit eines Medikamentes zu schreiben, dessen Aechtheit als Mittel des Arzeneischatzes weniger als problematisch erscheint.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0365-1
DFG

Die Vorschrift der Pharmakopoe lässt die Hälfte der rohen käuflichen Handelswaare als Rektifikat in die pharmazeutische Vorlage übergehen, und somit in demselben die flüchtigeren Antheile pharmaceutisch verwerthen. Dieses Rektifikat zeigt eine gelbliche Farbe, die sich bei längerer Aufbewahrung bräunt, ist völlig klar von widerlich brenzlich ammoniakalischen, spezifischem Geruche, laugenhaftbrennenden, und eckelhaft bitterlichen Geschmacke, hinterlässt im Wasserbade keinen Rückstand, färbt beim Verdunsten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichten- (Kienholz) spahn violett, eben so in salpeters. Lösung den Chlorkalk schmutzig violett, scheidet auf Weingeistzusatz saures kohlensaures Ammoniak aus, und vermag bei gehöriger Konzentration (1,06 sp. Gew.) nur wenig kohlensaures Ammoniak im trocknen Zustande aufzulösen. Durch die angegebenen Reactionen ist ein Falsificat leicht zu entdecken.

Das brenzlichbernsteinsaure Ammon der Pharmakopoe wird durch Neutralisation des rektifizirten Hirschhorngeistes mittelst Bernsteinsäure dargestellt. Hiebei scheidet sich meist etwas von den in beiden Ingredienzen enthaltenen brenzlichten Oelen ab, da diese, in Säure und Base gut löslich, weit schwerer löslich in dem gebildeten Salze sind. Die neutralisirte Flüssigkeit wird daher durch ein früher mit Wasser gut durchfeuchtetes Filter filtrirt, um die Oele zurückzuhalten. Jede Erhitzung ist bei der Darstellung strenge zu vermeiden, da sonst Ammoniak entweicht und Bisuccinat und Bissuccinamid entsteht. Die Darstellung des kryst. Salzes ist daher nur so möglich, dass man eine kalt bereitete höchst konz. Lösung im Vacuum der Luftpumpe oder über frisch gebrannten Aetzkalk allmählig verdunstet, wobei durchsichtige sechsseitige Prismen von $C_4 H_2 O_3 . NH_4 O + 6aq$ anschiessen, die sich in Weingeist und Wasser lösen, und aus denen Platinchlorid wegen der Löslichkeit des Doppelsalzes im Succinate nicht genau und vollständig das Ammoniak ausfällt. Zu erwähnen sind hier beiläufig die obsoleten Präparate Liquor antiarthriticus Elleri und Aqua Luciae, welche aus bernsteinsaurem Ammoniak, Aether, Bernsteinöhl, Weingeist und Aetzammoniak bestehen.

Die Wirkung dieser leidigen Composition theilt sich in die der Bernsteinsäure und die des kohlens. Ammons, welche beide bereits früher zur Sprache kamen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0366-7 DFG

Die Reinheitskontrolle ist folgende:

1. Es sei klar, wasserhell, gelblich (im Alter nachdunkelnd) nach brenzlichem Bernsteinöhl riechend, stechend salzig schmeckend, vom sp. Gew. 1,08, neutraler Reaktion und vollkommener Flüchtigkeit unter zu Husten reitzenden Dämpfen.

2. Essigsaures Ammoniak, als Betrug substituirt, gibt sich durch die blutrothe klare Färbung mit Eisenchlorid, und dem Essigäthergeruch beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure zu erkennen.

3. Weinsaures Ammoniak gibt mit Eisenchlorid keine Fällung aber auch keine blutrothe Reaktion; auf Essigsäure-Zusatz entsteht durch Kali eine Fällung von Cremor. Der verdunstete Rückstand riecht beim Glühen nach Caramel.

4. Schwefelsaures Ammoniak gibt sich in salzsaurer Lösung durch die Barytfällung zu erkennen.

5. Schwefelammonium entdeckt etwaigen Metallgehalt; und Eisenchlorid ruft im echten Succinate eine bräunliche Fällung hervor, während die korrespondirende Mangan-Verbindung klar bleibt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0367-3 DFG

Anmerkung.

Es ist vielleicht hier am Platze, über eine soit-disant neue Entdeckung aus München an diesem Orte eine kurze Erwähnung einzuflechten. Wir meinen nicht Prof. Pettenkofers Ansichten über die Cholera, die er in seinem neusten Werke niedergelegt hat, das in Hinsicht auf statistischen Fleiss ein Meisterstück zu nennen ist, sondern das Jodosmon des Herrn Dr. Horn, das er als eine Art monopolisirten literarischen Bandwurms heft — respektive glied — weise abwickelt. So wahr es ist, dass die Theorie sehr viel Lockendes in der Annahme eines dem elektronegativen Ozone antinomischen electropositiven Agens wittert, (es ist diess die Erbsünde aller Naturphilosophie, die leidige Sucht nach Dualismus), so wahr ist es auch, dass der Eingang der Jodosmonologie Horns leidlich koncinn und glaubwürdig geschrieben ist; aber nur zu bald thürmt sich ein Himalaia wissenschaftlicher Irrthümer, und nur zu bald gewinnt das Ganze einen nordostsüdwestpolaren odischmagnetischen sensitivsomnambulen hysterisch-hypochondrischen Anstrich; die Cyantheorie setzt an Ungeheuerlichkeit allem die Krone auf, und wird nur von der naiven Arroganz eines „neuen stickstoffreichen Körpers“ (JH wahrscheinlich) erschlossen aus der Reaktion gegen Kupfersalze (!), und die grundfalsche Nachweisungsmethode des Cyans (Betupfen mit Eisenchlorid!) übertroffen. Bedenkt man nun noch, dass der sonderbar gewählte Name dieses elektropositiven Stickstoffs, Jodosmon, eben so gut „blauer Dunst“ (ἰωδης und οσμος) als „Gifthauch“ bedeute, so weiss man wirklich nicht mehr, ob man es mit einem harmlosen Cholera-Odiker oder einem sarkastischen Mystificirer zu thun habe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0368-9
DFG

XLVIII.

Amygdalae amarae. Bittere Mandeln.

Die eiförmigen plattgedrückten Samen von Amygdalus communis (Linn.), eines in Syrien und Nordafrika wild wachsenden, in unseren Gegenden in Weinbergen und Gärten gezogenen Baumes, welcher in die Ordnung der Amygdaleen gehört.

Sie bestehen aus einer gelblichbraunen, der Länge nach runzlich gestreiften, bestäubten rauhen Hülle, und aus einem fleischigen Embryo, der sich in zwei planconvexe Samenlappen spaltet und ein sehr kleines gerades Würzelchen besitzt.

Sie haben einen bittern Geschmack, sind fast geruchlos, verbreiten jedoch zwischen den Fingern mit etwas Wasser gerieben einen angenehmen, eigenthümlich ätherischen Geruch.

Die Bittermandel enthält einen krystallisirbaren Bitterstoff, Amygdalin und ausserdem alle Bestandtheile der süssen Mandel nämlich beiläufig 25% Emulsin und Legumin, zwei Eiweiskörper, 5% Pflanzenfasern 3—4% Wasser, 10% Kohlenhydrate, 5% Schaalen- und circa 50% fettes Oel.

Nach andern Angaben soll sich in der Bittermandel nur die Hälfte des süssen Oeles der Mandel also 25% vorfinden. Diesem Umstande muss ich aus eigener Erfahrung widersprechen, da ich aus verschiedenen Proben süsser und bitterer Mandel wiederholt stets 40—50% Oel durch Extraction erhielt. Der Amygdalin-Gehalt lässt sich nicht genau bestimmen, scheint aber nicht viel über 5% zu betragen, von welchem circa 3% gewonnen werden können. Die Asche der Mandel reich an Kali, und phosphorsaurer Talkerde beträgt circa 5%; bemerkenswerth ist, dass ausser einer unbedeutenden Griffel-Uiberlänge gegen die Staubgefässe beim Süssmandelbaume durchaus keine botanische Diagnose dieser Varietäten gelingen will. Bittermandelsamen liefert nach längerer Cultur Süssmandelbäume, und umgekehrt können Süssmandelsamen Mischlinge von Bitter- und Süssmandelbäumen erzeugen.

Das Emulsin an Masse dem Legumin weit nachstehend und etwa 12—20% betragend ist bisher nur in seiner molekularen Verbindung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0369-7 DFG

mit Aschensalzen deren Menge bis gegen 40% steigen kann, dargestellt worden; man weiss dass es durch Hitze nicht koagulirt, sich aber leicht in milchsaures Ammoniak umwandelt, dass es bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen durch Alkohol und in der höheren Temperatur durch Bleizucker füllbar ist. Einige Zeit mit atmosphärischen Sauerstoff im Contact wird das Emulsin zu einem Fermentkörper, der überraschende Gährungen und Spaltungen zu veranlassen vermag; in diesem Zustande heisst es Synaptas oder Mandelhefe, und büsst durch höhere Temperatur Schwermetallsalze und kochenden Alkohol seine katalitischen Eigenschaften ein. Das Legumin der Mandeln oder der Mandelkäse, das sich ähnlich dem Casein durch Essigsäure aus der wässrigen Lösung niederschlagen lässt, und beiläufig 22—23% in den Mandeln beträgt, stimmt mit dem Legumin der Hülsenfrüchte, nicht in allen Eigenschaften überein.

Wurmstichige, in dumpfen Kellern aufbewahrte Mandeln, die widerlich, ranzig, rostfleckig und wie Käse schmierig weich geworden sind, müssen begreiflicher Weise vom Arzneischatz ausgeschlossen bleiben.

XLIX.

Amygdalae dulces. Süsse Mandeln.

Die Samen einer in Gärten ziehbaren Varietät von Amygdalus communis Linn. unterscheiden sich ihren äusseren Charakteren nach in keiner Weise von den bittern Mandeln, sie enthalten aber keinen Bitterstoff und sind leicht durch ihren süssen Geschmack zu erkennen.

L.

Amygdalinum, Amygdalin.

Das Erzeugniss chemischer Fabriken; soll in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es stellt weisse, geruchlose, in Wasser und heissem Weingeist leicht lösliche, in kaltem Weingeist schwer, in Aether völlig unlösliche Krystalle dar. Werden diese in der Milch aus süssen Mandeln aufgelöst, so zeigen sie den eigenthümlichen Bittermandelöhlgeruch.

17 Grane Amygdalin in der süssen Mandelmilch gelöst, entsprechen beiläufig einem Grane wasserfreier Blausäure. Es zeige keinen ranzigen Geruch.

Das Amygdalin wird aus der zwischen erwärmten Platten durch Pressen vom Oele befreiten Bittermandelkleie durch Extraction mit kochendem Alkohol 0,83 und Heissfiltration gewonnen, von dem Filtrate destillirt man 4 Fünftheile ab, und überlässt den Retorten-Rück-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0370-8 DFG

stand der freiwilligen Krystallisation; die Mutterlauge oder wenn, was oft geschieht, gar keine spontane Krystallisation eintritt die gesammte Flüssigkeit wird mit dem halben bis doppelten Volumen Aether vermischt, worauf sich ein krystallinisches Magma von Amygdalin ausscheidet, das man durch Pressen zwischen warmen Filterpapieren und durch Waschen mit Aether von dem zähhaftenden fetten Oele und sofort durch Umkrystallisiren mit Alkohol 0,85 im Uebrigen reinigt.

Das Amygdalin hat die Formel: $C_{40}\ H_{27}\ NO_{22}$; und kann somit als Cyanbenzoil gepaart mit Gummi oder als blausaures Bittermandelöl und Zucker betrachtet werden; $C_{40}\ H_{27}\ NO_{22} = C_{14}\ H_5 . C_2\ N + 2\ (C_{12}\ H_{11}\ O_{11}) = C_{14}\ H_6\ O_2 . C_2\ NH + 2\ (C_{12}\ H_{10}\ O_{10})$. Es stellt geruchlose schwach bittermandelartig aber deutlich bitter schmeckende, blendend weisse Perlmutterschuppen dar, wenn es aus Alkohol krystallisirt, aus Wasser krystallisirt liefert es mit 6 Atomen Krystallwasser ausgestattete geschobene Prismen von ziemlichen Dimensionen und Seidenglanz. 250 Theile kalten absoluten Alkohols lösen einen Theil Amygdalin, im Wasser und heissen Alkohol lösst es sich ziemlich leicht; 10 Theile Alkohol 0,83 lösen bei der Siedhitze einen Theil Amygdalin; auch in ätherischen und fetten Oelen ist es nicht unlöslich; von Schwefelkohlenstoff und Chloroform wird es schwer, vom Aether gar nicht gelöst.

Als untrügliches Reagens auf Amygdalin dient das Emulsin, oder das Eiweiss der Mandeln des Hanfs, Mohns und Senfs. Mit einer kaltbereiteten Emulsion dieser Samen gemengt, zerfällt das Amygdalin augenblicklich in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl, letzteres ist an dem charakteristischen Geruche erkennbar, namentlich im Destillate; aber auch die Gegenwart der Blausäure lässt sich im Destillate mit Sicherheit nachweisen, entweder durch die Rhodanprobe, beim Eindampfen des Destillats mit Kali und Schwefelammonium und schwaches Glühen (der Alkoholische Auszug des Glührückstands färbt Eisenchlorid blutroth) oder durch die Ferrocyanprobe mittelst Kali Eisenchlorinchlorid und Schwefelsäure, (Berliner Blau).

Bemerkenswerth ist, dass Lab, Diastas und andere Hefe diese Umsetzung nicht hervorrufen. Reines Amygdalin muss sich im Wasser klar, ohne opalisirende Trübung lösen, im siedenden Alkohol vollständig löslich, aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether vollständig fällbar, auf Platinblech rückstandlos verbrennlich sein. Kocht man Amygdalin in wässriger Lösung mit Alkalien, so zerfällt es in Amygdalinsäure oder Mandelsäure, die sich mit dem Alkali verbindet und das Ammoniak, das entweicht während zwei Atome Wasser eintreten. $C_{40}\ H_{24}\ NO_{22} + 2\ HO + KO = C_{40}\ H_{26}\ O_{24} . KO + NH_3$.

Die Amygdalinsäure lässt sich als gepaarte Zuckermandelsäure betrachten und die Mandelsäure selbst wieder als eine Paarung von Bittermandelöl und Ameisensäure auffassen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0371-4 DFG

$$\underbrace{C_{40}\ H_{26}\ O_{24}.\ HO}_{\text{Amygdalinsäure}} = \underbrace{2\ (C_{12}\ H_{10}\ O_{10})}_{\text{Zucker}}.\ \underbrace{C_{16}\ H_7\ O_5}_{\text{Mandelsäure}}.$$

$$\underbrace{C_{16}\ H_7\ O_5}_{\text{Mandelsäure}} = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl}}.\ \underbrace{C_2\ HO_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Hiedurch wird es auch begreiflich, dass durch concentrirte Salzsäure und andere Mineralsäuren das Amygdalin in Mandelsäure und einen Huminkörper zerfällt:

$$\underbrace{C_{40}\ H_{27}\ NO_{22}}_{\text{Orygdalin}} \left[= \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl}}.\ \underbrace{C_2\ NH.\ 2}_{\text{Blausäure}}\ \underbrace{(C_{12}\ H_{10}\ O_{10})}_{\text{Zucker}} \right] +$$

$$Cl + 3\ HO = \underbrace{C_{16}\ H_7\ O_5}_{\text{Mandelsäure}} \left[= \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl}}.\ \underbrace{C_2\ HO_3}_{\text{Ameisensäure}} \right] +$$

$$\underbrace{Cl\ N\ H_4}_{\text{Salmiak}} + \text{Humin} =$$ entsprechend der Einwirkung der Salzsäure auf das Kohlenhydrat: $C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$. Leitet man aber in eine breiartig, dicke Lösung von Amygdalin in Alkohol salzsaures Gas ein, so bildet sich Salmiak und ein dunkelgefärbter Syrup von Mandelsäureäther.

$$\underbrace{C_{40}\ H_{27}\ NO_{22}}_{\text{Amygdalin}} + \underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol}} + Cl\,H + {}_2\,HO = \underbrace{Cl\ N\ H_4}_{\text{Salmiak}} +$$

$$\underbrace{C_{16}\ H_7\ O_5.\ C_4\ H_5\ O}_{\text{Mandelsäureäther}} + \underbrace{C_{24}\ H_{20}\ O_{20}}_{\text{Kohlenhydrat.}}$$

Die Amygdalate sind so wie die freien Säuren hygroskopische, gummiartige Massen. Das aus siedender alkoholischer Lösung nach dem Erkalten durch Aether gefällte und getrocknete Amygdalin ist wasserfrei, hat das Aequivalent 457 und liefert bei der früher schematisirten Zersetzung durch Emulsin ein Aequivalent, d. h. 27 Gewichtstheile Blausäure, was 59‰ Blausäure entspricht und sich mit den Worten der Pharmakopoe so ausdrücken lässt, dass 17 Theile wasserfreien Amygdalins einem Theile wasserfreier Blausäure entsprechen. Die spontane Krystallisation des Amygdalins aus wässriger Lösung liefert Krystalle mit 6 Atomen Krystallwasser, das Aequivalent dieser Krystalle steigt hiedurch auf 511 und da nichts desto weniger nur 27 Theile Blausäure d. h. ein Aequivalent bei der Zerlegung hervorgehen könne, so sind denn die per mille der Blausäure auf nahe 53.

Entwässert man diese wässrigen Amygdalinkrystalle unter der Glocke über Schwefelsäure, so erhält man ein Amygdalin mit 4 Atomen Wasser, also der Aequivalent-Zahl 493 und circa 55‰ Blausäure. In runder Zahl kann man sagen, dass 19 Grane des aus Wasser krystallisirten Amygdalins 18 Grane der theilweise über Schwefelsäure entwässerten Krystalle und 17 Grane des von der Pharmakopoe gemeinten wasserfreien Amygdalins einem Grane wasserfreier Blausäure entsprechen, was bei der Normirung der Gabe eines so heroischen

Arzneimittels nicht ohne Bedeutung sein dürfte. Das Amygdalin ist ziemlich verbreitet in der Familie der Amygdaleen und Pomaceen, scheint sich an der Zellenbildung und Ernährung der Pflanze zu betheiligen und seine Gegenwart, die wenn nicht alles trügt, sich als abhängig von gewissen rein mathematischen Verhältnissen der Prosenthese bei der Phyllotaxis sich herausstellt, wäre die erste Morgenröthe einer organischen Isomorphie, eines überraschenden Causalnexus zwischen chemischer Gestaltung ponderabler Stoffe und gewissen rein morphotischen Verhältnissen; nur so dürfte es sich in der Folge erklären lassen, dass Prunus cerasus und Mahaleb kein, Prunus padus dagegen reichlich Amygdalin enthält, eine Anomalie, die sich bisher durch andere chemische und botanische Momente nicht begreifen liess.

Das Amygdalin für sich allein in kleinen Dosen bei sorgfältiger Vermeidung fermentirender Körper genommen, erscheint im Harne wieder, wie ich an mir selbst zu beweisen die Gelegenheit hatte, ohne giftige Wirkungen gezeigt zu haben; in grösseren Dosen aber scheint der dadurch bedingte längere Aufenthalt im Thierkörper eine theilweise Zersetzung des Amygdalins herbeizuführen, wenigstens riecht der Athem der Thiere bei einer Dosis von mehreren Granen deutlich nach Bittermandeln, und treten anderweitige Anzeigen einer Blausäure-Intoxikation ein, die selten tödlich abläuft. Ganz anders verhält sich die Sache, wenn süsse Mandelmilch nachgetrunken wird, wo im Magen sogleich die augenblickliche Bildung von Blausäure Platz greift; die bei einiger Höhe der Gabe rasch tödtet. Die medicinische Applikation dieses Mittels geschieht, indem man der Gabe von Amygdalin, die man je nach dem Grade der gewünschten Blausäuredose in Verhältniss von 17 : 1 regulirt, rasch eine starke Emulsion von süssen Mandeln nachtrinken lässt. Der grosse Vorzug dieser Methode der Blausäuretherapie besteht in der Möglichkeit der Reindarstellung und langen Aufbewahrung des spontan sich nicht zersetzenden Amygdalins in der leichten Dosirung eines nicht flüchtigen, trockenen, aufs genaueste abwägbaren Pulvers in dem niederen Quotienten der Blausäurewirkung ($^1/_{17}$) und in der dadurch erreichten mathematischen Genauigkeit dieser höchst eingreifenden und gefahrvollen Therapie. Diese Vorzüge, die schon lange das Amygdalin in der preussischen Pharmakopoe, die unsichere nie fest bestimmbare Therapie der leicht zersetzlichen medicinischen Blausäure verdrängen liessen, haben demselben endlich auch im österreichischen Arzneischatze, die seit langem gebührende Aufnahme erzwungen. Den letzten Anforderungen einer rationellen wissenschaftlichen Experimentaltherapie genügt aber dennoch das Amygdalin nicht, weil es ein untrennbares starres System zweier Arzneiwirkungen in Bewegung setzt, die ganz differente heterogene Therapie des Bittermandelöls und der Blausäure, so dass das vorurtheilsfreie gewissenhafte Experiment, im konkreten Falle nie wird bestimmen können, welche Componente des resultirenden Erfolges dem schwächern aber nicht indifferenten Bittermandelöle und welche der stärkeren aber nicht allein wirkenden Blausäure zugeschrieben werden müsse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0373-5
DFG

LI.

Amylum Marantae, Pfeilwurzelstärke. Arowroot.

Das aus den Zellen des Wurzelstockes von Maranta arundinacea Linn. einer auf den Antilleninseln vorkommenden Pflanze aus der Ordnung der Cannaceen, ausgeschiedene Stärkmehl stellt ein sehr weisses feines Pulver ohne Geruch und Geschmack dar, das nach Jodzusatz sich blau färbt.

10 Grane Pfeilwurzelstärke geben mit 2 Unzen siedenden Wassers einen schleimigen, durchsichtigen Kleister. Dieselbe Menge Kartoffelstärke auf gleiche Weise behandelt zeigt gleiches Verhalten, dieselbe Menge Weizenstärke aber gibt bei gleicher Behandlung einen zusammenhängenden, trüben, schleimigen Kleister.

Die Kartoffelstärke entwickelt mit der gleichen Menge concentrirter Salzsäure, nach Verdünnung mit Wasser, einen krautartigen Geruch, welcher dem nach frisch zerschnittenen Wicken gleicht.

LII.

Amylum Tritici. Weizenstärke.

Die Weizenstärke wird aus dem Samen einer Pflanze aus der Ordnung der Gramineen: dem Saatweizen, dem Triticum sativum Linn. in eigenen Fabriken dargestellt und in kleinen leicht zerreiblichen Stücken in Handel gebracht; sie muss trocken und mit heissem Wasser angerührt jedes Geruches entbehren.

Die Stärke $C_{12}\ H_{12}\ O_{10}$ gehört zu den Kohlenhydraten, wird mit Hilfe des Speichel Pankreas und Darmsecretes in Zucker übergeführt gelöst und verdaut und dient im Thierkörper ausser ihres kalorischen Effectes als sogenanntes Respirations-Mittel vorwaltend der Mast- und Fetterzeugung, die bis ins Unglaubliche gesteigert werden kann. In chemischer Beziehung ist die Familie der Amylosen der Kohlenhydrate durch folgende Merkmale gekennzeichnet: sie löst sich nicht im kalten Wasser und Weingeist, auch nicht im kochenden Wasser so, dass die Lösung filtrirbar wäre, sie quillt nur zu einer hyalinen, durchscheinenden, klebrigen Masse auf und bildet den Kleister. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren namentlich mit Schwefelsäure wird sie unter Aufnahme von einem Atom Wasser $C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$ künstliches Stärkegummi, das von seiner rechtsdrehenden Einwirkung auf die Polarisationsebene des Lichts Dextrin genannt wird. Dieser Körper ist wohl im Wasser löslich wird aber durch Alkohol gefällt. Auch durch das Rösten feuchter Stärke erfolgt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0374-1 DFG

Dextrin-Bildung und dieses unreine braune mit Röstbitter verunreinigte Dextrin führt den Namen Leiocome. Sowol das Dextrin, als die Leiocome haben als Ersatzmittel des höchst unvortheilhaften Pappverbandes in der Neuzeit Aufnahme in den chirurgischen Heilschatz gefunden. Setzt man das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure länger fort, so verwandelt sich unter Wasseraufnahme das Dextrin in Stärkezucker, Stärkesyrup, eine schwer oder unkrystallisirbare Isomerie des Trauben- oder Fruchtzuckers C_{12} H_{12} O_{12}. Eine theilweise gleiche Umwandlung erfährt die Stärke bei der Brotbäckerei, der Bierbrauerei und der Bereitung der Mehlspeisen unserer Küche, welche Manipulationen alle der schliesslichen Verdauung und Assimilation der an und für sich unlöslichen Stärke vorzuarbeiten bestimmt sind. Der entstandene Stärkezucker löst sich im Wasser wird aber durch Alkohol nicht mehr gefällt. Die Stärke löst sich zu einer filtrirbaren Flüssigkeit in kochenden, sauren und alkalischen Flüssigkeiten. Aus ihren Lösungen wird sie durch Alkohol, Blei-, Baryt- und Kalksalze unverändert gefällt. Aus den sauren Lösungen fällt sie beim Neutralisiren mit Alkalien vorübergehend, löst sich aber beim Ueberschusse des Alkali's wieder auf, ebenso werden die alkalischen Lösungen beim Neutralisiren mit Säuren transitorisch gefällt. Löst man Stärke in einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure und verdünnt man die erhaltene Lösung durch Wasser, so fällt zwar wieder ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver heraus, welches aber nicht mehr unveränderte Stärke sondern das Fulmin der Stärke: Xyloidin ist, in welchem ein oder mehrere Wasserstoff-Atome des Kohlenhydrat's durch eine gleiche Zahl Aequivalente von Untersalpetersäure substituirt erscheinen. In diesem Zustande ist die Stärke völlig unzugänglich für Verdauung und Assimilation im Thierleibe. Kocht man Stärke anhaltend und erneut mit Salpetersäure bis die Entwicklung rother Dämpfe vorüber ist, so erhält man aus dem Rückstande Krystalle von Kleesäure, ganz wie beim Zucker und zum Unterschiede von den Gummosen, welche bei gleicher Bereitung Schleimsäure liefern. In chemischer Beziehung nimmt man gegenwärtig drei Glieder der Amylosen-Familie an 1. das Amidon in den Knollen der Solaneen, im Marke vieler Palmen und Cannaceen, in dem Samen aller Gramineen, 2. das Lichenin die Allantstärke, Wurzelstärke Helenin, zuerst im Allant, Inula helenium entdeckt, wahrscheinlich den allermeisten Wurzeln und Rinden vielleicht auch den Knollen der Orchideen, dem Salep des Knabenkrautes eigen, 3. das Lichenin, die Moos- oder Flechtenstärke, zuerst in der Cetraria islandica, hierauf im Caragheen, im Sphaerococcus und den Seetangarten aufgefunden: die Stärke der Zellen- oder kryptogamischen umsprossenden Gewächse mit Ausnahme der Familie der Schwämme, in welchen nach übereinstimmenden Beobachtungen die Amylosen nicht repräsentirt sind. Diese drei Varianten unterscheiden sich namentlich in ihrem Verhalten gegen Jod, durch welches die erste blauviolet, die beiden letzteren aber mehr in bräunlichen und grün-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0375-7 DFG

lichen Tönen gefärbt werden, wenn nicht vielleicht alle Reaktionsdifferenzen in der hartnäckigen Begleitung anhaftender Extractivstoffe ihre endliche Erledigung finden dürften. In histogenetischer und morphotischer Beziehung tritt die Stärke im ganzen Pflanzenreiche in Form von Körnchen oder Kügelchen auf, die innerhalb einer strukturlosen äusserst dünnen Membran von Cellulose, die sich unter dem Mikroskope als scharfe dunkle Contur darstellt, eine homogene stark lichtbrechende Masse des eigentlichen Amidons oder chemischen Stärkmehles einschliessen. In dieser unversehrten Form lassen sich die Stärkekugeln unter dem Mikroskope von einfachen Fettzellchen ohne die mikrochemische Probe von Jod, das erstere bläut ohne letztere zu verändern, durchaus nicht unterscheiden, ein geringfügiger Umstand, der aber beiläufig dadurch imponirt, dass die Stärke des Pflanzenreiches wirklich die alimentäre Wurzel des thierischen Fettes darstellt. Beim Eintrocknen der Stärkekörner in den Theilen ihrer Mutterpflanze entstehen mannigfaltige theils concentrische theils drei oder mehrspaltige bald centrale bald excentrische Einrisse, Schründe und Wülste der Hülle und des geschichteten Inhalts, die sich je in ihrer Besonderheit bei je einzelnen Pflanzen-Gattungen mit so auffallender Stetigkeit wiederholen, dass das Mikroskop für den geübten unverdrossenen Forscher dieser Minutien ein Erkennungs- und Trennungs-Mittel der verschiedenen Amylum- und Mehlsorten abgibt, wenn jeder chemische Nachweis längst gescheitert ist; nur wollen wir ganz bescheiden vor einem allzufanatischen und blinden Glauben an die Untrüglichkeit solcher zufällig sich wiederholenden mikroskopischen Haarspaltereien gewarnt haben.

Wir wollen nun die morphotische Charakteristik der bekanntesten Amylum-Arten einer raschen Rundschau unterziehen. 1. Arrowroot von Maranta arundinacea, kugelige bis eiförmige Körnchen, grösser als beim Weizen, kleiner als bei den Solaneen, fast centraler Kern, dreispaltiger Querriss und höchst feine concentrische Schichtung. Der Nahme Arrowroot, Pfleilwurzel, rührt von dem Glauben der Indier her, dass diese Pflanze die Wunden der Wourara- und Upas-Giftpfeile heile. 2. Die Stärke von Maranta tricolor und indica: Pauken- bis birnförmige Körnchen, häufig Dumbellartig verwachsen oder zu keilförmigen an der Breitseite ausgerandeten Klümpchen agglutinirt, 3. das ostindische Arrowroot von Canna glauca und Curcuma leucorrhizza, grösser als die der westindischen Antillenpflanze, spatel- bis scheibenförmig, zahlreiche concentrische Schichtung mit excentrisch auf der Verschmälerung der Spatelform aufsitzenden Kernen, 4. Tahiti Arrowroot von Tacca pinatifida, halbovale Körnchen mit poligonaler Endfläche, gegenstandigen Lateralkernen, kaum erkennbarer concentrischer Schichtung, häufiger-Dumbells-Form und mächtigerm Querriss. 5. Tapioca Stärke von Janipha Manihot, oblonge, semiovale, durch eine tiefe Centralhöhle einer halben Granate nicht unähnliche Kernchen. 6. Das Stärkmehl der Solaneen (Kartoffelstärke), 6 grosse völlig eirunde breit-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0376-3 DFG

conturirte risslose glatte Körner mit lateralem endständigen Kerne. 7. Stärkmehl der Papilionaceen, breite eiförmige Kernchen mit vom Rande aus deutlich sichtbarer Schichtung, nie mit einem Quer- sondern stets mit einem Längenrisse, der bald kurz bald lang, bald schmal bald breit, bald mit bald ohne Seitenrisse erscheint. Nur bei der Saubohne vicia faba besteht ein hufeisenförmiger Riss; hieher gehört das Stärkmehl der pisum-, ervum-, phaseolus-, lupinus- und vicia Arten. 8. Stärkmehl der Gramineen, runde kugelförmige starkrandige nur selten an der Oberfläche Risse zeigende, meisst kernlose Körner, nur die von Oriza und Zea Mais zeigen unregelmässig eckige, häufig traubig agglutinirende Körnchen mit centralen dunklen Punkten.

Gewonnen wird die Weizenstärke, indem man die geschrottene enthülste Frucht in Bottichen mit Wasser anrührt, wodurch sich die löslichen Bestandtheile auflösen und der Kleber, der eine theilweise Gährung veranlasst hat, in der hiebei gebildeten Milchsäure gleichfalls löslich und ausgewaschen wird; das nach öfterem Wechsel der Waschwässer durch Decanthation gewonnene Satzmehl ist das Amylum, das seinen griechischen Namen von dem α privativum und dem Worte μυλον Mühle herleitet, gleichsam ein Mehl, das nicht von der Mühle stammt. Die Stärke hält 35% Wasser zurück, verliert hievon bei 20° in völlig trockener Luft 20% und die letzten 15% bei 125° C. Mit Jod verbindet sich die Stärke zu einer tiefdunkelblauen Verbindung, die bei 66° die blaue Farbe einbüsst, und beim raschen Erkalten sie wieder erlangt. Buchanan hat die blaue Jodstärke zuerst als ein Heilmittel gegen Syphilis empfohlen, und Quesneville hat zwei derartige Verbindungen als Geheimmittel in Handel gesetzt, wovon das pulvis amyli jodati solubilis erzeugt wird, indem 9 Theile feuchter Stärke mit einem Theile Jod: zur Verhütung der Bildung von Jodwasserstoff im Wasserbade: in einem Glaskolben mehrere Stunden lang erhitzt werden; löst man 25 Theile dieses Pulvers in 325 Theilen Wasser und fügt 650 Theile Zucker hinzu so erhält man 1000 Theile des Syrupus amyli jodatus.

Diese von Buchanan empfohlenen und von Quesneville ausgebeuteten Jodstärkeverbindungen haben das Gute, dass sie das alberne Vorurtheil zerstörten, als könne bei einer Jodtherapie dem Patienten, durchaus keine Mehlkost bewilligt werden; diese irrthümliche Ansicht einbezog sogar das Jodkalium in ihren Semmelbannfluch, von dem es doch ursprünglich klar sein musste, dass die kräftige Verbindung des Jod mit dem Kalium durch Stärke nicht zerlegt werden könne; begreiflicher war die Ansicht, dass bei freiem Jode Stärke vermieden werden solle, worauf man blaues Erbrechen bemerkt haben wollte, und wodurch der Beweis geliefert sein sollte, dass die Wirkung des Jod's auf den Organismus verloren gehe. Mischt man blaue Jodstärke mit Magensaft oder was immer für thierischen Sekreten, so entsteht augenblicklich unter Entfärbung der Masse Jodwasserstoff, der sich nach Umständen in ein Haloidsalz umwandeln kann und die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0377-8 DFG

Stärke wird abgeschieden. Nimmt man durch Jod gebläuten Kleister nur kurze Zeit über in den Mund so ist er entfärbt, und geniesst man Stärke und unmittelbar darauf eine verdünnte Jodlösung und erregt durch mechanische Reizung des Schlundkopfs künstliches Erbrechen, so sind die erbrochenen Massen nichts destoweniger nicht blau, wie ich wiederholt an mir und Thieren durch das Experiment bestätigte. Die Jodkur liesse sich getrost mit der famosen Semmelkur vereinigen. Geniesst ein Kranker Quesneville's Präparat, so verdaut er die Stärke gleich als geniesse er Mehlbrei und resorbirt das Jod, das als Haloidsalz seinen Organismus durchdringt und in alle Se- und Excrete übertritt, gleich als hätte er Jodkalium genommen; weil nun Niemand den Nahrwerth der Stärke in dem Präparate hoch anschlagen wird, so ist es klar, dass es ebenso vernünftig ist, Jodkalium allein zu reichen, wie es denn überhaupt nur zwei rationelle Jodpräparate gibt, Jodkalium für die intestinale und Jodtinctur oder Jodammonium für die en- und epidermatische Applikation.

Auch in Bezug auf den alimentären Nutzeffekt sind die einfachen inländischen Stärkesorten gleichwerthig mit den ausländischen trotz ihren sequipedalen haarsträubenden Namen. Zu Gunsten des Arrowroot liesse sich behufs leichterer Assimilirbarkeit und Verdaulichkeit aus dem Umstande plaidiren, dass es mit siedendem Wasser einen schleimigen, durchsichtigen Kleister bilde, während die Weizenstärke einen zäheren und trüberen liefert; einerseits ist in dieser Hinsicht die inländische Kartoffelstärke dem Arrowroot ganz ebenbürtig, andererseits hat mich das Experiment belehrt, dass dieser Schluss von der Dünnflüssigkeit des Kleisters auf die Verdaulichkeit ein ganz falscher sei: von einer Reihe von Stärkeproben unter ganz gleichen Verhältnissen wurde bei mehrfacher Wiederholung des Versuches als konstantes Resultat die Roggenstärke zuerst, dann die Weizen-, die Erbsen- und Bohnen-, die Linsen-, Kartoffel- und Fisolenstärke, dann erst das Arrowroot, und zuletzt fast gleichzeitig Mais und Reis durch gewöhnlichen Mundspeichel in Zucker überführt, was durch die Trommersche Probe mit höchster Empfindlichkeit angezeigt, und wie ich glaube, als ein relatives Maass ihrer Verdaulichkeit betrachtet werden konnte. Was die Pharmakopoe zum Unterschiede des Arrowroot von der Kartoffelstärke angibt, dass letztere mit Salzsäure verrührt nach dem Verdünnen mit Wasser Wickengeruch entwickle, dünkt mir entschieden falsch, es sei denn, dass überhaupt in unserem solidesten Droguenhandel kein echtes Arrowroot vorkomme, denn alle mir zugänglichen Proben dieser Drogue, deren Aechtheit mir verbürgt ward, gaben diesen verpönten Wickengeruch mit Salzsäure weit stärker als ich ihn je bei inländischer Kartoffelstärke zu bemerken vermochte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0378-4
DFG

LIII.

Aqua amygdalarum amararum concentrata, Concentrirtes Bittermandelwasser.

Rp. Bittere Mandeln . . . . . ein Pfund.

Man befreie sie durch Zerstossen und Auspressen, ohne Anwendung von Wärme, von dem fetten Oele, und übergiesse sie hierauf mit

Brunnenwasser . . . . . fünf Pfund

Die Mischung werde macerirt, und hierauf . . . . . ein Pfund abgezogen.

Das erhaltene Wasser schüttle man gut durch, damit dass Oel sich löse; das etwa ungelöst bleibende werde abgenommen.

Es soll in wohl verstopften gläsernen Fläschchen an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt werden.

Es stelle ein klares oder wenig milchiges Wasser von durchdringendem Geruche und Geschmacke nach Bittermandeln dar; eine Unze dieses Wassers gebe 3 Grane Cyansilber.

Das Maceriren der ölfreien Bittermandelkleie mit Wasser macht das Emulsin der vertrockneten Mandel löslich und wirksam als Hefe, welche sofort den Scheidungsprozess des circa dreiprozentigen Amygdalins in Bittermandelöl Zucker und Blausäure veranlasst, nach 12stündiger Dauer der völlig kalt erfolgenden Maceration ist diese Spaltung als vollendet anzusehen und es muss nunmehr zur Destillation geschritten werden; zwei Uebelstände die bei derselben aufzutreten pflegen, das Ueberschäumen im Anfange und das Anbrennen des Kleienbreies im Verlaufe der Destillation machen zwei Abhilfen nöthig, die man dadurch erreicht, dass man einen feinen Siebboden in die Blase einsetzt, auf welchem der Brei zu liegen kommt, der somit nur den Wasserdämpfen aber nicht dem Anbrennen von der Bodenwand ausgesetzt ist, und den vorgewärmten Brei mit der übrigen Menge des schon siedenden Wassers übergiesst, wodurch die Eiweisskörper der Mandel rasch koaguliren und das Aufschäumen ein Ende hat. Was die Menge des zu überziehenden Destillates betrifft, so braucht man nicht bei dem vorschriftsmässigen Einem Pfunde stehen zu bleiben, sondern kann, aber in gewechselte Vorlage, noch ganz getrost zehn Unzen überziehen, die bei gutem Vorgange der ganzen Operation den Anforderungen der Pharmakopöe in den meisten Fällen genügen dürften. Zusätze von Alkohol und Schwefelsäure sind entschieden zu missbilligen. Die Prüfung des Destillates geschieht entweder mit einer Zehntel-Verdünnung der Liebigschen Titrirflüssig-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0379-3

keit für Blausäure oder nach der Vorschrift der Pharmakopoe mit der Wage. —

Eine Unze des Wassers wird mit etwas Ammoniak versetzt und hierauf salpetersaures Silberoxyd im Ueberschusse zugetröpfelt, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure fällt alle Blausäure als Cyansilber in weissen käsigen Flocken, die auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, nach der Forderung der Pharmakopoe ein Gewicht von 3 Gran zeigen müssen, was einem Gehalte von 2, 5 permille Blausäure entspricht, welchem Gehalte zu Folge das officinelle concent. Bittermandelwasser gerade achtmal schwächer ist, als die officinelle 2prozentige Blausäure. Im Bittermandelwasser ist die Blausäure ganz oder doch theilweise an Bittermandelöl gebunden, im Verhältnisse von 1 : 4, worauf sich der Wigger'sche Vorschlag einer künstlichen Zusammensetzung des Bittermandelwassers aus seinen Bestandtheilen stützt; desshalb muss vor der Fällung durch Silbersalz etwas Ammoniak zugesetzt werden, um diese Verbindung zu zerlegen, welche sonst die vollständige Ausfällung des Cyansilbers vereiteln würde.

LIV.

Aqua amygdalarum amararum diluta, Verdünntes Bittermandelwasser.

Rp. Concentrirtes Bittermandelwasser . . . . . eine halbe Unze
Destillirtes Wasser . . . . . zwölf Unzen
Im Augenblicke des Bedarfes zu mischen.

Das concentrirte Bittermandelwasser ist ein höchst veränderliches Präparat, dessen therapeutischer Nutzeffekt völlig mit dem des Amygdalins in Mandelmilch zusammenfällt; seine Aufnahme in den Arzneischatz- neben Amygdalin, ist vom Standpunkte der Wissenschaft aus nicht zu rechtfertigen. Gleich nach der Bereitung ist es meist trübe vom suspendirten Bittermandelöle, klärt sich hierauf, um sich wieder zu trüben und scheidet nach längerer Aufbewahrung eine gelblich braune harzartige Masse ab, die mit Kalium in einem Röhrchen erwärmt, beim Versetzen mit Eisenchlorürchlorid und Salzsäure die bekannte blaue Fällung stickstoffhaltiger Körper liefert, und somit entweder eine Nitril- oder Paracyan-Verbindung darstellt; hat man Bittermandelwasser auf die früher angegebene Weise mit Silbersalz vollständig ausgefällt, so erhält sich nichts destoweniger der prägnante Geruch nach Bittermandelöl, was zum Unterschiede von einer etwa unterschobenen Blausäurelösung dienen kann.

Das Bittermandelöl $C_{14}\ H_6\ O_2$ wird gewonnen, indem man das rohe Destillat der macerirten Bittermandeln mit Kochsalz versetzt, wodurch sich das Oel abscheidet, in diesem Zustande ist es

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0380-4 DFG

Blausäurehältig und wird zur Reinigung mit Quecksilberoxyd und Kalk oder mit Eisenchlorür und Kalk destillirt, wobei alles Cyan im Rückstande bleibt und ein blausäurefreies Oel im Destillate auftritt. Ein anderes Reinigungs-Verfahren beruht auf der Eigenschaft des sauren schwefligsauren Natrons mit den ätherischen Oelen der Cumarin-Gruppe krystallisirbare Verbindungen zu bilden, die durch Alkalien zerlegt, das unveränderte Oel abscheiden, die Blausäure bleibt in diesem Falle in der Mutterlauge. Das auf eine dieser Arten blausäurefrei gewonnene Oel wird über Chlorcalcium entwässert und rektifizirt und stellt eine farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche, leicht entzündliche, specifisch riechende Flüssigkeit von der Eigenschwere 1,043 dar, die im blausäurehältigen Wasser leichter löslich, als im reinen. Dieser Körper ist der Aldehyd eines Alkohols des Peruvian (im Peruvianischen Palsam) $C_{14}\ H_8\ O_2$ und die zugehörige Ketylsäure ist die Benzoesäure $C_{14}\ H_5\ O_3$. Diese Säure entsteht durch die mannigfaltigsten Oxydationsprozesse aus Bittermandelöl, so wie letzteres wieder durch die verschiedensten Oxydationen der Harze und eiweissartigen Körper durch Salpetersäure, Chromsäure und Braunstein und Schwefelsäure hervorgeht. Mit Ammoniak bildet das Bittermandelöl zwei isomere Verbindungen, das indifferente Hydrobenzamid und basische Amarin

$$\underbrace{3\ (C_{14}\ H_6\ O_2)}_{\text{Bittermandelöl}} + 2\ (NH_3) = \underbrace{C_{42}\ N_2\ H_{18}}_{\text{Amarin-Hydrobenzamid}} + 6aq.$$

Mit Chlor und den Haloiden bilden sich Substitutionstypen, indem die austretenden Wasserstoffatome des Benzoyls durch äquivalente Halogenatome (Jod, Brom, Chlor), ersetzt werden. Beim Durchstreichen der Dämpfe des Bittermandelöls durch eine glühende Röhre, zerfällt dasselbe in Benzol und Kohlenoxyd $C_{14}\ H_6\ O_2 = \underbrace{C_{12}\ H_6}_{\text{Benzol}} + 2CO$. Löst man dieses Benzol das in gekühlter Vorlage verdichtet würde, in rauchender Salpetersäure auf, so entsteht Wasser und Nitrobenzol.

$$C_{12}\ H_6 + NO_5 = HO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H^5 \\ NO_4 \end{matrix}\right. = HO + \underbrace{C_{12}\ \overbrace{H_5\ X}}_{\text{Nitrobenzol.}}$$

Da das Benzol auch unter den Eupionen (leichten Brandölen) des Steinkohlentheers auftritt, so kann das Nitrobenzol leicht als Fabrikswaare im Grossen dargestellt werden, was auch geschieht, weil dieses Präparat einen so bittermandel-ähnlichen Geruch besitzt, dass es nur der feinste Geruchsinn von dem echten Bittermandelöle zu unterscheiden vermag, und es daher unter dem Namen Essence de Mirbane in der Parfumerie eine passende Verwerthung findet. Sollte dieses billige Präparat zur trügerischen Nachbildung eines künstlichen Bittermandelwassers benützt werden, so wäre die Entdeckung sehr

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0381-9 DFG

leicht, indem das Nitrobenzol die Eigenschaft hat, durch Wasserstoff in statu nascenti zu Anilin oder Kyanol reducirt wird, das sich an der purpurnen Reaktion mit Chlorkalk sogleich entdecken lässt.

$C_{12} H_5 : NO_4 + 6 HO + 6 Zn + 6 SO^3 = 6 (Zn O SO^3) + 4aq + C_{12} H_7 N$; $C_{12} H_7 N = N. \begin{cases} C_{12} H_5 \\ = H \\ = H \end{cases}$ Phenylamin=Anilin.

Das Nitrobenzol hat das specifische Gewicht 1,209 den Erstarrungspunkt von—3° C. und den Siedepunkt von 213° C. In seinen übrigen physikalischen Beziehungen und gewiss auch in seiner therapeutischen Wirkung ist es dem echten Bittermandelöle vollkommen analog, und wäre die Einführung dieses wohlfeilen Mittels in den Arzneischatz neben Amygdalin gewiss weit gerechtfertigter und sinnreicher als der tautologische Pleonasmus eines Bittermandelwassers und seines homöopathischen Schattens, über den sich nichts sagen lässt, als er fülle eine Seite in dem grossen Buche des therapeutischen Trödels. Reines Bittermandelöl wirkt nicht im geringsten giftig auf den thierischen Organismus und erscheint im Harne als Hipursäure oder Glycobenzoesäure wieder. Das Bittermandelöl lässt sich in seiner Begleitung mit Blausäure nicht bloss aus den bitteren Mandeln sondern aus dem Saamen der meisten Drupaceen gewinnen. Die solchergestalt dargestellten Oele sind aber in ihren Zersetzungsprodukten in vieler Beziehung different, so dass es fast den Anschein hat, als gebe es mehrere zwar isomere aber nicht identische Modifikationen dieses Körpers, so wie es sich wirklich in einer Lösung von Cyan-Kalium beim einige minutenlangen Erwärmen auf 70° C. in das polimere Benzoin $C_{28} H_{12} O_4$ umwandelt.

Das offizinelle Bittermandelwasser soll nicht selten von den Löthstellen der metallenen Destillirapparate-her mit Metallen spurenweise verunreinigt sein. In einem solchen Falle musste dasselbe im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der etwaige Rückstand, den ein reines Präparat ohnediess gar nicht liefern dürfte, mit einigen Tropfen von Königswasser abgeraucht und in siedendem Wasser gelöst werden. Diese Lösung ist vorerst im allgemeinen durch Schwefelwasserstoff und Schwefel Amonium auf Metalle und hierauf mit Ammoniak und Ferrocyankalium auf Kupfer und mit Schwefelsäure und chromsauren Kali auf Blei zu prüfen. —

LV.

Aqua Anisi, Aniswasser.

Rp. Zerstossene gemeine Anissamen . . . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . zehn Pfund
Macerire durch 12 Stunden und ziehe ab sechs Pfund.

Allgemeines über die Bereitung der sogenannten destillirten Wässer.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0382-5 DFG

Die frischen oder im Verhinderungsfalle an der Sonne oder in warmer Luft getrockneten oder eingesalzenen organischen Substanzen, vorwaltend aromatischer Pflanzentheile, werden auf das feinste verkleinert zerschnitten oder gehackt, und aus einer Destillirblase entweder mit blossem Wasser oder zur Erhöhung des Siedepunkts und besseren Extraction mit Kochsalz oder Chlorcalciumsoole destillirt. Die Destillation hat entweder im Chlorcalciumbade mit eingesetzten Siebboden der Blase, oder was eigentlich ausnahmslose Regel für derlei Destillationen sein sollte, mit einfachen oder gespannten Dämpfen zu geschehen. Dieser Destillation hat eine mindestens 12stündige Maceration mit dem zur Destillation gewählten Cohibenz (Soole oder Wasser) voranzugehen, damit namentlich die trockenen Substanzen hinlänglich erweicht und aufgeschlossen werden. Wählt man Wasser als cohibirte Flüssigkeit, so braucht man sich vor Brunnenwasser nicht zu scheuen, denn der Vorwurf, der ihm von einer Seite wegen seines Salz- und Kohlensäure-Gehaltes in Beziehung auf die leichte Verderbniss der solchergestalt gewonnenen Wässer gemacht wurde, ist völlig ungerecht, ja ich kann es sogar empfehlen, das Wasser mit einer kleinen Menge doppelt kohlensauren Natron, etwa 10 Grane per Mass zu versetzen, was in den wenigsten Fällen durch die Entstehung anderweitiger Zersetzungsprodukte stört, im andern aber die Maceration und freie Abscheidung des ätherischen Oels kräftig unterstützt. Vor dem beliebten Zusatze von Kalk und Weingeist muss auf das bestimmteste gewarnt werden, weil ersterer fast immer brenzlichen Beigeruch, letzterer aber bei der Verdünnung des Destillats eine hereinbrechende Essigbildung und Verwesung veranlasst. Der Destillirapparat muss stets blank gescheuert werden, namentlich an den kupfernen und bleiernen Löth- und Verbindungsstellen, weil sonst spurenweise metallische Verunreinigungen des Destillates unvermeidlich sind. Die destillirten Wässer besitzen nicht alle gleich in der Vorlage den charakterischen Geruch der Pflanze sondern bedürfen öfters namentlich das Lindenblüthen,- Flieder-, Rosen- und Himbeerwasser einer kurz dauernden atmosphärischen Oxydation, um ihren eigenthümlichen Geruch zu verrathen. Eine nochmalige Rektifikation der destillirten Wässer, unter Zusatz von kleinen Mengen von Alaun und der Vorsicht, höchstens zwei Drittheile überzuziehen, ist in vielen Fällen höchst räthlich, weil nur zu oft bei der ersten Destillation schleimige und extraktive Materien mit übergerissen werden, die eine unaufhaltsame, halb der Gährung, halb der Säurebildung und Verwesung angehörende Verderbniss der Wässer herbeiführen, die durch Verfärbung, Trübung, widrigen Geruch, (selbst Hydrothion,-Entwicklung, wie beim Rosenwasser, schleimiger Bodensatz, saure Reaktion und Zähflüssigkeit sich kundgibt und gewöhnlich von Algen und Pilzbildungen begleitet wird. Solche verdorbene Wässer pflegen mit Magnesia aufgebessert und filtrirt zu werden, wodurch ihre Säure neutralisirt, und die schleimigen übelriechenden Stoffe durch Flächenwirkung entzogen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0383-1 DFG

werden. Diesen Betrug erkennt man leicht durch Verdünsten des fraglichen Wassers im Wasserbade, wo ein salziger Rückstand des entstandenen Magnesiasalzes zurückbliebe, während jenes genuine Wasser rückstandslos verflüchtigen muss. Beim Alkohol scheidet sich aus diesen Wässern ein Stearopten oder Harz, und bei niederer Temperatur aus sehr concent. Wässern etwas Oel ab. Der Standort des Vorrathes an destillirten Wässern muss kühl und luftziehig sein. Die Gefässe sind gut verschlossene Glasflaschen, nur mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. beim Rosenwasser, das nur lose bedeckt aufbewahrt werden darf, weil es im verschlossenen Raume fault, Hydrothion entbindet, und Schleim mit Schimmel absetzt, während es der Luft dargeboten, seinen ursprünglichen Geruch wieder erhält. Die geringe Haltbarkeit der Medikamente dieser Klasse hat zu dem Versuche geführt, sie künstlich durch Lösung der betreffenden ätherischen Oele mit Wasser oder durch Verdünnen der aromatischen Geister (Spiritus aromatici) darzustellen. Erstere Bereitung geschah durch das Verreiben des ätherischen Oels mit Kieselerde oder Porzellanton, oder Magnesia und Wasser und Koliren. Die drei erdigen Substanzen vermittelten nur die Trituration und Mischung des Oels mit dem Wasser und blieben auf dem Seihelappen zurück. Dieser Methode wird der Vorwurf gemacht, dass es im gegenwärtigen Droguenhandel nur äusserst wenige reine ätherische Oele gebe. Dieser Vorwurf ist allerdings nicht ungegründet, er fällt aber nicht schwer in die Wagschale, wenn man bedenkt, dass man den Anforderungen der strengsten Therapie und jeder wissenschaftlichen Indikation mit einzelnen wenigen ätherischen Oelen, die leicht rein zu beschaffen wären, völlig genügt, und dass es anderseits hoch an der Zeit ist, mit den imbecillen Traditionen der galenischen Mumientherapie offen zu brechen und den Augiasstall der Pharmazie von dem tausendfachen hirnlosen stets wiederkehrenden Mist, Kehricht und Trödel zu säubern, besonders wenn die kolossalen Fortschritte der modernen Chemie einen gewaltigen objektiven Schatz von Mitteln bietet, den man ärztlicherseits nicht einmal des Ansehens gewürdigt.

Jedes destillirte Wasser verdankt seine charakteristische Beschaffenheit dem darin gelösten Oele, das an seiner Stelle zur Sprache kommen und in jatrochemischer Hinsicht gewürdigt werden wird.

Desshalb wollen wir ohne viele Randglossen Glied um Glied an dem Leibe dieses jämmerlichen therapeutischen Bandwurms abwickeln und uns bloss das Kalk-, Chlor-, Blei- und destillirte Wasser für eine bindige Besprechung auserwählen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0384-7
DFG

LVI.

Aqua antihysterica foetida, Stinkendes Mutterwasser, Aqua foetida Pragensis.

Rp. Galbanum . . . . . eine Unze
Stinkasand . . . . . anderthalb Unzen
Myrrhe . . . . . sechs Drachmen
Baldrianwurzel . . . . . } zwei Unzen
Zittwerwurzel . . . . . }
Engelwurzel . . . . . eine halbe Unze
Pfeffermünzblätter . . . . . anderthalb Unzen
Quendelkraut . . . . . } je eine Unze
Römische Chamillenblüthen . . . . }
Bibergail . . . . . eine Drachme

Die zerschnittenen, zerstossenen Species gebe man in eine Retorte und übergiesse sie mit

rektifizirtem Weingeist . . . . anderthalb Pfund

Nach 24 stündigem Stehen giesse man die nöthige Menge gemeines Wasser hinzu und destillire . . . . drei Pfund ab.

Es sei trübe, stark riechend, vom aufschwimmenden Oele frei.

Ein ziemlich theurer Gestank, ein Wundertränkchen Galenischer Zeit, das in einem Anflug pharmazeutischer Romantik und Don-Quixoterie aus der Rumpelkammer, in der es seit der Neige des vorigen Jahrhunderts lag, zur Freude einiger medizinischer Nachteulen und zur Verwunderung des übrigen Fachpublikums in den lichten Saal der modernen Therapie herausgeholt wurde.

LVII.

Aqua aromatica spirituosa, Geistiges aromatisches Wasser, Balsamum embryonis.

Rp. Lavendelblüthen . . . . . }
Salbeiblätter . . . . . }
Melissenblätter . . . . . } je vier Unzen
Krausmünzenblätter . . . . . }
Muskatnuss . . . . . }
Gewürz Nelken . . . . . }
Zimmtcassienrinde . . . . . } je zwei Unzen
Muskatblüthe . . . . . }
Ingwerwurzel . . . . . }
Fenchelsamen . . . . . }

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0385-3

Nachdem sie zerschnitten und gestossen übergiesse man sie mit rektifizirtem Weingeist . . . . vier Pfund
gewöhnlichem Wasser . . . . . zwanzig Pfund
Nach 12stündiger Mazeration ziehe man sechszehn . . . . . Pfund ab.

Fundort: in Boudoirs.

Geschichte: ein Elixir der Schwangeren, woraus sich der echt paracelsische Name: Balsamum embryonis seu homunculi erklärt; die Galanterie des modernen Zeitalters, von der auch die Pharmazie nicht unberührt geblieben zu sein scheint, hat an die Stelle der Krausemünze, den romantischen bräutlichen Rosmarin substituirt.

LVIII.
Aqua aurantiorum Florum, Aqua Naphae.

Ein Erzeugniss chemischer Fabriken.
Mit Metallen verunreinigt es ist zurückzuweisen.

Führt im Handel den Namen Eau de fleur d'orange quadruple und wird durch Destillation je eines Pfundes Wassers über je ein Pfund Orangenblüthen im südlichen Frankreich gewonnen. Es enthält fast immer Spuren von Essigsäure und enthielt in früherer Zeit häufig Metall- Verunreinigungen, was seit der Anwendung bleifreier Zinnapparate und der Versendung in Weissblechflaschen fast gänzlich aufgehört hat. Man kennt auch ein Eau triple, Eau double, Eau simple, die aber seltener Gegenstand der Versendung sind; man könnte es ein Glück nennen, dass die neue Pharmakopöe von der früheren Vorschrift: Ueber ein Pfund Blüthen zwei Pfund Wasser abzuziehen, Umgang genommen hat, weil die eingesalzenen Blüthen, nichts taugen und die böse Parzenterne der Isotheren, Isochimenen und Isothermen, dem grössten Theile unseres grossen Vaterlandes Orangenwälder versagt hat; man könnte es, sage ich, ein Glück nennen, wenn sich die ganze Debatte nicht um einen unschuldigen Parfumerie-Artikel drehen würde.

LIX.
Aqua Calcis, Kalkwasser, Aqua calcaria.

Rp. Frisch gebrannten Kalk . . . . . ein Pfund
Man besprenge ihn in einem Thongefässe mit gewöhnlichem Wasser beiläufig . . . . . sechs Unzen
Nachdem er vollständig gelöscht ist, mische man von gewöhnlichem Wasser . . . . . dreissig Pfunde hinzu. . . . . .

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0386-8
DFG

Man bewahre ihn in einem gläsernen Gefässe unter öfterem Schütteln auf.

Vor dem Gebrauche giesse man die klare Lösung von dem Bodensatze ab, und folge sie filtrirt aus.

Eine klare alkalischschmeckende Flüssigkeit.

---

780 Theile kaltes Wasser lösen 1 Theil Kalk, der 1270 Theile kochenden Wassers zur Lösung bedarf; ein gesättigtes Kalkwasser muss sich daher beim Erwärmen trüben. Der frisch gebrannte d. h. der an der Luft noch nicht zu Kalkhydrat zerfallene Aetzkalk (CaO:) wird mit gewöhnlichem Wasser zu Kalkhydrat (CaO.HO) gelöscht und hierauf mit mehr Wasser übergossen. Wollte man chemisch reines Kalkwasser haben, so müsste man die erste Schlemme des Waschwassers entfernen, und zu dem mehrfach mit destillirtem Wasser ausgesüssten Kalkbreie schliesslich den Ueberschuss von destillirtem Wasser zu setzen. Die Pharmakopöe thut in diesem Falle mit allem Rechte hier nicht spröde und gestattet die Anwendung von Brunnenwasser; man muss im bedeckten Trichter, wo möglich über Asbest und sogleich in die zur Aufbewahrung bestimmte Flasche filtriren: Die Atmosphäre muss ihres Kohlensäuregehaltes wegen wo möglich abgeschlossen bleiben, weil sonst eine weisse Trübung von Kreide herausfällt; dampft man Kalkwasser in kohlensäurefreiem Raum am Wasserbade ab, so erhält man kleine Würfel von Kalkhydrat. Das Kalkwasser reagirt stark alkalisch und macht Haut und Schleimhäute schrumpfen, auf schmeckenden Schleimhäuten gesellt sich noch die Empfindung des Herben hinzu. Der Kalk der zur Bereitung verwendet wird, muss desshalb möglichst frei von Dolomit, Eisenocher, Thon, Sand und Mergel sein, weil die genannten Substanzen durch einen Akt der Flächenwirkung dem Kalkwasser das gelöste Kalkhydrat entzögen.

LX.

Aqua carminativa simplex, Einfaches Windwasser.

Rp. Römische Chamillenblüthen . . .	ein halbes Pfund
Orangenschalen	je anderthalb Unzen
Citronenschalen	
Krausmünzenblätter	
Kümmelsamen	
Coriandersamen	
Fenchelsamen	

werden zerschnitten und zerstossen, dann übergossen mit gewöhnlichem Wasser . . . . . acht Pfund man destillire nach 24stündiger Maceration acht Pfunde ab.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0387-4 DFG

LXI.

Aqua carminativa regia, Königliches Windwasser.

Rp. Einfaches Windwasser . . . . . anderthalb Pfund
Aromatischen Spiritus . . . . . ein halbes Pfund
Weissen Zucker . . . . . drei Unzen
Cochenille . . . . . eine halbe Drachme
Man mische, und das nach 24stündiger Digestion erhaltene Filtrat bewahre man auf.

Ein Wind, der über die Golgatha einer längstbegrabenen Zeit, wie ein Pesthauch in die frische Flur unserer nüchternen Gegenwart hineinfährt, zwei Spinnrockentränkchen, an denen nichts zu loben ist, als die heraldische Treue, mit der das königliche Windwasser vor dem einfach bürgerlichen den Purpur der Cochenille voraus hat. —

Die alte traurige Mähr, dass alle ätherischen Oele die peristaltische Bewegung der Gedärme anregen und desshalb zu den kräftigen Antispasticis und Carminativis zählen, plaidirt nicht für die Aufnahme dieser beiden Tränkchen, deren wunderliches Gebräu sie vor jedem nüchternen Auge verurtheilt. —

LXII.

Aqua Carvi, Kümmelwasser.

Wird aus den zerstossenen Kümmelsamen, wie das Aniswasser bereitet.

Bei dieser Gelegenheit ist es lobend hervorzuheben, dass die andern deutschen Pharmakopöen mit todesmuthiger Resignation auf dieses Präparat verzichtet haben.

LXIII.

Aqua Castorei, Bibergailwasser.

Rp. Zerschnittenes europäisches Bibergail . . . . . anderthalb Unzen
Gewöhnliches Wasser . . . . . sieben Pfund
Rektifizirten Weingeist . . . . . ein Pfund
Davon ziehe man ab . . . . . sechs Pfund

Wohl bekomme es; bei dem Artikel: Castoreum sehen wir uns wieder.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0388-0
DFG

LXIV.

Aqua cerasorum nigrorum, Schwarzkirschenwasser.

Rp. Die zerstossenen Kerne der schwarzen Waldkirsche . . . . . zwei Pfunde
Gewöhnliches Wasser . . . . . acht Pfunde
Man macerire durch 24 Stunden, während welcher die Mischung öfter aufgerührt wurde, und ziehe . . . . . vier Pfunde ab

---

Dieses jetzige Wasser ist viermal stärker, als das der vorigen Pharmakopöe. Viele Umstände sprechen dafür, dass es analog dem Bittermandelwasser wirke, entschieden ist es Blausäurehältig, jedoch so gering, dass es kaum drei bis vier Fünftel per mille enthält. Die zur Bereitung dieses Präparates tauglichen Waldkirschen liefern circa 28% trockene Frucht, 3% Steine und kaum 1% Kerne; ob in diesen Amygdalin vertreten sei; ist bis jetzt mit Sicherheit nicht ermittelt.

LXV.

Aqua Chamomillae, Chamillenwasser.

Rp. Die getrockneten Blüthen der gemeinen Chamomille . . . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . zwölf Pfunde
Man ziehe davon . . . . . vier Pfunde ab.

LXVI.

Aqua Chlori, Chlorwasser.

Rp. Chlorina liquida, Aqua oxymuriatica; Liquor Chlori.
Käufliche Chlorwasserstoffsäure . . . drei Unzen
Gewöhnliches Wasser. . . . . } eine Unze
Gepulverter Braunstein . . . . . }
Man gebe sie in einen geräumigen Glaskolben und verbinde denselben mit zwei Woulfischen Flaschen, deren erstere enthält
gewöhnliches Wasser . . . . . eine Unze
die andere
destillirtes Wasser . . . . . zwei Pfunde
Die Destillation geschehe bei gelinder Wärme, bis sich kein Chlorgas mehr entwickelt.
Die Flüssigkeit der ersten Flasche wird weggegossen, die der zweiten wird an einem kühlen und dunklen Orte, in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0389-8 DFG

Es sei eine günlich gelbe Flüssigkeit von erstickendem Geruche, eckelerregendem, schrumpfenden Geschmacke, und zerstöre vegetabilische Farbstoffe.

Bei der vorgeschriebenen Einwirkung der Salzsäure auf Braunstein bildet sich Manganchlorid und Wasser, das Manganchlorid zerfällt aber beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor. $2\,ClH + MO_{n2} = M_n\,Cl + 2HO + Cl$.

Ein Theil chemisch reiner Braunstein würde 5 Theile Salzsäure zur Chlorbereitung benöthigen. Die Verunreinigungen des käuflichen Rohmaterials lassen, um vor dem unveränderten Abdunsten freier Salzsäure sicher zu sein, höchstens 3 Gewichtstheile Salzsäure zu; zweckmässig ist es, den Braunstein in bohnengrosse Stücke zu zerschlagen und mit ihnen das Gasentbindungsgefäss fast völlig zu füllen, dieselben mit heisser Salzsäure vorläufig abzuwaschen, um die Carbonate des käuflichen Braunsteins vorerst zu zerlegen und in den so beschickten Apparat die nöthige Salzsäure portionenweise durch einen Welter'schen Trichter einzugiessen und den Apparat von Zeit zu Zeit seines flüssigen Inhaltes zu entleeren, wodurch man noch den Vortheil erreicht, bei den nachfolgenden Operationen weit reineres Manganchlorür als Nebenprodukt und Ausgangspunkt für die Darstellung mancher nunmehr begehrten Manganverbindungen zu gewinnen. Das in der Waschflasche durch das Durchstreichen von Wasser- oder Kochsalzlösung gewaschene Chlorgas, lässt man in eine Reihe halb mit destillirtem Wasser gefüllter Absorptionsflaschen eintreten, deren Temperatur nicht 12 Grade übersteigen darf. Sobald sich der Luftraum der Flaschen deutlich grünlich zeigt, ist es zur Abkürzung des Sättigungsprocesses räthlich, die Chloreinleitung für einen Augenblick zu unterbrechen und die Flasche derb zu schütteln. Die ganze Operation muss im dunkeln oder doch nur im zerstreuten, reflectirten Tageslicht vorgenommen werden, denn das einmal insolirte Chlor, das man tithonisirt nennt, setzt dann auch im Dunklen seine Wasserzerlegung fort und bildet unter Entwicklung von ozonisirtem Sauerstoff Salzsäure. 100 Raumtheile Wasser von 10^0 C. als der günstigsten Temperatur für die Absorption, nehmen 275 Raumtheile Chlorgas auf, was circa 3 Granen Chlor, für die Unze Chlorwasser entspricht. Beim Einleiten von Chlor ins eiskalte Wasser, bilden sich gelbliche Krystalle von Chlorhydrat. Starkes Chlorwasser besitzt eine blassgelblichgrüne Färbung, einen höchst erstickenden Geruch und widerlich schrumpfenden Geschmack, es bleicht Veilchensyrup und Lakmus leicht und rasch ohne sie zu röthen, wird beim Schütteln mit Quecksilber völlig geruchlos und von neutraler Reaktion, entfärbt kräftig die Indigolösung und gibt mit einer Lösung von Chinin in verdünnter Schwefelsäure gemischt, auf Zusatz von Ammoniak, eine prachtvoll grüne Färbung von Thalleiochin zu erkennen; bleibt nach dem Schütteln mit Quecksilber eine sauer reagirende Flüssigkeit, so war Salzsäure zugegen; mit Ammoniak versetzt, hierauf mit Salpetersäure angesäuert lässt sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0390-3 DFG

das Chlorwasser durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und entweder nach der Titrirmethode oder mit der Wage auf seinen Chlorgehalt wie die Salzsäure untersuchen. Bei der Dispensation des Chlorwassers ist viel von den Aerzten gesündiget worden; dieselbe hat in schwarzen Flaschen ohne Korkstöpsel, und unter Vermeidung aller organischen Körper, und namentlich aller Syrupe und Pigmente zu erfolgen, wenn der Kranke etwas anderes als eine Verdünnung von Salzsäure erhalten soll. Das allem Organischen feindliche, Sarcina-, Pilz- und Algenbildungen zerstörende, desinficirende, unreine Geschwürsflächen reinigende, atonische und schlaffe Schleimhäute erregende und rigescirende Chlorwasser wird daher am besten für sich allein, ohne alle Corrigens, Adjuvans oder Vehikel verschrieben, dispensirt und angewandt werden.

LXVII.

Aqua Cinnamomi simplex, Einfaches Zimmtwasser.

Rp. Zerstossene Zimmtkassienrinde . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . zwölf Pfunde
Man macerire durch 12 Stunden und ziehe . . .
. . . . . sechs Pfunde ab.

Milchig, trübe, sich allmälig klärend und Oel abscheidend; der Cinamyl-Wasserstoff-Antheil des enthaltenen Zimmtöls verwest allmälig zur Zimmtsäure, die saure Reaktion bedingt.

LXVIII.

Aqua Cinnamomi spirituosa, Geistiges Zimmtwasser.

Rp. Zerstossene Zimmtkassienrinde . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . fünf Pfunde
Rektifizirten Weingeist . . . . . ein Pfund
Man macerire durch 12 Stunden und ziehe ab . .
. . . . . drei Pfunde.

Diese Variante ist völlig unbegreiflich, entweder Zimmtwasser oder Zimmttinktur, aber ein Gemische von beiden, und keines recht, und jedes halb, lässt gar keinen vernünftigen Zweck errathen. Fast wäre es dann schon gerathener gewesen, aus der Apotheke in die Liqueurfabrik zu flüchten und dem Beispiele Schwedens zu folgen, das seinem Präparate Cognac und Zucker zusetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0391-8 DFG

LXIX.

Aqua Cochleariae, Löffelkrautwasser.

Rp. Frische Löffelkrautblätter . . . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . acht Pfunde
Man ziehe . . . . . vier Pfunde ab.

Ein sehr würdiges Heilmittel, von dem wir alles begreifen, mit Ausnahme der Indikation und der therapeutischen Wirkung. Ueber die allerdings höchst wirksamen Allyl-Verbindungen der Cruciaten, wird bei einer anderen Gelegenheit die Sprache sein.

LXX.

Aqua destillata simplex, Einfaches destillirtes Wasser.

Rp. Gewöhnliches Wasser . . . . . nach Belieben,
Man destillire nach den Regeln der Kunst (?) aus einer sehr reinen Blase, in der Art, dass das übergehende Zwölftel der Flüssigkeit beseitigt werde, hierauf unterhalte man die Destillation so lange, bis ungefähr $^3/_4$ des ganzen angewandten Wassers in die Vorlage übergegangen sind.

Das gewöhnliche Brunnen- und Quellwasser hat beiläufig $^1/_2$ $^0/_{00}$ fester Bestandtheile, zu denen Kieselerde, Kalk- und Bittererde, Kali, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, kleine Mengen von Phosphorsäure, Spuren von Salpeter, Ammoniak, und in nicht gar seltenen Fällen, Thonerde und Eisenoxyd gehören. Mit $1^0/_{00}$ ist das Wasser noch auf die Dauer geniessbar, erreicht aber sein Kalkgehalt für sich allein nur $^1/_{10}$ $^0/_{00}$, so ist es in der Küche zum Weichkochen der Hülsenfrüchte, in der Brauerei und Rasenbleiche kaum mehr verwendbar; steigt sein Gehalt an organischen Stoffen so hoch, so ist es geradezu ungeniessbar. Das Flusswasser unterscheidet sich durch seine Kalkarmuth von dem gewöhnlichen Brunn- oder Quellwasser. Das Regenwasser enthält Spuren von Chloriden, kohlensaurem und salpetersaurem Ammoniak und kömmt von den meteorischen Gewässern dem destillirten Wasser am nächsten. Im gewöhnlichen Leben unterscheidet man hartes und weiches Wasser; Wässer, welche durch Dolomit und Mergellager niedersaigern oder Gypsgründe durchsickern, lösen, in Folge ihres Kohlensäuregehaltes, nicht unbedeutende Mengen von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk auf, und verwandeln sich dadurch in harte Wässer, welche die Seife gerinnen machen und ihrer Lösung die Eigenschaft des Schäumens nehmen. Man kann sich, wie es bei den Industriellen Englands geschieht, eine titrirte, alkoholische Seifenlösung bereiten, von der man zu einer bestimmten Menge von Wasser, in kleinen Portionen so lange zufügt, bis endlich ein klebriger

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0392-4 DFG

Schaum sich beim Umschütteln behauptet, d. h. bis das ölsaure Natron der Seife allen Kalk des Wassers, als unlösliche Kalkseife gefällt hat. Der volumetrische Verbrauch dieser titrirten Seifenlösung ist ein relatives Maass der Härte des Wassers. Der kohlensaure und schwefelsaure Kalk ist es auch, welcher in den Destillirblasen und Dampfkesseln die gefährliche und unliebsame Bildung von Kessel- oder Pfannensteinen bedingt, der als ein kohärenter Ueberzug der innern Kesselwand von äusserst geringer Wärmeleitungsfähigkeit, leicht ein Durchbrennen oder Platzen des Kessels veranlassen kann.

Unter den unzähligen Mitteln dagegen, Lithophagon, Kesselstein-Verzehrer genannt, sind namentlich Kartoffelbrei, Salmiak, Stärkezucker und Soda zu nennen; die besten Dienste aber, deren man sich auch bei der Destillation reinen Wassers bedienen kann, thut die Metallinc, deren Komposition aus Graphit, Talg und Oel, ich dahin abgeändert habe, dass ich einfach den Graphites elutriatus mit dem 5 fachen Gewichte Palmöl zu einer homogenen schwarzen Salbe verreibe, die auf die Innenwand des Kessels dick aufgerieben wird, und die Ablagerung eines kohärenten Pfannensteins völlig verhindert.

Die Destillation des Wassers hat im Kleinen aus gläsernen, im Grossen auschliesslich aus bleifreien Zinngefässen, ohne innere Kupferbestandtheile zu geschehen. Um reines Wasser zu destilliren, muss das disponible Brunnen-, Regen- oder Flusswasser, mit Potasche bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, destillirt werden, und zwar so, dass man das erste Fünftel entfernt und das letzte Fünftel gar nicht mehr überzieht, und somit nur die mittleren 3 Fünftel in reiner Vorlage auffängt und sogleich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. So bereitet ist das Wasser geschmack-, geruch- und farblos, rückstandslos flüchtig, weder durch Hydrothion noch durch Kleesalz, noch durch Kalkwasser, noch durch Bleiessig, und auch nicht durch Silbersalpeter und Chlorbarium fällbar; nur auf diese Weise kann man es völlig frei von Kohlensäure-, Ammoniak- und Salzsäurespuren erhalten. Ein wichtiger Umstand ist noch, dass das Wasser mit Silbersalpeter und Ammoniak versetzt, am Sonnenlichte oder mit Goldchlorid gekocht, sich nicht bräunlich, violett oder röthlich färbe, was auf die Gegenwart organischer Substanzen deuten würde.

Wässer, welche einen höheren namhaften Gehalt an Mineralstoffen besitzen, werden Mineralwässer, und solche, die eine von der Jahres Temperatur des Ortes und ihren Schwankungen unabhängige Temperatur besitzen, werden Thermen genannt. Man theilt sie vorwaltend in Schwefelwässer, Kohlensäuerlinge, Bitterwässer, alkalinische oder Soolenthermen und Eisen- oder Stahlwässer, und schliesslich in salzarme, warme Thermen (Gastein) ein. Das Studium ihrer Bestandtheile und der Abhängigkeit derselben von geologischen Verhältnissen bildet das interessanteste Kapitel der Geologie; in therapeutischer Beziehung ist das wenige Gute darüber so entstellt durch einen Wust der ekelsten Charlatanerie, dass es das gerathenste ist, über diese

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0393-0 DFG

wunde Achillesferse der modernen Medizin ein mitleidiges Schweigen zu beobachten, um so mehr, als die Balneologie zum Glücke ihren eigenen unabhängigen Arzeneischatz besitzt.

LXXI.

Aqua foeniculi, Fenchelwasser.

Wird aus den zerstossenen Fenchelsamen, wie das Aniswasser bereitet.

(Und ist darüber auch wirklich so viel zu sagen, wie über das Aniswasser).

LXXII.

Aqua fragorum, Erdbeerenwasser.

Rp. Reife Erdbeeren . . . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . acht Pfunde
Man ziehe ab . . . . . vier Pfunde.

Den Manen unseres verblichenen Schürer von Waldheim gewidmet.

LXXIII.

Aqua Juniperi, Wachholderbeerenwasser.

Wird aus den zerstossenen, reifen Wachholderbeeren bereitet, wie Aniswasser.

Siehe Fenchelwasser.

LXXIV.

Aqua Creosoti, Kreosotwasser.

Rp. Kreosot . . . . . zwanzig Grane
Man löse es durch Schütteln auf im destillirten Wasser . . . . . vier Unzen
und folge es filtrirt aus.
Man bereitet es nur zur Zeit des Bedarfes.

Ueber Kreosot und Wachholderöl wird am geeigneten Orte der chemische Commentar folgen.

LXXV.

Aqua lavendulae, Lavendelwasser.

Es wird aus den getrockneten Lavendelblüthen bereitet wie das Chamillenwasser.

Siehe Fenchelwasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0394-6 DFG

LXXVI.

Aqua laurocerasi, Kirschlorbeerwasser.

Rp. Zerschnittene frische Kirschlorbeerblätter . . . . . ein Pfund
gewöhnliches Wasser . . . . . drei Pfunde
Man ziehe . . . . . ein Pfund ab.

Nachdem sich das ausgeschiedene Oel durch Schütteln gelöst hat, bewahre man es in schwarzen oder geschwärzten Gläsern gut verstopft an einem kühlen Orte.

Das etwas trübe Wasser von durchdringendem, bittermandelartigen Geruche und Geschmack, sei von solcher Stärke, dass eine Unze desselben mindestens 3 Gran Cyansilber gibt.

Ueber diesen Artikel ist Bittermandelwasser nachzulesen.

In den Blättern des Kirschlorbeerbaums soll neben Amygdalin noch ein stickstoffhältiger Zuckerpaarling enthalten sein; die ganze Sache ist durchaus noch nicht spruchreif, nur so viel ist gewiss, dass Blausäure und eine Isomerie des Bittermandelöls im Kirschlorbeeröle vorkomme, dass die zur Unterscheidung mit Goldchlorid und Ammoniak aufgestellten Proben nichts taugen und dass sich der grösste therapeutische Rigorist in Ermanglung des schwer zu beschaffenden Kirschlorbeers mit Bittermandeln begnügen könne. Für unsern Verbrauch liefern die Kirschlorbeerpflanzungen des Baron Pasqualati in der Rossau das Materiale, das Apotheker Pach daselbst verarbeitet.

LXXVII.

Aqua Melissae, Melissenwasser.

Ist aus den getrockneten Melissenblättern wie Chamillenwasser zu bereiten.

Nur frisch getrocknetes Kraut ist zur Destillation geeignet und liefert ^{5}—$^{7}/_{10}$ $^{0}/_{00}$ Oel.

LXXVIII.

Aqua Menthae crispae, Krausmünzenwasser.

Ist aus den getrockneten Krausmünzenblättern, wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die frisch getrocknete Pflanze enthält anderthalb bis zwei permille ätherisches Oel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0395-2 DFG

LXXIX.

Aqua menthae piperitae, Pfeffermünzenwasser.

Wird bereitet aus getrockneten Pfeffermünzblättern, wie das Chamillenwasser.

Gleiche Verhältnisse, wie bei der Krausemünze.

LXXX.

Aqua persicae foliorum, Pfirsichblätterwasser.

Rp. frische Pfirsichblätter . . . . . ein Pfund
Gewöhnliches Wasser . . . . . acht Pfunde
Man ziehe ab . . . . . fünf Pfunde

Man bewahre es in gut verschlossenen, geschwärzten Fläschchen an einem kühlen Orte auf.

Die Blätter und das junge Reisig müssen vor der Fruchtbildung eingesammelt und rasch destillirt werden, sie enthalten höchstens ein oft aber auch nur $1/8$ $^0/_{00}$ ätherisches und spurenweise blausäurehältiges Oel. Es ist wahrscheinlich, dass auch hier der Bildung dieser beiden Stoffe eine kleine Menge Amygdalin zu Grunde liege.

LXXXI.

Aqua Petroselini, Petersilyenwasser.

Soll aus dem frischen Petersilienkraute, sammt Wurzel, wie das Löffelkrautwasser bereitet werden.

Da die Samen der Petersiglie ein bis zwei Perzente ätherisches Oel enthalten, also viermal stärker sind als Kraut und Wurzel dieser Pflanze, die höchstens ein halbes Perzent davon enthalten, so ist es unbegreiflich, warum die Pharmakopöe das Kraut vorgezogen hat. Blieb uns einige Male nichts anderes zu denken übrig, als man habe den Boudoirs und Parfumerieläden Tribut und Zoll entrichtet, so sind wir hier nahe daran, an eine Concession zu glauben, die man der Küche gemacht hat, wenigstens ist diese scheussliche, diuretische Pflanze, eine weitschichtige Base des Schierlings, stets und überall in den Fleischtöpfen unseres: „Suppe“ genannten Magenbrühwassers, enthalten, die uns weniger an die Fleischtöpfe Aegyptens, als vielmehr an die ägyptische Finsterniss gemahnen, die noch immer in den hübschen Köpfen unserer unwissenschaftlichen Hausfrauen zu lagern scheint.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0396-8
DFG

LXXXII.

Aqua phagedaenica decolor, Farbloses Schwärwasser, Liquor mercurialis, Liquor hydrargyri bichlorati.

Rp. Aetzendes Quecksilberchlorid . . . sechszehn Grane
Gereinigten Salmiak . . . . . eine Drachme
Destillirtes Wasser . . . . . vier Pfunde
Man löse es und bewahre das Filtrat in einer Glasflasche.

Sublimat und Salmiak gehen eine Doppel-Verbindung zu einem Chlorosalze ein, in welcher der Sublimat die Chlorosäure und der Salmiak die Chloroblase ist, und welche in schönen Krystallen erhalten werden kann: Amonquecksilberchlorid; 10 Theile Sublimat verbinden sich stöchiometrisch mit 4 Theilen Salmiak, da eine solche Verbindung existirt, leicht und chemisch rein in Krystallen erhalten werden kann und die antiphagedänischen Wirkungen nur dem Sublimate zukommen, so ist es unbegreiflich, zu welchem Zwecke der enorme Salmiak-Ueberschuss in der officinellen Formel postulirt sei. —

LXXXIII.

Aqua phagedaenica lutea, Gelbes Schwärwasser.

Rp. Aetzendes Quecksilberchlorid . . eine Drachme
Kalkwasser . . . . . ein Pfund
Man mische es zur Zeit des Bedarfes.

Der in der vorgeschriebenen Menge Kalkwasser gelöste Aetzkalk reicht nicht hin, das Quecksilber des Sublimats als gelbes Oxyd zu fällen, das Wasser besteht somit aus einer grossen Menge unzersetzten Sublimats, der da wirkt, und aus einer kleinen Menge hier indifferenten, gelösten Chlorcalciums und einer ebenso kleinen Menge gefällten, gelben Quecksilberoxydes, das die aufgerüttelte Flüssigkeit gelb färbt und in jener kindischen Jncunabularzeit der Medizin, wo man die Mittel und Krankheiten nach Farben klassifizirte und die Leucophlegmasien mit weissen Wurzeln kurirte, allerdings viel für sich hatte. Wann wird endlich die Zeit kommen, in der man den Muth hat, mit derlei albernen Traditionen der alchymischen Chemiatrie offen und ehrlich zu brechen!?

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0397-4
DFG

LXXXIV.

Aqua plumbica, Bleiwasser, Aqua saturnina; Plumbum aceticum basicum solutum dilutum.

Rp. Destillirtes Wasser . . . . . ein Pfund
Gelöstes, basisches, essigsaures Bleioxyd . . . .
. . . . . zwei Drachmen.
Man bereite es erst zur Zeit des Bedarfes.

Ist in dem Verdünnungswasser, das selbstverständlich ein destillirtes sein muss, Kohlensäure absorbirt, wie das von Seite des Pharmazeuten nicht anders gefordert werden kann, so trübt sich die Lösung des basich essigsauren Bleioxydes, durch Fällung vom kohlensaurem Salze, was kaum zu vermeiden ist, und namentlich jede Anfertigung eines grösseren Vorraths untersagt. Die in der That werthvollen Heilwirkungen dieses tief unterschätzten Präparates werden seinerzeit bei den Bleimitteln zur Sprache kommen.

LXXXV.

Aqua Rosarum, Rosenwasser.

Rp. Eingesalzene Rosenblüthen . . . . . ein Pfund
gewöhnliches Wasser . . . . . acht Pfunde
Man destillire ab . . . . . drei Pfunde.

Die Blätter der Rosa centifolia sind bei uns wohl die besten; jede zu rasche Steigerung der Temperatur und jede Verbrennung muss strenge vermieden werden. — Das Rosenwasser darf nur in lose bedeckten Flaschen aufbewahrt werden, damit es nicht im verschlossenen Raume unter Hydrothionentwicklung faule; es ist im höchsten Grade der Verderbniss unterworfen, und da es ausser seinem Dufte keine einzige vernünftige Heilindikation realisirt, so wäre es in jeder Beziehung vernünftiger, eine Lösung von Rosenöl in Wasser darzustellen, und die Gewinnung aller Rosenpräparate den Hatchich schmauchenden nachdenklichen Kollegen von Schiras zu überlassen.

LXXXVI.

Aqua Rutae, Rautenwasser.

Wird aus dem getrockneten Rautenkraut, wie das Chamillenwasser bereitet.

Es enthält spurenweise Rautenöl, das nach den neuesten Untersuchungen Caprinaldehyd uud Caprinalkohol enthält und beim Behan-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0398-0
DFG

deln mit frisch ausgeglühtem Platinmoor zu der Caprinsäure der Ziegenbutter oxydirt wird. Diese findet sich auch in dem alt- und sauergewordenen Wasser.

LXXXVII.
Aqua Rubi adaei, Himbeerwasser.

Wird aus frischen Himbeeren bereitet, wie das Erdbeerenwasser.

Es ist eines der zersetzlichsten, namentlich der Essigsäurebildung unterworfenes Wasser, und hätte ohne Gewissenbisse aus dem dickleibigen Inventarium medizinischer Kurmittel (Courmittel?) ausgelassen werden können.

LXXXVIII.
Aqua Salviae, Salbeiwasser.

Wird aus getrockneten Salbeiblättern wie das Chamillenwasser bereitet.

Synonym: (Salbaderei-Wasser).

LXXXIX.
Aqua Sambuci, Hollunderwasser.

Ist aus den getrockneten Hollunderblüthen, wie das Chamillenwasser zu bereiten.

Die Hollunderblüthen enthalten eine Kampherart, die betäubend riecht, sich in Alkalien mit gelber Farbe löst, und durch Säuren daraus abgeschieden wird; durch Untersuchungen, die ich fortzusetzen nicht in der Lage war, ist es mir wahrscheinlich geworden, dass in den Hollunderblüthen eine Oenyl-Verbindung, ja vielleicht sogar Oenyl-Rhodanür, Schwefelcyanoenyl, eine Isomerie des Senföls $C_8 H_5 S_2 N$. enthalten sei. Jedenfalls gehört die Hollunderblüthe zu den heilkräftigen Substanzen; nur ist das Blüthenwasser, das überdiess rasch schleimig verdirbt, gewiss die unzweckmässigste Anwendungsformel des Mittels.

XC.
Aqua tiliae, Lindenblüthenwasser.

Wird bereitet aus getrockneten Lindenblüthen, wie Chamillenwasser.

Die Blüthen aller Linden, am meisten die der tilia macrophylla,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0399-8 DFG

enthalten ein halbes bis ein per mille ätherisches Oel, das bei der Destillation der frisch getrockneten Blüthen ins Destillat übergeht, und einer unendlich raschen Zersetzung unterworfen ist.

XCI.

Aqua Valerianae, Baldrianwasser.

Wird bereitet aus der getrockneten Wurzel des Baldrian, wie das Chamillenwasser.

Das Destillat der Wurzel der Donnernessel, oder des Baldrians, enthält neben einem eigenthümlichen ätherischen Oele Valaldehyd und Baldriansäure; reagirt daher immer sauer und enthält, gealtert, wenn der Verschluss kein vorzüglicher war, nichts mehr als Baldriansäure, über die am geeigneten Orte die jatrochemischen Notizen folgen werden.

XCII.

Aqua vegetomineralis Goulardi, Goulardisches Wasser. Aqua Goulardi.

Rp. Gelöstes, basisch essigsaures Bleioxyd . . . . . zwei Drachmen
Gewöhnliches Wasser . . . . . ein Pfund
Rektifizirten Weingeist . . . . . eine Unze
Man bereite es zur Zeit des Bedarfes.

Durch das Quellwasser werden Sulphate und Carbonate des Bleies und durch den Alkohol Subacetate, also im ganzen eine weisse voluminöse Masse gefällt. Dem Commentator kann es nicht zugemuthet werden, die kausale Nothwendigkeit dieses Mittels zu beweisen, die schwerlich den Decretirenden klar war, wenn sie nicht einfach in einer historischen Ci-devant-Pietät gegen den seligen Herrn Goulardus besteht.

XCIII.

Aqua vulneraria acida Thedenii, Theden's saures Wundwasser, Aqua Thedenii.

Rp. Gemeinen Essig . . . . . drei Pfunde
Rektifizirten Weingeist . . . anderthalb Pfunde
Verdünnte Schwefelsäure . . ein halbes Pfund
Abgeschäumter Honig . . . . . ein Pfund
Die filtrirte Mischung hebe man auf.

Synonym: (aqua taedii).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0400-4
DFG

XCIV.

Aqua vulneraria spirituosa, Geistiges Wundwasser, Aqua vulneraria cum Alcohole.

Rp. Lavendelblüthen . . . . . .
Hyssopkraut . . . . . .
Wohlgemuthkraut . . . . . .
Rautenkraut . . . . . .
Quendelkraut . . . . . } je eine Unze
Melissenblätter . . . . . .
Krausmünzblätter . . . . . .
Rosmarinblätter . . . . . .
Salbeiblätter . . . . . .

Die zerschnittenen Ingredienzen übergiesse man mit

Rektifizirtem Weingeist . . . . . zehn Unzen
Gewöhnlichem Wasser . . . . . zwölf Pfunde

Nach 12stündiger Maceration ziehe man . . . .
. . . . . .zehn Pfunde ab.

Ein wahrhaftiges geistiges Wund-Wasser; möchte ein baldiger Vernarbungsprocess sein endlicher Erfolg sein!

XCV.

Argentum foliatum, Blattsilber.

Das in die feinsten Blättchen geschlagene Silber. Es darf nicht mit andern Metallen verunreinigt sein.

Dieses Präparat ist durch die Molekularverhältnisse ziemlich vor Verunreinigungen geschützt, es ist nur sehr reines, vorzüglich Wismuth- und kupferfreies Silber, in dem Grade malleabel und duktil, wie es die Anfertigung von Blattsilber verlangt. Eine Prüfung des Präparates ist leicht auszuführen, indem man ein Paar Blättchen mit Salpetersäure löst, abraucht, mit Wasser verdünnt, noch heiss durch Salzsäure das Silber ausfällt und filtrirt. Das Filtrat darf weder durch Schwefelsäure weiss (Blei), noch durch Ferrocyankalium röthlich (Kupfer), noch durch Schwefelwasserstoff zchwärzlich gefällt werden, was bei Ausschluss von Kupfer und Blei auf Wismuth hinwiese.

Dieses Präparat das offenbar nur zur Versilberung von Pillen, Trochisken und Pastillen dienen kann, hat durchaus keinen therapeutischen Werth und kaum ein Recht auf einen Platz im Arzeneischatze.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0401-0 DFG

XCVI.

Argentum nitricum crystallisatum, Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd, Nitras Argenti.

Rp. Reines Silber . . . . . nach Belieben.

Man löse es bei gelinder Wärme in verdünnter reiner Salpetersäure so viel als nöthig ist.

Die farblose filtrirte Lösung dampfe man ein und setze sie zur Krystallbildung an einen kühlen Ort.

Die Mutterlauge dampfe man wiederholt ein, so lange sich noch Krystalle bilden.

Die Krystalle wasche man mit wenig destillirtem Wasser und bewahre sie gut getrocknet im Glase auf.

Die tafelförmigen, geruchlosen, neutral reagirenden Krystalle, metallisch bitter schmeckend, an der Luft unveränderlich, bei gelinder Wärme schmelzend, in der Hitze sich zersetzend, die organischen Substanzen schwarz färbend und sie zerstörend, werden im Wasser und Weingeist leicht gelöst.

Sie sollen von jedem fremden Metall-Oxyde frei sein.

Was die Menge der zur Oxydation und Lösung des Silbers erforderlichen, reinen, verdünnten, offizinellen Salpetersäure betrifft, so muss sie etwas grösser sein, als sie die stöchiometrische Berechnung angibt, einerseits, weil mit der Stickoxydentwicklung immer auch etwas Salpeter- und Untersalpetersäure mit fortgerissen wird, andererseits, weil die Krystallisation nur bei einem gewissen Ueberschusse von Säure in der Mutterlauge günstig erfolgt; 100 Theile Silber würden 337,5 Theile der officinellen verdünnten Salpetersäure verlangen, in der Praxis reicht man mit 380—400 Theilen einer Säure von specifischem Gewichte 1,14 vollständig aus, die Lösung selbst geschieht in einem mit engröhrigem Trichter bedeckten Standkolben, der gegen das Ende der Operation gelinde angewärmt wird. Eine Filtration wie sie die Pharmakopoe vorschreibt, und die besser durch Asbest als durch Papier zu geschehen hätte, ist bei der völligen Reinheit des angewandten Materials kaum nöthig und, als Verlust bedingend, wohl eher zu unterlassen. Die klare Lösung wird sofort abgedampft und an einen mässig kühlen Ort Behufs der Krystallisation gestellt, die gebildeten Krystalle werden aus der Flüssigkeit gesoggt, mittelst eines Glasspatels in den Bauch eines engröhrigen Trichters gefüllt, und die saure Mutterlauge völlig abtropfen gelassen. Hierauf wäscht man rasch die Krystalle mit einer kleinen Menge destillirten Wassers ab und stellt den mit einer Glasplatte bedeckten Trichter, zum vollständigen Abtropfen und Trocknen der Krystalle an einen mässig warmen Ort. Die Mutterlauge kann noch weiter konzentrirt oder auf Höllenstein verarbeitet werden. Ganz säurefrei erhält

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0402-5 DFG

man das Silbersalz auf diese Weise nicht, und da andererseits bei der Anwendung völlig reiner Materialien die Krystallisation als ein Reinigungsmittel keinen Werth besitzt, und die Substanz auch nicht in Krystallen dispensirt wird, so wäre es gerathener, die solchergestalt erhaltenen gesoggten Krystalle vorsichtig bis zum Schmelzen zu erhitzen, wobei jeder Ueberschuss von Salpetersäure entweicht, sich aber häufig etwas Silberoxyd abscheidet, die geschmolzene Masse in Wasser zu lösen, über Asbest zu filtriren und hierauf die Lösung vollständig zur Trockne zu verdunsten, in welchem Falle man völlig neutrales, salpetersaures-Silberoxyd erhielte. Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in 6seitigen Tafeln ohne Krystallwasser, löst sich in 1 Theile kalten Wassers, und 4 Theilen kochenden Alkohols zu einer neutral reagirenden, farblosen Lösung, welche durch Salzsäure und alle löslichen Chloride in weissen käsigen, in Ammoniak leicht, in Salpetersäure unlöslichen Flocken, durch chromsaure Salze bräunlich roth, durch fixe Alkalien braunschwarz, durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch arseniksaure Salze citronengelb, durch dreibasisch phosphorsaure-Salze eigelb, durch arsensaure Salze zimmtbraun gefällt wird, und beim Vermischen mit Ammoniak klar bleiben, aber beim Kochen der amoniakalischen Flüssigkeit auf den Zusatz einiger Tropfen von Aldehyd oder Rautenöl, einen Metallspiegel von reduzirtem Silber an den Wänden des Kochröhrchens abscheiden muss. Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt sich durchaus nicht am Lichte, es ist daher nicht nöthig, es für sich in schwarzen Gläsern aufzubewahren oder zu dispensiren. Die meisten organischen Substanzen, die Kohlenhydrate, Gerbstoffe, Aldehyde, ätherischen Oele und Eiweisskörper, so wie die allermeisten Pigmente und Extractivstoffe, ja selbst der gewöhnliche Staub, vor dem es daher sehr geschützt werden muss, veranlassen eine rasche, vom Lichte zwar beschleunigte aber auch im Dunklen unaufhaltsam fortschreitende Schwärzung und Reduktion des Silbersalzes. Ebenso wird auch das Silber durch alle positiveren Metalle, durch Arsenwasserstoff, Tellur und Phosphor aus seinen Lösungen regulinisch gefällt. Auf thierischen Geweben erzeugt der Silbersalpeter weisse, trockene Schorfe, die sowohl Silberoxyd- als Salpetersäure-Verbindungen der Eiweisskörper und ihrer Abkömmlinge darstellen, ausser den Bereich vitaler Vorgänge getreten sind, trocken abfallen und eine in einem aktiven Entzündungswalle eingeschlossene blühende Granulation voll kräftigen Heiltriebs zurücklassen. Die topische Wirkung des Silbersalpeters von der leisesten Reizung bis zur Gewebe zerstörenden Aetzung, lässt sich je nach der Concentration der Lösung mit Leichtigkeit experimentell studiren. Breitet man die Schwimmhaut eines lebenden und fixirt gehaltenen Frosches so auf dem Objektglase eines guten Mikroskopes aus, dass die Circulationsprozesse in den Capillarreisern zur Anschauung kommen, und nähert man an zwei Stellen der Membran eine glühende Kohle in gleichem Grade, so dass eben der Beginn der Verbrennung des ersten Grades droht und auf den Reiz ein Ausschlag der organischen Reaktion sichtbar wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0403-1 DFG

der sich bekanntermassen durch Verlangsammung des Blutstroms, Blutkörperchenhäufung, Stase, rückläufige Oscillationen und schliesslich durch beginnende Exsudation (Röthe und Volumszunahme der Umgebung) kund gibt; betupft man ferner die eine der beiden Stellen mit einer sehr verdünnten Lösung von Silbersalpeter, mittelst eines feinen Haarpinsels, während man die andere sich selbst überlässt, so würde es in letzterer zur dauernden Unterbrechung des Capillarstromes, zur passiven Hyperaemie, Exsudation und Schwellung, also zur wahren Entzündung und ihren Ausgängen kommen, während bei der ersteren, nach einigen pendelartigen Schwankungen, der rechtläufige Strom sich einstellt, der Blutkörperchen-Thrombus flott wird, die kaum begonnene Schwellung abschwillt, und somit die kaum gesetzte Entzündung im streng wissenschaftlichen Sinne coupirt erscheint. Diese ganzen experimentell sichtbaren Vorgänge scheinen sich aus einer primären Contraction der im Entzündungsbeginne atonisch erweiterten Capillaren, veranlasst durch den molekular-chemischen Einfluss des Silbersalpeters, nach rein physikalischen Gesetzen folgerichtig abzuwickeln. In dieser die Capillaren kontrahirenden Wirkung des Silbersalpeters, mag sie nun, was nicht zu entscheiden ist, einen molekular- mechanischen oder chemischen Grund haben, liegt das kausale Princip der erfolgreichen Anwendung des Silbersalpeters bei Catarrhen, Blennorrhöen, flachen torpiden Geschwüren im weitesten Sinne des Wortes. Diese therapeutische Funktion ist aber durchaus keine specifische Eigenschaft der Silbersalze, sondern vielen Schwermetallsalzen, namentlich den Vitriolen, Nitraten, Acetaten und Chloriden des Bleies, Kupfers, Zinks, Cadmiums und Zinns, und im schwächern Grade, des Eisens und der Thonerde gemein, in jedem einzelnen Falle aber durch gewisse Eigenthümlichkeiten der anderen Komponente, nähmlich der ätzenden Wirkung, die vielleicht nur im Grade verschieden ist, modifizirt und individualisirt; wir haben sie daher einfürallemale entwickelt und werden uns daher, um Wiederholungen zu vermeiden, in späteren Fällen einfach auf diesen Artikel zurückbeziehen.

Die Aetzung durch Silbersalpeter steht der durch Kalihydrat schroff entgegen. Der Silbersalpeter verschorft bei unmittelbarer Berührung das Gewebe rasch und vollständig, er greift aber nicht in die Tiefe und schmelzt nicht die Gewebe, wie das Kalihydrat, sondern erzeugt trockene Schorfe, die sich am Lichte durch einen Reduktionsvorgang schwärzen, und wie ein luft- und wasserdichter Firniss den unter ihnen befindlichen Heerd der plastischen Entzündung und Granulation bedecken und überbrücken. Auf diesem Momente beruht seine unschätzbare therapeutische Anwendung bei oberflächlichen aber breiten, und daher durch die grosse Arealsausdehnung der exsudirenden Fläche, die Kräfte consumirenden und das Leben bedrohenden Verbrennungen niederen Grades und sonstigen mehr arealen Exsudationen, wie bei vielen vesikulären und pustulösen Eruptionen der Hautkrankheiten.

Was die allgemeine Wirkung der Silbersalze betrifft, so wissen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0404-7 DFG

wir darüber so gut wie nichts. Man muss nicht glauben, dass jede sogenannte interne Applikation des Mittels, eine allgemeine oder Blutwirkung der Arznei bedinge, bleiben die Ingredienzien einer medikamentösen Uterusdouche, die Injectionen in die Blase, die Gargarismen, wahrhafte und echte äusserliche Topica, deren Wirkung auf das Blutleben direkt und primär entweder Null oder doch unbeabsichtigt ist, so muss auch die innere Gabe verdünnter Silberlösungen bei Magenkatarrhen, Sarcina und Blutungen an der intestinalen Schleimhautfläche als eine rein topische Applikation aufgefasst werden, da es chemisch und physikalisch für den Heilvorgang gleichgültig ist, ob die zu behandelnde Schleimhautfläche im Auge oder im Mastdarme liege. Durch seine Fähigkeit, das Blut zu koaguliren, die Gefässe zu contrahiren und trockene Schorfe zu bilden, wird sich daher der Silbersalpeter zu einem vortrefflichen Haemostaticum eignen, wenn es sich um gefahrdrohende Capillarhaemorrhagien erreichbarer Schleimhäute des Intestinal- und Urogenitalsystems handelt. In dem Augenblicke aber, als die Schleimhautparzelle diesem topischen Mittel unerreichbar wird, hat es auch seine blutstillende Kraft völlig verloren, wie wir es deutlich an den Nierenblutungen sehen. Mischt sich die innerliche Gabe eines Silbersalzes mit den inquilinen Säften des Thierkörpers, so wird sie zuerst durch die allgegenwärtigen Chloride dieser Säfte, dem unumgehbaren chemischen Gesetze zu Folge, möglichst rasch in Chlorsilber verwandelt; erst ein Ueberschuss der Silberdosis über die disponiblen Chloride, wird seine topische, reizende und ätzende Wirkung entfalten, die endlich mit der Bildung von Silberoxyd-Protcinaten schliesst. Ist nun durch anderweitige Umstände das indifferente Chlorsilber mit einem Ueberschuss von Kochsalz und Natron-Albuminat in längerer Digestion begriffen, so können sich lösliche Chlorosalze und Doppel-Albuminate des Silbers und der Alkalien in kleiner Menge bilden, welche schliesslich zur Resorption und durch den nicht weiter gehemmten Weg der Endosmose ins Blut und in die Säfte gelangen. Die Menge, in welcher sich diese Verbindungen lösen, ist zu gering, um eine acute Blutvergiftung hervorzurufen, und die gewöhnlich vorkommenden Vergiftungen von Silbersalzen sind rein topischer Natur gewesen. Welche Merkmale aber die sicher existirende chronische Vergiftung des Blutes durch eine kleine circulirende Silber-Verbindung biete, ist bisher mit Ausnahme eines einzigen Symptomes des Teint-Broncé, der Argyrose, durchaus nicht zu ermitteln gewesen. Der Teint-Broncé lässt sich künstlich in Zeit weniger Monate hervorrufen, wie ich mich an Meerschweinchen überzeugte, die ich mit einer Flüssigkeit längere Zeit zwangsweise tränkte, welche erhalten war durch Digestion von Natron-Albuminat des Hühnereies mit den kleinen tetraedrischen Kryställchen des eigens zu diesem Zwecke dargestellten Delioux'schen Salzes, des Silberammonchlorids $Ag\ Cl.\ NH_4\ Cl$. Die in die allgemeine Säftemasse überführte Silberverbindung wird in den äusseren, dem Lichte zugekehrten Körpertheilen, durch einen photographischen Prozess all-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0405-3 DFG

mälig unter dunkler Färbung reduzirt, oder was mir wahrscheinlicher dünkt, durch die dauernde Deplacirung in die schwefelhältigen Gewebe des Keratins (Haut, Haare, Nägel) zu unlöslichem, bräunlichen Schwefelsilber verwandelt, das nur äusserst schwer durch die kräftigsten, den organischen Stoffumsatz anregenden, diätetischen und therapeutischen Mittel, Diuretica, Diaphoretica, vor allen durch Jodammonium, benzöesaures Ammoniak, und kalische Bäder flott gemacht und verdrängt werden dürfte. Die Kur selbst gelang mir an keinem meiner broncirten Meerschweinchen, aus dem einfachen Grunde, weil sie mir in der kürzesten Zeit verendeten, ich vermag nicht anzugeben, ob in Folge der stattgehabten Metall-Intoxication oder aus anderweitigen Ursachen. Jedenfalls sind die Bedingungen der Resorption der Silbersalze: Gegenwart eines Ueberschusses von Chloralkalien und Alkali-Albuminaten, derartige, dass sie bei der gewöhnlichen meist in nüchternem Magen erfolgenden internen Applikation des Silbersalzes, bei auf knappe Kost gesetzten Kranken nicht immer eintreten müssen, wesshalb das entstandene unlösliche Chlorsilber vor seiner erfolgenden Lösung durch eine beschleunigte peristaltische Bewegung in die unteren Strecken des Intestinaltractes gelangen, dort zu unlöslichen Schwefelsilber werden, als solches den Organismus verlassen, aber auch schwerlich epileptische Zufälle heilen kann, woraus es sich auch erklären wird, dass der Teint-Broncè zu den relativ selteneren Symptomen der nicht so ganz ungewöhnlichen Silbertherapie gehöre.

XCVII.

Argentum nitricum fusum, Geschmolzenes, salpetersaures Silberoxyd. Lapis infernalis.

Rp. Reines Silber . . . . . nach Belieben.

Man löse es bei gelinder Wärme auf in so viel verdünnter reiner Salpetersäure als nöthig ist.

Die Lösung verdampfe man bei gelinder Wärme in einem Porzellan-Gefässe bis zum trocknen Rückstande; hierauf verstärke man nach und nach das Feuer, bis er oelartig fliesst und giese die geschmolzene Masse in einen früher gereinigten und erwärmten eisernen Model, damit sie beim Erkalten die Stängelchenform annehme.

Die in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahrenden Stängelchen seien weiss oder aschgrau, von central- strahlig-krystallinischem Bruche, und denselben charakteristischen Eigenschaften wie das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd.

Da namentlich ein grösserer Kupfergehalt im Höllenstein, durch die Zerfliesslichkeit des salpetersauren Kupferoxydes und dadurch

bedingte Unbegränzbarkeit der Aetzung in chirurgischer Beziehung, sehr störend wäre, und die beliebte Reinigung des Silbers von Kupfer, die sich auf die grössere Zersetzbarkeit des Kupfersalzes in der Schmelzhitze gründet, desshalb nicht stichhältig ist, weil das zurückbleibende Kupferoxyd beim Wiederauflösen im Wasser dem Silbersalze die Salpetersäure entreisst; — ist es als ein Fortschritt zu begrüssen, die Bereitung des Höllensteins von der neuen Pharmakopoe an die Verwendung reinen Silbers geknüpft zu sehen, nur hätte man sich bei der bezüglichen Controlle vor einem Extreme der Rigorosität zu hüten denn spurenweise Beimengungen der Metalle benachtheiligen nicht im Mindesten die chirurgische Verwendbarkeit des Präparats. Die Lösung des Silbers in Salpetersäure muss vollständig zur Trockne abgeraucht werden, weil sonst bei dem nachfolgenden, Schmelzen durch Verspritzen ein Verlust der Masse unvermeidlich ist. Die Hitze darf nicht ganz die dunkle Rothgluth erreichen, um das Entweichen von Sauerstoff und die Verunreinigung des Höllensteins mit salpetrigsaurem Silberoxyde zu verhüten. Auch wird das Schmelzen, zur Vermeidung alles Verpuffung erzeugenden Hineinfallens von Kohlentheilchen, am besten über der leicht regulirbaren Doppeltluftzugslampe und in derselben Schale vorgenommen werden, in welcher die Lösung erfolgte, und aus der der Guss zu geschehen hat. Die eiserne Form, in welche der Guss erfolgt, muss auf das blankste geputzt, polirt und vorgewärmt sein, um kompakte, nicht zu brüchige und leicht ablösbare Stängelchen zu erhalten; ein Beölen oder Einpudern der Form mit Magnesia ist unstatthaft, weil sich sonst die Stange oberflächlich schwärzt und reduzirt. Lässt man sehr allmählig die stark vorgewärmte Form nach dem Gusse erkalten, so erhält man sehr weissen, reinen, strahligbrechenden und doch nicht brüchigen Höllenstein, der nicht nur den chemischen sondern auch chirurgischen Anforderungen entspricht, und dessen Stängelchen in einem weithalsigen Pulverglase in longitudinaler Stellung, in weisse Glasperlen, Asbest-Gewölle oder gestossenes Glas eingesenkt, aufbewahrt werden.

Zu den Verunreinigungen des Höllsensteins gehören: Kupfer, Blei, Wismuth (von Seite des verwendeten Silbers, wenn es auf trocknem,) und Eisen und Zink (wenn es auf nassem Wege dargestellt wurde;) Schwefelsäure und Chlor, (von Seite der Salpetersäure), salpetrigsaures Silberoxyd (von zu starker Schmelze), Salpeter, salpetersaures Bleioxyd, Kupferoxyd und Braunstein, als absichtliche Verfälschungen und Zusätze, um dem absonderlichen, unbegründetem Gelüste einiger Chirurgen nach schwarzem Höllenstein zu genügen. Völlig guter Höllenstein muss sich in einem Theile kochenden Wassers vollständig lösen, bleibt dabei ein salziger Rückstand, der die Duflos'sche Probe gibt, aber beim Uebergiessen mit etwas Schwefelsäure braunrothe Dämpfe entwickelt, so war das schwer lösliche salpetrigsaure Silberoxyd zugegen. Bleibt ein braunschwarzer Rückstand, der sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung löst, so war Braunstein; löst er sich grün

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0407-4 DFG

ohne Chlorentwicklung, so war Kupfer zugegen, das durch Amoniak-Ueberschuss tief blau wird. Eine Probe der wässrigen Lösung des Höllensteins wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, entsteht eine weisse Trübung oder Fällung, so war Blei zugegen. Eine zweite Probe wird nach dem Verdünnen mit salpetersaurem Baryt zusammengebracht, entsteht eine weisse Trübung oder Fällung, so war Schwefelsäure zugegen; noch gerathener ist es, den Höllenstein mit 4 Theilen starken Alkohols zu erwärmen, bleibt dabei ein weisser Rückstand, der sich im Wasser löst, so war schwefelsaures Silberoxyd, löst er sich im Wasser nicht, wohl aber im Ammoniak, so war Chlorsilber zugegen. — Aus der übrigen wässrigen Lösung des Höllensteins wird durch verdünnte, chemisch reine Salzsäure alles Silber als Chlorsilber gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat muss erstens rückstandslos verdunsten, zweitens weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefällt werden. Tritt der zweite Punkt nicht, wohl aber der erste ein und bleibt ein krystallinischer Rückstand, der die Duflos'sche Probe gibt, so war Salpeter zugegen, bei dem der zeitweilige Betrug sich auf zehn und mehr Prozente belaufen soll. Die differentielle Bestimmung der metallischen Verunreinigung ist aus den analitischen Tabellen des ersten Heftes klar.

Die trocknende, fäulnisswidrige, mumifizirende Fähigkeit aller Silbersalze wird in der neuern Zeit mit gutem Erfolge zur Conservirung thierischer Stoffe und zur Einbalsamirung verwendet. Kleine Mengen von Silbersalzen, die sich aber nie über unwägbare Spuren erheben, sind im Meerwasser und in manchen Steinsalzsorten aufgefunden worden.

XCVIII.

Argentum purum, Reines Silber.

Rp. Silber . . . . . nach Belieben.

Man löse es in so viel reiner verdünnter Salpetersäure als nöthig ist.

Verdünne es mit
gewöhnlichem Wasser . . in genügender Menge.

Hierauf tröpfle man
käufliche Chlorwasserstoff-Säure
zu, so lange, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, welchen man mit destillirtem warmen Wasser vollends aussüsse.

Den ausgewaschenen Niederschlag übergiesse man mit so viel destillirtem Wasser,
welches in geringer Menge mit
Chlorwasserstoff-Säure
gemischt ist, als nöthig ist, um den Niederschlag zu bedecken; dann tauche man reines Eisenblech hinein, und

lasse es stehen, so lange bis die weisse Fällung in eine aschgraue sich verwandelt.

Hierauf wird das Eisenblech entfernt, das ausgeschiedene Silber zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit destillirtem Wasser ausgesüsst.

Das so erhaltene Silber trockne man.

Es ist ein aschgraues Pulver.

Es sei frei von fremden Metallen.

Bei bleihältigem Silber, dem häufigsten Falle, ist starkes Verdünnen der erhaltenen salpetersauren Lösung nöthig, um die Fällung des schwerlöslichen Chlorbleies zu verhüten. Die Fällung durch Salzsäure hat in der Wärme zu geschehen, um das sich abscheidende Chlorsilber in derben, käsigen Klumpen geballt zu erhalten, in welcher Form es sich auf dem Wege der Dekanthation mit leichter Mühe auswaschen lässt; von diesem Auswaschen, das mit grösster Pünktlichkeit bis zur gänzlichen Erschöpfung fortgesetzt werden muss, hängt, so wie von der rostfreien Blankheit des Eisenblechs, die Reinheit des in circa 12 Stunden reduzirten Silbers ab. Ueberzieht man eine Platin- oder Silberschale an der Aussenfläche mit Wachs, bis auf eine zwei Zoll im Durchmesser haltende, leerbleibende Fläche am Boden, stellt die Platinschale mit dem Chlorsilber gefüllt auf ein Zinkstück, das in einer grösseren und tieferen Porzellanschale liegt, und füllt nun den ganzen Apparat bis an den Rand der äusseren Schale mit schwach von Schwefelsäure gesäuertem Wasser, so dass auch die innere Platinschale mit dem Chlorsilber völlig darin untertaucht, so hat man einen improvisirten galvanischen Trog, welcher in kürzester Zeit und grösster Reinheit die elektrolytische Reduktion des Silbers veranlasst. In der Münze zu Paris ist noch ein anderes Reduktionsverfahren üblich, das darin besteht, dass man das ausgeschiedene und gewaschene Chlorsilber in Kalilauge anhaltend kocht, der man Milchzucker zusetzt. Das solchergestalt reduzirte Silber muss aber anhaltend gewaschen werden. In analytischer Beziehung sind noch zwei Umstände hervorzuheben: 1. dass alle Silberfällungen mit Ausnahme des Jodsilbers in Ammoniak löslich sind, selbst das allerdings schwer lösliche Bromsilber nicht ausgenommen, 2. dass bei Gegenwart von salpetersaurem Quecksilberoxyd nicht alles Silber durch Salzsäure gefällt werden kann, weil dieses Salz ein Lösungsmittel des Chlorsilbers abgibt; ein Zusatz von essigsaurem Natron macht aber die Fällung des Silbers durch Salzsäure zu einer vollständigen.

XCIX.

Arsenicum album, Weisser Arsenik, Acidum arsenicosum. Oxydum arsenici album.

Das in den Hütten erzeugte weisse Arsenik stellt dichte, schwere, weisse, durchsichtige oder opake, (un-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0409-8 DFG

durchsichtige), geruchlose, im Wasser schwer lösliche Massen vor, die in der Hitze einen weissen Rauch entwickeln und auf glühenden Kohlen Knoblauchgeruch verbreiten.

Dieses verderblichste Gift muss mit besonderer Sorgfalt vor allen andern bewahrt werden, und zwar unter dem Verschlusse des Apothekers an einem von den übrigen Arzneien ganz entfernten Orte.

Die arsenige Säure $A_s O_3$ erscheint als Nebenprodukt der Blauwerke, welche arsenhältige Kobalterze auf Schmalte verarbeiten. Beim Rösten des Misspickels, arsenhältigen Kobaltkieses entweicht die arsenige Säure als sogenannter Giftrauch und wird in eigenen Kammern verdichtet, wo sie sich als sogenanntes Giftmehl ansetzt und allmälig kompaktere Kuchen bildet, die einer Sublimation aus eisernen Gefässen unterworfen werden, wobei alle fixeren Verunreinigungen zurückbleiben und das Sublimat fast chemisch rein auftritt. Die arsenige Säure des Handels bildet derbe, muschlig brechende, schwere, harte Massen, die entweder glasartig und durchscheinend oder völlig opak, milchweiss, porzellan- oder emailartig aussehen und öfters theilweise von gelben Schichten durchsetzt sind. Gewöhnlich existirt eine porzellanartige weisse Rinne und ein innerer glasheller durchsichtiger Kern. Die arsenige Säure verlässt nämlich den Helm der Sublimirgefässe immer als eine glashelle Masse, in diesem Falle ist sie amorph, löst sich in 10 Theilen heissen und 50 Theilen kalten Wassers, schmeckt widerlich- metallisch, süsslich- schrumpfend, aber im Ganzen ungemein schwach, und reagirt auf Lakmus sauer. Pulvert man sie in diesem Zustande, so geht sie aus diesem amorphen Glaszustande unter geringer, aber messbarer Temperatur-Erhöhung in den krystallisirten Zustand über, in welchem sie 30 Theile kalten und 140 Theile heissen Wassers zur Lösung fordert. Diese Krystallisation erfolgt auch allmälig beim längeren Liegen an der Luft und ist die Ursache des porzellanartigen, trüben, äussern Spiegels; gerade wie aus dem amorphen, durchsichtigen Glase durch die Entglasung das krystallinische Reaumur'sche Porzellain entsteht. Die arsenige Säure löst sich in Mineralsäuren und Alkalien leicht; aus salzsaurer Lösung kann sie in oktaëdrischen Krystallen erhalten werden, aber auch aus der ammonialkalischen Lösung setzen sich ammoniakfreie Oktaëder von arseniger Säure ab. Mit Kali und Natron lässt sich die arsenige Säure zu schweren Krystallen vereinigen, die sich leicht im Wasser lösen und äusserst giftig wirken, zur innerlichen Anwendung dieses heftigen Giftes die passendste Form abgäben, und unter dem Namen Solutio arsenicalis von Fowler u. a. bekannt sind. Die arsenige Säure löst sich auch etwas in Weingeist, in Oelen und Fetten, und bildet mit vielen organischen Säuren eigene, salzartige Verbindungen, in denen sie die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0410-0 DFG

Rolle von Basen spielt, wie z. B. in dem arsenikalischen Weinstein, ein Doppelsalz von weinsaurer arseniger Säure und weinsaurem Kali, das erhalten wird, indem man reinen Weinstein mit feinstgepulverter arseniger Säure mit dem 50fachen Gewichte destillirten Wassers kocht und heiss filtrirt. Ein Analogon des Brechweinsteins und gleichfalls eine sehr praktische Applikation dieses Giftes. Kocht man arsenige Säure mit Salpetersäure bis die Entwicklung braunrother Dämpfe vorüber ist, so entsteht Arsensäure, eine fixere viel weniger giftige Oxydationsstufe des Arsens, deren Salze noch vielemal löslicher sind. Die Arseniite oder arsenigsauren Salze fallen durch salpetersaures Silberoxyd gelb in neutraler Lösung; die Arseniate oder arsensauren Salze hingegen fallen zimmtbraun durch Silbersalz. Die Arsensäure wird durch schweflige Säure zur arsenigen Säure reduzirt und dann mit Leichtigkeit an der gelben Fällung erkannt, welche Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung hervorruft, und die sich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit auflöst, (zum Unterschiede von den übrigen gelbfallenden Metallen Zinn und Cadmium). Destillirt man arsenige Säure mit Schwefelsäure und Kochsalz, bei Ausschluss von Wasser, so geht, während Glaubersalz zurückbleibt, Chlorarsen über, das eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit ausscheidet, die bei Berührung mit Wasser in arsenige Säure und Salzsäure zerfällt, was in gewissen Fällen anstatt der Salpeterschmelze oder der Zerstörung mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure, als Vorarbeit für den Marsh'schen Apparat benützt werden kann. Der Marsh'sche Apparat, das genaueste, empfindlichste und beweiskräftigste aller Prüfungsmittel auf Arsen, ist bereits unter dem Kapitel „Schwefelsäure" erschöpfend abgehandelt worden.

Auf trockenem Wege gelingt eine Reduktion des Arsens aus seinen Verbindungen dadurch leicht, dass man die zu prüfende Substanz nach dem Trocknen mit Cyankalium oder glasiger Borsäure und Kohlensplittern, in dem an einer Stelle ausgezogenen, sogenannten Arsenikreduktionsröhrchen erhitzt, wobei sich regulinisches Arsen verflüchtigt und an den kältern Theilen der Röhre als metallglänzender Spiegel ansetzt, der an zwei Momenten leicht erkannt wird, einmal daran, dass er sich in unterchlorigsaurem Kali leicht und schnell löst, und ferner daran, dass er auf glühende Kohlen gestreut den charakteristischen Knoblauchgeruch verbreitet. Dieser Knoblauchgeruch kommt weder der Arsensäure, noch dem reduzirten Arsenregulus zu, tritt aber sowol bei der Reduktion der arsenigen Säure zu Arsen, als auch umgekehrt bei der Oxydation des Arsens zur arsenigen Säure auf und muss daher einem intermediären Oxyde entsprechen. Glüht man ein Gemenge von trockenem essigsaurem Kali und arseniger Säure, so entsteht ein höchst widerlicher Gestank, welcher einem Körper der Alcargen-Alcarsin und Kakodyl-Reihe (Acetyl Arsenwasserstoffe) angehört, wozu auch die Cadet'sche Flüssigkeit zählt die an der Luft sich entzündet.

Quantitativ wird die arsenige Säure bestimmt auf dreierlei Weise,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0411-5 DFG

1. nach dem Einleiten von schwefliger Säure, um ja alle Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln, wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mehrere Stunden stehen gelassen. Die gesammelte Fällung wird zur besseren Reinigung in kohlensaurem Ammoniak gelöst, und aus der filtrirten und nachgewaschenen Fällung durch Essigsäure oder sehr verdünnte Salzsäure wieder gefällt, auf einem tarirten Filter gesammelt, mit siedendem Wasser erschöpfend gewaschen, im Chlorkalciumbade getrocknet und gewogen.

100 Theile Schwefelarsen entsprechen 80 Theilen arseniger Säure und 93 Theilen Arsensäure.

2. Die salzsaure Lösung der arsenigen Säure wird durch Aufkochen mit Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit einer Bittersalzlösung versetzt, wobei eine weisse krystallinische, der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia isomorphe und homologe Fällung von arsensaurer Ammon-Magnesia entsteht, die beim Glühen 12 % Gewicht verliert und sich in das Pyroarseniat der Magnesia verwandelt ($A_s\ O_5\ M_g\ O$), deren je 100 Theile 73,53 Theilen Arsensäure und somit 63 Theilen arseniger Säure entsprechen. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die arsensaure Ammon-Magnesia im grossen Salmiak-Ueberschusse nichts weniger als unlöslich, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung stark leidet. Man kann desshalb die mit Ammoniak übersättigte Lösung der Arsensäure mit Essigsäure acesciren und durch basisch essigsaures Bleioxyd fällen; die Fällung wird rasch ausgewaschen und nach gelindem Glühen gewogen. Ihr Gewicht entspricht 43 ½ % arseniger Säure.

3. Die salzsaure Lösung der arsenigen Säure (durch Aufkochen von der behufs einer Reduktion etwa vorhandenen Arsensäure eingeleiteten schwefligen Säure befreit), wird mit einer Lösung von Chlorgoldnatrium (Murias auri natronatus) erwärmt und mehrere Stunden in Ruhe gelassen, es bildet sich Arsensäure, während regulinisches Gold sich ausscheidet: ($3\ A_s\ O_3 + 2\ A_u\ Cl_3 + 6\ HO = 3\ A_s\ O_5 + 6\ Cl\ H + 2\ A_u$). Dieses ausgeschiedene Gold wird gewaschen, geglüht und gewogen. Je ein Theil Gold entspricht 1,511 Theilen arseniger Säure. Man kann also mit hinreichender Genauigkeit auf je 2 Theile Gold 3 Theile arsenige Säure in Rechnung bringen. Eine Reihe strafgerichtlicher Fälle hat mich gelehrt, dass der gewöhnliche gelbe Hüttenrauch wie er aus den Arsenik-Hütten als Thierheil-, oder verbotenes Geheimmittel in die Hände des Volkes gelangt, trotz seiner auffallend gelben bis oranggelben Färbung, aus sehr wechselnden Mengen von Arsensulfür $A_s\ S_3$ und arseniger Säure $A_s\ O_3$ bestehe. 5% arsenige Säure sind fast stets in ihm enthalten; ich aber untersuchte nicht selten noch zitronengelbe Sorten, die über 80% arseniger Säure enthielten, nur diesem letzteren Umstande verdankt dieser Körper, der in 10 Fällen von Vergiftungen durchschnittlich 8mal das corpus delicti ausmacht, seine ungeheure Gefährlichkeit. Was die Wirkungen der arsenigen Säure auf den Organismus betrifft, so ist sie ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0412-1 DFG

tödtendes Gift für Pflanzen und Thiere. Ohne eine genaue sachliche Darlegung ihrer Wirkungsweise nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft geben zu können, ist doch so viel gewiss, dass die arsenige Säure un- oder schwerlösliche Verbindungen mit allen eiweissartigen Körpern oder Proteinaten eingeht, und sie dadurch ihrer Fähigkeit eines raschen Umsatzes und ihrer Gährungserregenden Kraft verlustig macht. Wir sehen diess an der Eigenschaft der arsenigen Säure, die Fäulniss thierischer Substanzen hintanzuhalten und zu vereiteln, an ihrer antiseptischen, mumificirenden Wirkung, an ihrem Vermögen, die Gährung und alle homologen Prozesse zu unterdrücken. Da nun das thierische Leben gewiss nichts anderes ist, als eine mannigfaltige Combination chemischer Umsetzungen, Spaltungen und Gährungen, welchem Prozesse vorwaltend die Eiweisskörper, als die labilsten und complizirtesten chemischen Atome dienen, — und da die arsenige Säure eben diese Körper in anorganische, starre Verbindungen überführt und sie an ihrer vitalen Rolle hindert, so dürfte die ungeheure Gefährlichkeit und Tödtlichkeit dieses Giftes ganz allgemein betrachtet keine Unbegreifllichkeit mehr sein. Ganz falsch ist aber die Ansicht, welche das Arsenik ausschliesslich als corosives topisches Gift auffasst, und die Gastroentritis mit ihren Folgen und Ausgängen als Hauptsymptom in den Vordergrund stellt, denn die Erusionen, Schleimhautzerstörungen und Heerde reaktiver Entzündung, die man zeitweilig bei Arsenik-Vergiftungen im Intestinaltracte findet, gebühren immer nur dem localen Contacte eines verschluckten grösseren Giftstückes, das im freien Zustande als arsenige Säure genommen war, stehen in keinem ursächlichen Zusammenhange und Verhältnisse mit der Höhe der Erkrankung und fehlen häufig gänzlich, namentlich dann, wenn neutrale, verdünnte Lösungen der arsenigsauren Alkalisalze gereicht wurden, in welchem Falle, obwol von keinerlei Anfressung der Gewebe die Rede sein kann, die Giftigkeit am überraschendsten und der Tod am schnellsten auftritt.

Man ist auch anatomischer Seits darüber einig geworden, dass der Leichenbefund eine Arsenik-Vergiftung weder für sich allein beweisen, noch auch in Abrede stellen dürfe. Das resorbirte Gift gelangt sehr rasch in alle Gewebe, ich habe es wiederholt im Hirne, in der Milz und den Nieren vergifteter Kaninchen schon am zweiten Tage der Vergiftung nachzuweisen vermocht; am zweiten und dritten Tage erscheint es gewöhnlich im Harne, in welchem es sich, wenn der Tod die Scene nicht jetzt oder schon früher schliesst, unter nephropathischen Symptomen eine geraume Zeit hindurch behauptet. Die Nachweisung im Blute der Kaninchen, das sorgfältig für sich allein gesammelt wurde, glückte mir in den allermeisten Fällen, wenn auch die Krankheit, oder so zu sagen der Todeskampf nur wenige Stunden gedauert hatte. Im Gehirne konnte ich bei schnell erfolgtem Tode nur ein einziges Mal zweifellose Spuren von Arsenik im streng geprüften Marsh'schen Apparate entdecken; ich wage daher nicht zu entscheiden, ob das Ar-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0413-7 DFG

senik im chemischen Sinne des Wortes ein Blutgift oder ein Nervengift sei, d. h. mit andern Worten, ob das Arsenik vom Blute aus, durch seine chemische oder molekulare Einwirkung auf dessen Stoffe, namentlich die Blutzellen, das Leben aufhebe, oder ob es zur Tödtung eines Contactes des Arseniks mit der Nervensubstanz bedürfe. Ich habe mich aber überzeugt, dass Blutkörperchen des thierischen Arterienblutes, wenn man sie mit äusserst verdünnten Lösungen arseniger Säure zusammenbringt, den physiologischen Lufthunger verlieren, d. h. ihr Hämatin verliert die Fähigkeit, den Sauerstoff molekulär zu binden und sich bei diesem Vorgange wieder zu röthen, nachdem es früher dunkel an Farbe geworden ist.

Bei Gegenwart der kleinsten Menge arseniger Säure missglücken alle jene Versuche, die mit einer Suspension von Blutkörperchen allein beim öfteren Schütteln mit Sauerstoffgas gelingen, nämlich die Oxydationen von Zucker, Fett, Alkohol u. s. w.: Nachahmungen der Verathmungen und Verbrennungen im lebenden Blute. Diese Wirkungen hat das Arsenik mit den narkotischen Alkaloiden gemein, und es wäre somit sehr gut möglich, dass das Arsenik von der Blutzelle aus, die Grundfeste des Lebens erschüttert und untergräbt, ohne noch mit dem Centralmarke in eine stoffliche Berührung gekommen zu sein.

Die Arsen-Verbindungen sind um so giftiger, je löslicher sie sind, die Arsensäure $A_s O_5$ ausgenommen, die nicht viel giftiger wirkt, als glasige Phosphorsäure, wenn sie nicht unter gewissen Umständen im Körper zur arsenigen Säure reduzirt wird. Die alkalischen Lösungen der arsenigen Säure wirken giftiger als die sauren. Das beste Gegengift der arsenigen Säure, das übrigens nur gegen die im Magen und Darmtrakt befindliche Menge des Giftes agiren, keineswegs aber dem deläteren Eindringling ins Blut nacheilen kann, und eben desshalb nur bei kurzer Zwischenfrist und da nicht immer völlig rettet, ist das Eisenoxydhydrat, das zu unlöslichem arsenigsauren Eisenoxyde wird, und das Gift zum grössten Theile, aber nicht gänzlich, wie ich durch Experimente bewiesen habe, der Resorption entrückt und durch den After entführt. Am besten wird ein Gemenge von essigsaurem Eisenoxyde und gebrannter Magnesia wirken, wodurch einerseits das Eisenoxydhydrat so gut wie der Ueberschuss von Magnesia in der aufgeschlossensten Form ihre molekulären und chemischen Wirkungen entbinden können, während andererseits die dabei entstehende essigsaure Magnesia das Gift durch den Stuhlgang entfernt. Es ist klar und selbstverständlich, dass nach gleich erfolgter Vergiftung, aber auch nur dann, von den allgemein antidotischen Brechmitteln Günstiges zu erwarten ist. Laues Wasser, wenn es ohne viel trinken zu müssen, wirkt, künstliche, mechanische Reizung des Schlundes, und sollte diess wirklich nichts fruchten, Zinkvitriol und Ipecacuanha, kommen zur Anwendung. Brechweinstein ist nicht zu empfehlen, einmal, weil er ein homologes Metallgift zuführt, und andererseits, weil er, ohne dem Kranken specifische

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0414-3
DFG

Hilfe zu bringen, die Genesung verzögert, und im Falle des Todes, die Ausmittlung des Giftes erschwert.

Die passendste Form für die endermatische, äussere Anwendung des Arsens ist das Chlorarsen. Diese Verbindung ist ein kräftiges Aetzmittel, das ähnlich dem Chlorzink und Chlorantimon, mit trockenen mumifizirenden Schorfen, ohne Gefahr von grösseren Blutungen, ätzt und zugleich die über die abgestorbenen Gebilde hereinbrechende Fäulniss- und Verjauchungs-Prozesse kräftig bewältigt. Eine Resorption des Arsens bei unversehrter Haut epidermis ist nicht leicht zu befürchten, wohl aber ist diese garantirt, bei von der Haut entblössten Stellen. Aus diesem Umstande ist auch die breitere Anwendung dieses sonst ganz wirksamen Aetzmittels mit allem Rechte contra indicirt, umsomehr, als einige verwandte Metallchloride ganz ähnlich und weit gefahrloser wirken. Ueber eine der vielen therapeutischen Sünden, über das traditionelle kosmische Pulver und seine Unzweckmässigkeit, wird am passenden Orte die Rede sein.

C.

Asa foetida, Stinkasand. Gummi resina Asae foetidae.

Der durch die Sonnenwärme eingetrocknete Milchsaft, der aus dem ausgeschnittenen Wurzelkörper von Ferula asa foetida, Linn., einer im südlichen Persien wachsenden Umbellifere, gewonnen wird.

Er stellt verschieden grosse, halb durscheinende, gelblichweisse, weisslichе und violette Körner, oder zusammengebackene Klumpen von starkem Knoblauchgeruche, eigenthümlichem, schwach bitterem und etwas scharfen Geschmacke dar.

In der Kälte lässt er sich zu einem gelblichen Pulver zerreiben, in der Wärme ist er zähe, etwas klebend, zwischen den Fingern (geknetet), erweicht er. Mit Brunnenwasser gibt er eine milchige Flüssigkeit, und löst sich in Weingeist bis zu mehr als der Hälfte.

Das im Winter bereitete und von eingemengten Verunreinigungen durch ein dazu bestimtes Haarsieb gereinigte Pulver soll in Papierdüten an einem trockenen nicht allzu warmen Orte aufbewahrt werden.

Die mannshohe Pflanze, zu den Umbelliferen (Doldengewächsen) gehörig, wächst unter dem Namen Ferula oder Narthex Asa foetida, in den Ebenen Turkistans, in der persischen Provinz Korassan, in Beludschistan und Kandahar bis in das Thal Astore, an den Ufern des Indus, und in Kashmir. Sie hat eine beiläufig fusslange Wurzel, deren Oberkörper einen fast dreizölligen Durchmesser besitzt, und dessen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0415-8 DFG

vasa laticis von einem eigenthümlich lauchartig riechenden, scharf bitterlich schmeckenden, opaken, weissen Milchsafte strotzen. Der eingetrocknete Stinkasand des Handels gehört zu den Schleimharzen, und besteht aus einem Harze, circa 50 bis 65%, aus 5—35% gewöhnlicher Pflanzenasche, 3 bis 4% ätherischen Oeles und dem Rest an Prozenten aus Gummi. Sehr starker Weingeist zieht 50—60% des käuflichen Asand's aus; wird diese Asandtinktur destillirt, so geht ein ätherisches Oel über, während das Harz im Rückstande bleibt und in gelblichen, geruchlosen Flocken durch Wasser gefällt wird, die an der Luft sich röthen, sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen, und durch Wasser wieder roth gefällt werden. Destillirt man das Harz für sich aus einer Retorte, so tritt eine ziemlich heftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, es bleibt ein brauner Rückstand und es destilliren aromatische Oele über, die grün, blau, violett und roth gefärbt sind. Das ätherische Oel der asa foetida ist ein Gemenge von Ferulylsulfür und Ferulylsulfid $C_{12} H_{11} S$ und $C_{12} H_{11} S_2$. Dieses Gemenge ist hellgelb, von widerlich lauchartigem Geruche, in Weingeist und Aether leicht, aber auch im Wasser ziemlich löslich, es siedet bei 140° und zersetzt sich dabei unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung. Chromsäure und concentrirte Salpetersäure zersetzen es unter Entzündung zu Essigsäure, Propionsäure und einer harzigen Masse; Salzsäure schwärzt das Oel, ebenso Chlor unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. Destillirt man das Oel nach längerer Digestion mit Bleioxydhydrat oder nach der Sättigung mit schwefligsaurem Gase, so geht ein rosmarinartig riechendes Oel über, das sich als Merkaptan des Capronyls $C_{12} H_{11} S.HS$ betrachten lässt. Dasselbe Oel erhält man, wenn man das rohe Asandöl über erhitzten Natronkalk destillirt. Das Oel liefert auch mit Platinchlorid und Sublimat krystallisirte Fällungen und Doppelverbindungen.

Es gibt drei Sorten des käuflichen Stinkasand's, *in lacrimis*, in massis und den sandigen Stinkasand.

Die ersteren hinterlassen 5%, die mittleren 10—15% und die letzten schlechtesten Sorten selbst bis 35% Asche, zu der ausser Alkalisalzen und alkalischen Erden, im letztern Falle auch noch Sand und Gyps zu zählen sind. Ein guter Asand zeigt zahlreiche, mandelförmige, weiche Stückchen, die in eine röthlich braune Grundlage eingesprengt sind, er lässt sich mit Wasser zu einer Emulsion verreiben, nur bei strenger Winterkälte leicht pulvern, ist im schwachen Weingeist und Essig beinahe ganz löslich, leicht entzündlich, und verbrennt unter Entwicklung des specifischen Lauchgeruchs, mit russender Flamme zu einer lockern, leicht einäscherbaren Kohle. Verfälschung mit Gummi, erkennt man durch die Verkohlung ohne Flamme, und die mit Harzen, an der grösseren Sprödigkeit und dem die Verbrennung begleitenden Pechgeruche.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0416-4 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0417-0
DFG

Tabelle der unorganischen Säuren.

I. Man hat eine wässerige Lösung.

Zu der neutralen Flüssigkeit setzt man Chlorbaryum; erfolgt ein Niederschlag, so ist eine Säure der 1sten Gruppe zugegen. Erfolgt kein Niederschlag, so setzt man salpetersaures Silberoxyd zu. Ein erfolgender Niederschlag beweist die Gegenwart der Säuren der 2ten Gruppe. Ist auch hier kein Niederschlag entstanden, so prüft man nacheinander auf NO_5, ClO_5.

II. Man hat eine saure Lösung.

In derselben kann eine oxalsaure oder phosphorsaure alkalische Erde zugegen sein. Man setzt desshalb essigsaures Ammoniak zu, und verfährt hierauf wie oben.

1ste Gruppe.

Wird bedingungsweise durch Chlorbaryum gefällt.

I. Abtheilung. Durch HS in saurer Lösung zerlegbar.

a. Arsenige und **Arsen-Säure**. Siehe Tabelle der Oxyde.

b. Chromsäure CrO_3. Roth oder gelb gefärbt.

Schwefelwasserstoff. Weisser Niederschlag von Schwefel. Flüssigkeit wird grün. Siehe Oxyde.

Salpetersaures Silberoxyd. Purpurrother Niederschlag. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht, grüne Lösung.

II. Abtheilung. Barytsalz unlöslich in HCl.

a. Schwefelsäure SO_3.

Chlorbaryum. Weisser in Säuren unlöslicher Niederschlag. Dieser auf Kohle vor dem Löthrohre mit Soda geglüht Schwefelleber.

III. Abtheilung. Barytsalze ohne Zersetzung löslich in HCl.

a. Phosphorsäure PO_5.

Gypssolution. Weisser in Essigsäure löslicher Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia und Ammoniak. Weisser Niederschlag, unlöslich in NH_4 Cl.

Salpetersaures Silberoxyd. Gelber Niederschlag.

Essigsaures Kali und Eisenchlorid. Zu den in HCl gelösten phosphorsauren alkalischen Erden, weisslich brauner, durch Schwefel-Ammonium zerlegbarer Niederschlag.

b. Borsäure BO_3.

Chlorbaryum. Weisser, in Ammoniaksalzen löslicher Niederschlag.

Weingeistflamme. Durch freie BO_3 grün.

c. Oxalsäure $C_2O_3 + HO$.

Gypssolution. Weisser in Essigsäure und NH_4 Cl unlöslicher Niederschlag, löslich in HCl.

Glühhitze. In $CO_2 + CO + HO$ zerlegt.

Mit Goldchlorid gekocht, scheidet sich metallisches Gold aus.

d. Flusssäure HFl.

Schwefelsäure. Im Platintiegel erwärmt, Aetzen des Glases.

IV. Abtheilung. Barytsalze mit Zersetzung löslich in HCl.

a. Kohlensäure CO_2.

Salzsäure. Geruchloses Aufbrausen. Das entweichende Glas trübt Kalkwasser.

Kalkwasser. Weisser Niederschlag, löslich mit Aufbrausen in HCl.

b. Kieselsäure SiO_2.

Salzsäure. Gelatinöser Niederschlag; Abdampfen, sandig werdend.

Löthrohr. Mit Soda zur klaren Perle schmelzend.

Alle Säuren der Gruppe sind zugegen.

Man entfernt durch HCl und HS sowohl die erste als vierte Abtheilung, erkennt sodann die SO_3 durch Barytsalz. Oxalsäure und Phosphorsäure erkennt man durch Gypssolution und schwefels. Magnes. ammon. Borsäure und Flusssäure in der trockenen Substanz durch Weingeistflamme und Aetzen des Glases.

2te Gruppe.

Wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

a. Salzsäure HCl.

Salpetersaures Silberoxyd. Weisser leicht in NH_3 löslicher Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilber-Oxydul. Weisser, in NO_5 unlöslicher Niederschlag.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure mit trockner Substanz gelinde erwärmt, braunrothes Gas.

b. Bromwasserstoffsäure HBr.

Salpetersaures Silberoxyd. Gelblich weiss, etwas schwer löslich in Ammoniak.

Chlorwasser färbt durch freiwerdendes Br die Lösung gelbroth. Schütteln mit Äther färbt diesen.

Untersalpetersäure macht Brom nicht frei.

c. Jodwasserstoffsäure HJ.

Salpetersaures Silberoxyd. Gelblich weisser Niederschlag, unlöslich in Ammoniak.

Stärkekleister und Untersalpetersäure. Blauer Niederschlag.

Untersalpetersäure und Chloroform, violette Tropfen.

d. Cyanwasserstoff HCy.

Salpetersaures Silberoxyd. Gelblich weisser Niederschlag, löslich in Ammoniak. Beim Glühen bleibt metallisches Silber.

Salzsäure und Kochen. Geruch nach H Cy.

Kali, Eisenchlorürchlorid und Salzsäure, eines nach dem andern zugegeben, blauer Niederschlag.

e. Schwefelwasserstoff HS.

Salpetersaures Silberoxyd. Schwarzer Niederschlag.

Salzsäure. Geruch und Färbung des Bleipapieres.

Alle Säuren der Gruppe sind zugegen.

Man entfernt HS durch ein Metallsalz. HJ erkennt man an der Färbung durch Stärke; HCy durch die blaue Eisenverbindung. Durch Behandeln der Chlormetalle mit Ammoniak, und ferner durch Glühen derselben trennt man J und Cy. — Br erkennt man an der Färbung des Äthers; — Cl an der Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. —

3te Gruppe.

Weder durch Baryt- noch Silbersalze fällbar.

a. Salpetersäure NO_5.

Indigolösung wird beim Kochen entfärbt.

Kupferfeile und Schwefelsäure. Rothe Dämpfe.

Cyankalium. Durch Glühen schwache Verpuffung.

b. Chlorsäure ClO_5.

Indigolösung. Beim Kochen entfärbt.

Salzsäure und Erwärmen. Geruch nach Chlor.

Cyankalium und Glühen. Heftige Verpuffung.

Glühen für sich. Sauerstoffentwicklung. Im Rückstand ein Chlormetall.

Anhang.

a. Unterchlorige Säure ClO.

Durch essigsaures Bleioxyd gelbe Fällung, die durch Salpetersäure braunes Bleihyperoxyd bildet. (Indig alcalisch bleichend).

b. Jodsäure JO_5.

Mit Schwefelwasserstoff und Stärke, blaues Jodamylum.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0418-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0419-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0420-5
DFG

	lbar.	
	rch KO fällbar.	
Mit KO er entwei ein stechend der Lackmu	nicht fällbar	Durch NH_3 fällbar
alkoholische krys Rück	Durch SO_3 CaO Gypslösung fällbar Chlorid in absolutem Alcohol	**Talcium.** **Mg.** **Magnesium.** Talkerde. Bittererde. 1. Durch NH_3 fällbar, aber im Überschusse des Fällungsmittels und in Salmiak löslich. 2. Durch KO fällbar aber im Ueberschuss unlöslich. Unterschied von CaO und Al_2O_3.
bloss meta Plat	unlöslich. / löslich.	
NH **Ammon** Mit Quecksilb (weisse) F Quecksilber - NH liefernd, kali erhitzt de monia	**Ba.** **a r i u m.** efelsaure Salze fäl- nach Ansäuerung O_3 absolut unlös- Schwerspath BaO. he Barytsalze fär- ie Flamme gelb- während CaOsalze lbröthlich färben. lfluss - Säure fällt , jedoch SrO nicht.	**Sr.** **Strontium.** 1. Schwefelsaure Salze fällen auch Strontian als Cölchtin SO_3 SrO. 2. Alcoholische Lösung von Chlor-Strontium brennt mit reiner Purpurflamme.
NH_4 2	Ba 855.29 68. 5	Sr 545,93 43, 7
		Mg 158,14 12, 7

Tabelle zur Auffindung der Basen.

Durch SH und NH_4S nicht fällbar.

Durch KO nicht fällbar.

Mit KO erwärmt, entweicht ein stechender Dampf, der Lackmus bläut.

Mit KO Ueberschuss erwärmt, entweicht kein stechender Dampf, der Lakmus bläut.

Durch alkoholische Lösung von $Pt\,Cl_2$ (Platinchlorid) krystallinisch gelb fällbar:

Rückstand nach dem Glühen:

bloss metallisches Platin

NH_4 Ammonium.

Mit Quecksilberoxydnitrat (weisse) Fällung von Quecksilber - Amid Hg_2 NH liefernd, mit Ätzkali erhitzt destillirt Ammoniak.

Platin und alkalischer oder salziger Rückstand

K. Kalium. Potassium.

Weinsäure, Accid. tartricum in alcoholischer Lösung fällt Weinstein 2 Ta + KO.

Reines Kali färbt die Flamme violett.

Durch Kieselflusssäure fällbar.

Durch alkoholisches $Pt\,Cl_2$ nicht fällbar.

Na. Natrium. Sodium.

Negative Characteristik; durch $Sb\,O_5$ KO fällbar.

Färbt die Alcoholflammen brandgelb.

Li. Lithium.

Das Carbonat sehr schwer löslich, Chlorlithium in alcoholischer Lösung brennt carmoisinroth.

NH_4 225,25 18, 2	K 488,86 39, 2
Na 289,73 23, 2	Li 81,66 6, 5

Durch KO fällbar.

Durch NH_3 nicht fällbar

Durch Gypslösung nicht fällbar.

Calcium.

1. Schwefelsaurer Alcohol fällt Gyps.
2. CO_2 NH_3 fällt Kreide.
3. Geglüht stark alcalische Reaction aber geringe Löslichkeit in HO.
4. Oxalsaures Ammoniak fällt oxalsauren Kalk in der grössten Verdünnung, in Cl H löslich.

Durch SO_3 CaO Gypslösung fällbar

Als Chlorid in absolutem Alcohol

unlöslich.

Ba. Barium.

1. Schwefelsaure Salze fällen nach Ansäuerung mit NO_5 absolut unlöslichen Schwerspath SO_3 BaO.
2. Lösliche Barytsalze färben die Flamme gelblich, während CaOsalze sie gelbröthlich färben.
3. Kieselfluss - Säure fällt Baryt, jedoch SrO nicht.

löslich.

Sr. Strontium.

1. Schwefelsaure Salze fällen auch Strontian als Cölchtin SO_3 SrO.
2. Alcoholische Lösung von Chlor-Strontium brennt mit reiner Purpurflamme.

Ca 250.00 20. 0	Ba 855.29 68. 5
Sr 545,93 43, 7	

Durch NH_3 fällbar

Talcium. Mg. Magnesium.

Talkerde. Bittererde.

1. Durch NH_3 fällbar, aber im Überschusse des Fällungsmittels und in Salmiak löslich.
2. Durch KO fällbar aber im Ueberschuss unlöslich. Unterschied von CaO und Al_2O_3.

Mg 158,14
12, 7

Kletzinsky's Commentar (z. neuen österr. Pharmakopoe).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0422-7
DFG

Durch SH oder SNH₄ fällbar.

Durch SH aus alkalischer Lösung oder durch NH_4S fällbar.

als Oxyde MO.		als Sulfurete MS				
		Niederschlag: gefärbt.				
		1. fleischfarb.	2. schwarz.			3. weiss
Al. Aluminium. Erdengruppe. Durch NH_3 weiss fällbar, im Überschuss und Salmiak unlöslich, durch KO weiss fällbar, im Überschusse zu Al_2O_3 KO löslich. (Unterschied von CaO und MgO) mit Kobaltlösung befeuchtet, geglüht wird es ultramarinblau.		**Mn. Mangan.** Braunstein-Metall. Mit Bleihyperoxyd PbO_2 und NO_5 gekocht liefert es eine hyacinth bis purpurrothe Lösung als Mn_2O_7. Ueber-Mangansäure Chamaeléon minerale.	**Fe. Ferrum.** Eisen. 1. FeO mit Feridcyankalium blau, mit NH_3 und KO weiss, bald grün und braun. 2. Fe_2O_3 mit Ferrocyankalium blau. 3. Mit Tannin u. Gallussäure violett schwarz. 4. Mit Rhodankalium blos rothe Färbung. SFe in Verdünnung grün.	**Co. Kobalt.** Salze wasserhaltig, pfirsich-blüthenroth, wasserlos-blaugrün, sympathetische Tinte; durch NH_3 die Oxydulsalze fällbar, graublau, im Überchuss löslich, sich zu braunem Oxyde oxydirend. **Ni. Nicolium.** Nikel. Durch fixe Alcalien grün fällbar, bald in gelb changirend, durch NH_3 gleichfalls im Überschusse mit schwach pflaumenblauer Farbe löslich; durch Ferrocynkalium apfelgrün fällbar.		**Zn. Zc. Zink. Zincum. Spiautre.** 1. Durch Alcalien weiss fällbar, im Überschuss löslich. 2. Mit Cobaltlösung befeuchtet und geglüht smaragdgrün werdend. 3. Durch Ferrocyankalium als weissliche Gallerte fallend.
Cr. Chromium. Chromgruppe. *I. Als CrO_3 Salze.* 1. Mit ClH und Alcohol gekocht grüne Lösung. 2. Mit $\bar{A}$ PbO gelbe Fällung. *II. Als Cr_2O_3 Salze* durch NH_3 und KO fällbar, im Ueberschusse beider löslich, beim Kochen aus beiden wieder fällbar.						
Al 170,90 13, 7	Cr 328,87 26, 3	Mn 344,68 27, 6	Fe 350,10 28, 0	Co 368,65 29, 5	Ni 369,33 29, 6	Zn 406,59 32, 6

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0423-3
DFG

fällbar.

ırch NH_4S fällbar.

ete MS

: gefärbt.

z.

Co.

obalt.

(firsich-blüthenroth, wasserlos-
sche Tinte; durch NH_3 die
raublau, im Überchuss löslich,
em Oxyde oxydirend.

Ni.

olium.

Nikel.

1. rün fällbar, bald in gelb chan-
leichfalls im Überschusse mit
2. er Farbe löslich; durch Ferro-
apfelgrün fällbar.

Ni 369,33
29, 6

3. weiss

Zn. Zc. Zink.

Zincum. Spiautre.

1. Durch Alcalien weiss fällbar, im Überschuss löslich.
2. Mit Cobaltlösung befeuchtet und geglüht smaragdgrün werdend.
3. Durch Ferrocyankalium als weissliche Gallerte fallend.

Zn 406,59
32, 6

r.

e fällbar.

oxydirt, sie haben alle kräftige Farben.

n, Zinn sind in SNH_4 löslich.

	b r a u n.
	Ziemlich fix.
unlösli	**Sn O.** **Stannum.** **Zinnoxydul.** Gibt mit Au Cl_3 Goldchlorid, welches jedoch neutral und salpetersäurefrei sein muss, eine blau, braun, roth, schwarze Fällung Cassius Goldpurpur ($Sn\ O_2\ Au\ O$). Mit Quecksilbersalzen gekocht geht es in Zinnoxyd über, während reducirtes metallisches Quecksilber herausfällt.
Cd. **Cadmiu** Begleiter des Zi tiger als Zink, calien weiss fäll als Oxyd farblo lösliche, Salze n ver Charakte	n. wasser- Metall- erchlo- Wein- ed von
Cd. 696 55	Sn 735,29 58, 9

Durch SH oder SNH_4 fällbar.

Durch HS aus sauren Lösungen als Sulfurete fällbar.

Die **Schwefelmetalle** werden (mit Ausnahme von HgS) durch Kochen in ClH, NO_5 oder Königswasser oxydirt, sie haben alle kräftige Farben.

Die **Schwefelmetalle** von Au, Pt, Sb, As Sn also Schwefel und Gold-Platin, Antimon, Arsen, Zinn sind in SNH_4 löslich.

Die Farbe des Niederschlages ist heller, und zwar:

gelb.			orange.	braun.
In Alcalien		Das Oxyd in NO_5 unlöslich.	Leicht flüchtig.	Ziemlich fix.
unlöslich.	löslich			
Cd. **Cadmium.** Begleiter des Zinks, flüchtiger als Zink, durch Alcalien weiss fällbar, bildet als Oxyd farblose, leicht lösliche, Salze mit negativer Charakteristik.	**As.** **Arsen.** **Arsenik.** Mit ClH und Zn zusammengebracht in seinen Oxyden gibt es AsH_3 Arsenwasserstoff, der angezündet an kalten Körpern As-spiegel absetzt, der sich in ClOKO löst. Mit Kohle und CyK erhitzt sublimirt metallisches Arsen, das auf Kohlen geworfen nach Knoblauch riecht. AsO_3 wird durch NO_5 Ag O gelb, AsO_5 zimmtbraun gefällt.	**SnO_2.** **Stannum.** **Zinn.** Als Zinnoxyd oder als Metazinnsäure durch Alcalien weiss fällbar, im Ueberschusse sich lösend. Zeigt mit Sublimat, Quecksilbersalzen und Goldchlorid keine Reactionen.	**Sb.** **Stibium.** **Antimonium.** **Spiessglanz-Regulus.** Gibt, wie das Arsen, einen Antimonwasserstoff SbH_3 der einen dunkleren Metallspiegel absetzt, welcher sich in unterchlorigsaurem Alcali nicht löst. Wird durch HO, bei Zusatz von Ta Weinsteinsäure nicht gefällt. (Unterschied von Bismuth).	**SnO.** **Stannum.** **Zinnoxydul.** Gibt mit Au Cl_3 Goldchlorid, welches jedoch neutral und salpetersäurefrei sein muss, eine blau, braun, roth, schwarze Fällung Cassius Goldpurpur ($Sn\ O_2\ Au\ O$). Mit Quecksilbersalzen gekocht geht es in Zinnoxyd über, während reducirtes metallisches Quecksilber herausfällt.
Cd. 696,77 55, 8	As 938,80 75, 2	Sn 735,29 58, 9	Sb 1612,90 129, 2	Sn 735,29 58, 9

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0426-0
DFG

Durch SH oder SNH_4 fällbar.

Durch HS aus sauren Lösungen als Sulfurete fällbar.

Die **Schwefelmetalle** werden (mit Ausnahme von HgS) durch Kochen in ClH, NO_5 oder Königswasser oxydirt, sie haben alle kräftige Farben.

Die **Schwefelmetalle** von Cd, Cu, Bi, Pb, Hg, Ag, also Schwefel-Cadmium, Kupfer, Bismuth, Blei, Quecksilber, Silber: sind in SNH_4 **unlöslich**.

Die Farbe des Niederschlags ist dunkler, und zwar:

(braun) schwarz.

Die gediegenen Metalle oxydiren sich in NO_5					In NO_5 unoxydirbar	
Cu. **Cuprum.** Kupfer. 1. Mit NH_3 im Ueberschuss lasurblaue Lösung. 2. Mit Ferrocyankalium kupferrothe Fällung. 3. Mit ClH angesäuert verkupfert sich metallisches Eisen bei längerem Contact. 4. Mit Zuckerkali gekocht scheidet sich Cu_2O gelbrothes Oxydul, endlich ein metallischer Kupferspiegel aus.	**Bi.** **Bismuthum.** Wismuth. Marcasita. 1. Durch destillirtes HO weiss fällbar. 2. Durch Jodkalium chocoladebraun fällbar.	**Pb.** **Plumbum.** Blei. Saturnus. 1. Durch JK gelb, erhitzt crystallisirt fällbar. 2. Durch SO_3 Alcohol und durch ClH weiss fällbar. 3. Durch CrO_3 gelb fällbar. **Hg.** **Hydrargyrum.** Mercurius. 1. Hg als Hg_2O mit Alcalien schwarz, mit JK grüngelb. 2. Als HgO mit SH anfangs gelb, roth, braun, schwarz, mit Alcalien gelb, mit JK scharlachroth. 3. Ueberhaupt es verquickt blankes Cu weiss, flüchtig.		**Ag.** **Argentum.** Silber. 1. Durch Alcalien braunschwarz. 2. Alle Silberfällungen sind in NH_3 löslich. 3. Durch Cl Verbindung weiss, käsig, in NO_5 unlöslich, in NH_3 löslich. 4. Durch CrO_3 roth. 5. Mit Zuckerkali weisser Silber-Spiegel.	**Au.** **Aurum.** Gold. Mit Sn Cl rother Goldpurpur. Mit FeO SO_3 (Eisen-Vitriol) gekocht, scheidet sich metallisches dichromes Gold aus; idem mit Oxalsäure. **Pt.** **Platina.** Platingruppe. Mit NH_3 versetzt, fällt es gelb crystallinisch, dieses Sediment liefert beim Glühen reinen Platinmohr. Platinschwamm.	
Cu 395,60 31, 7	Bi 1330,37 106, 6	Pb 1294,64 103, 7	Hg 1250,00 100, 0	Ag 1350,00 108, 0	Au 1245,833 997, 6	Pt 12,3349 98, 7

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0427-6
DFG

fällbar.

ulfurete fällbar.

: Königswasser oxydirt, sie haben alle kräftige Farben.

ıth, Blei, Quecksilber, Silber: sind in SNH_4 **unlöslich**.

ınd zwar:

r z.

	In NO_5 unoxydirbar
Ag. **Argentum.** Silber. :h Alcalien braunschwarz. Silberfällungen sind in NH_3 :h. :h Cl Verbindung weiss, käsig, in unlöslich, in NH_3 löslich. :h CrO_3 roth. Zuckerkali weisser Silber-Spiegel.	**Au.** **Aurum.** Gold. Mit Sn Cl rother Goldpurpur. Mit FeO SO_3 (Eisen-Vitriol) gekocht, scheidet sich metallisches dichromes Gold aus; idem mit Oxalsäure. **Pt.** **Platina.** Platingruppe. Mit NH_3 versetzt, fällt es gelb crystallinisch, dieses Sediment liefert beim Glühen reinen Platinmohr. Platinschwamm.
Ag 1350,00 108, 0	Au 1245,833 997, 6 | Pt 12,3349 98, 7

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0429-0
DFG

Skizze der organischen Körper.

Dimere organische Substanzen

Oxycarbon OC	Hydrocarbon CH	Hydronitril HN	Nitrocarbon NC
Oxalyl	**Carbol**	**Ammon**	**Cyan**
Kohlenoxydgas CO ——— Polymerie des Kohlenoxydgases Oxalyl ——— Rhodizonsäure $(CO)_4 O_2 = Ox_2 O_2 = C_2 O_3 HO$ ——— Krokonsäure $(CO)_5 H = Ox_3 H = C_3 O_4 HO$ ——— Mellitsäure $(CO)_6 H = Ox_4 H = C_4 O_3 HO$ ——— Oxalsäure $(CO)_2 O$ $Ox_2 O = C_2 O_3 + HO$ ——— Kohlensäure CO_2 höchste Oxydation des Carbons **Kohlenstoff-Quelle der Pflanzen** Thiermauer.	Sumpfgas CH_2 ——— Leuchtgas CH Blau-schlagende Wetter ——— Sauerstofffreie ätherische Öle N a p h t a Petroleum $C_8 H_8$ Oxydirt liefert es Bitumen Asphalt ——— $C_{10} H_8$ Terebene Terpentinöl Pfefferöl Zitronenöl Cubebenöl Copaivöl Wacholderöl $C_5 H_4$ als Camphor in Gaultheriaöl Kümmelöl Anisöl Cedernöl ——— Carbohydrocene 1. Kautschuk $C_5 H_4$ Syphonia Ficus elastica (Milchpflanzen) 2. Guttatabas $C_{18} H_{14}$ Isomerden Gutta (Sapotaceae)	NH_4 Ammonium hypothetisches Metall ——— NH Nicht isolirt: Imid bildet die Imidbasen und Imidsäuren ——— NH_2 Nicht isolirt: Amid bildet: 1. Die Amidbasen 2. Die Amidsäuren (Nitrile). ——— NH_2 Ak Ammoniak basisch als $NH_4 O$ = Ammoniumoxyd = $NH_3 + HO$ **Stickstoff-Quelle der Pflanzen** Thiermauer.	Cyangas $C_2 N$ Paracyan $C_6 N_3$ Blausäure $C_2 NH$ Oxycyan. 1. $C_2 NO = Cy O$ = Cyansäure 2. $C_6 N_3 O_3 HO = Cy_3 O_3$ = Cyanus. 3. $C_4 N_2 O_2 = Cy_2 O_2$ = Knallsäure $N_2 O_3 + C_4 H_4 O_2 =$ $C_4 N_2 O_2 +$ Aq. Silber Quecksilber } Knallsäure Zink 4. $C_4 N_4 O = Cy_4 O$ Untercyansäure oder Paracyansäure. ——— Doppelcyanüre Fe Cy; $Fe_2 Cy_3$; $Co_2 Cy_3$; Ni Cy etc. 1. 2 KCy + Fe Cy = Cfy + 2 K = $Pr. \left\{ \begin{matrix} Fe \\ K_2 \end{matrix} \right\} =$ Ferrocyankalium 2. 3KCy + $Fe_2 Cy_3$ = 2 Cfy + 3 K = $2Pr \left\{ \begin{matrix} Fe_2 \\ K_3 \end{matrix} \right\} =$ Ferridcyankalium 3. 3Fe Cy + $Fe_2 Cy_3$ = 3 Cfy + 2 Fe_2 = Pr Fe_2 + 2Pr Fe_2 Berlinerblau Cy Cl, $Cy_2 Cl_4$ Chlorcyan ——— $C_2 NS_2$ Rhodan ——— $C_2 NS_4$ Xanthan $C_2 NHS_4$ Rubean $C_4 H_2 N_2 S_4$ = Flavean $C_2 H N$ Uren 2 ($C_6 N_6$ = $Cy_3 N$ = Mellan) + $N_2 H_2$ = = $C_{12} H_6 N_{18}$ = Melamin

Klinkosch's Formeln (s. neuere Bilder, Pharmakologie.)

Pleiomere organische Substanzen

N lose Körper

indifferente	saure	basische
Kohlenhydrate $C_x H_n O_n$	**Org. Säuren**	**Halid Basen**
1. Amyloide Amidon, Inulin Lichenin ($C_{12} H_{10} O_{10}$. Alle drei sind Isomerien) 2. Glycoide Rohrzucker $C_{12} H_{10} O_{10}$ Traubenz. $C_{12} H_{12} O_{12}$ Milchz. $C_{12} H_{12} O_{12}$ Schleimz. $C_{12} H_{12} O_{12}$ Schwammz. Mannit Sorbit, Quercit etc. *) 3. Gummi Arabin, Cerasin, Bassorin, Dextrin 4. Pectose Pectin, Meta-Parapectin; homologe Säuren mit O — Überschuss 5. Xyloide Cellulose oder Xylon Mat. incrustante, Lignin, Suberin	1. $C_n H_{n-1} O_3$ HO Butter oder Essigsäuregruppe II. $C_n H_{n-1} O_3$ HO Milchsäuregruppe III. $C_n H_{n-1} O_3$ HO Bernsteinsäuregruppe. IV. $C_n H_{n-1} O_{4/3}$ HO Weinsäuregruppe V. $C_n H_{n-1} O_{5/3}$ HO Brenzweinsäuregruppe VI. $(CH)_m O_4$ Feste Fettsäuren VII. $C_m H_{m-1} O_{5/3}$ HO Flüss. Ölsäuregruppe VIII. $C_m H_{m-1} O_n$ HO Harnsäuren IX. $C_m H_{m-1} O_n$ HO Gerbsäuregruppe Oxyd-Gallussäure X. $(C_2 H_2)_m O_n$ HO Zuckersäuren XI. Gepaarte Säuren XII. Systemflüchtiger Anhang. Benzoïnsäure Chrysophansäure Chinasäure Mekonsäure etc.	**I. Inerrecuenthasen** $C_n H_{n+1}$ $C_2 H_3$ Methyl = Me $C_2 H_3 O$ Holzäther $C_2 H_3 O$ HO Holzalkohol Mesit ——— $C_4 H_3$ Äthyl = Ae $C_4 H_5 O$ Äther $C_4 H_5 O$ HO Alkohol ——— $C_{10} H_{11}$ Amyl = Am $C_{10} H_{11} O$ Amyläther $C_{10} H_{11} O$ HO Kartoffelfuselöl ——— $C_{32} H_{33}$ Ceryl = Ce $C_{32} H_{33} O$ Cerylexyd ? $C_{32} H_{33} O$ HO Äthal ——— **II. Decrecuenthasen** $C_n H_{n-1}$ $C_2 H_2$ Lipyl = Li $C_2 H_2 O$ Lipylexyd Basis aller Fette $C_6 H_7 O_3$ Glycerin Öhlsüss $C_6 H_4 O_2$ Acrolein ——— $C_8 H_5 O$ Oenylexyd $C_8 H_5$ Oenyl Oe. v. Mosity? $C_8 H_5 O$ HO Aceton Oenol ——— $C_6 H_5$ Allyl $C_6 H_5 O$ Allylexyd } Knoblauchöl $C_6 H_5 S$ Allylsulfür $C_6 H_5 S$ Allylsulfid $C_6 H_5 C_2 NS_2$ Rhodanallyl Senföl ——— $C_6 H_5 O$ Metacetone $C_4 H_6$ As Kakodyl (Anhang)

N hältige Körper

O lose	O hältige (selbst S, P hältige)		
basische		**saure**	**indifferente**
Flüchtige Alcaloide	**Fixe Alcaloide**	Aller N wahrsch. im Paarling	**Krystallisirbar, oder kaum amorph**
Praeformirt Conin $C_{17} H_{17} N$ Coniium Cicuta $C_{17} H_{14} NH_3$ ——— Nicotin Nicotinum $C_{20} H_{14} N_2$ $C_{20} H_{14} N + NH_3$ ——— Lobelin Lobelia $C_{10} H_5 N$? ——— **Künstliche Alcaloide** (theilweise schon präformirt gefunden) 1. Thierbasen Melamin $C_6 H_6 N_6$ Anilin $C_{12} H_7 N$ Benzidin $C_{12} H_8 N$ Picolin $C_{12} H_7 N$ Leucolin $C_{18} H_7 N$ Naphtalidin $C_{20} H_9 N$ Potinin $C_8 H_{10} N$ 2. Pflanzenbasen Sinamin $C_8 H_6 N_2$ Thiosinamin $C_8 H_6 N_2 S_2$ Sebenöldin $C_{12} H_{12} NSr_4$ 3. Aetherbasen a. Aethylamine b. Diaethylamine c. Triaethylamine ——— Propylamin Aethylamin Methylamin Amylamin Butylamin	**Wahre Alcaloide.** **Praeformirt** Halbflüchtig Daturin, Atropin, Hyoscismin. Copula NH_3 + + $C_{34} H_{18} O_{18}$ = Morphin $C_{34} H_{18} O_3$ Codein $C_{36} H_{22} O_{14}$ Narcotin $C_{28} H_{13} O_{12}$ Narcein ——— $C_{20} H_3 O$ Cinchonin $C_{20} H_9 O_2$ Chinin $C_{20} H_9 O_3$ Aricin $C_{34} H_{19} O_8$ Veratrin $C_{35} H_{17} O_8$ Piperin $C_{44} H_{18} NO_4$ Strychnin $C_{46} H_{22} NO_8$ Brucin ——— **Künstliche** Ammelin $C_6 H_3 N_4 O_2$ Tyrosin Bü $C_{18} H_8 O_3$ Leucin $C_{12} H_{10} O_4$ Va Glycin $C_4 H_2 O_4$ Fo Sarcosin $C_6 H_4 O_4$ Ä Aethylammonoxyd. ——— **Scheinalcaloide** a. Genussmittel, Caffeïn, Thein $C_{16} H_7 N_4 O_4$ Theobromin $C_{14} H_7 N_4 O_4$ b. Gepräge des Stoffwechsels Harnstoff $C_2 H NO_4$ Kreatin $C_8 H_9 N_3 O_4$ Kreatinin $C_8 H_7 N_3 O_2$ Xanthin $C_{10} H N_4 O_4$ Guanin $C_{10} H_2 N_4 O_2$ Cystin $C_6 H_3 S_2 O_4$ Ikeroll = + Copula NH_3 Taurin $C_4 H_4 S_2 O_6 NH_3$	1. Harnsäure $2(C_5 HN_2 O_3 + HO)$ = Harnstoff + ($C_8 N_2 O_4$ = = 4 CO + 2Cy) Uribäure Allantoin = 3 Cy + 3 aq Alloxan = $C_8 H_4 N_2 N_{10}$ (+ H = = Alloxanthin) $C_{12} H_6 N_4 O_8$ Murexid 2. Hippursäure = $C_{18} H_8 NO_3$ HO = $C_{14} H_7 O_3$ + Glycin — HO 4. Gepaarte Cholsäuren, deren Natronsalz = Bilin, Picromel a. Glycocholsäure = $C_{28} H_{39} O_9$ + Glycin — HO b. Taurocholsäure = Cholsäure $C_{28} H_{39} O_9$ + Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ + Ammoniak NH_3 + 2 ac. sulfuros. $S_2 O_4$ c. Hydrocholinsäure $C_8 H_5 NO_4$ = Paarling?	I. Extractivstoffe Biliphäin, Hematin, Urophaein etc. II. Bitterstoffe Amygdalin etc. III. Pigmente Indigo (Indoxyl) und Indoxyzyl Chlorophyll **Nie krystallisirbar: entweder amorph, in Lösung oder zu Zellen und Fasern organisirt** I. Eigentl. Proteine Albumin Fibrin Casein (Gemenge) Phytalbumin Gluten vegetabile Legumin Krystallin, Globulin } ? Protein? ($C_{36} H_{25} N_4 O_{14}$) + O, HO, H_2 NS, H_2 NP, H_3 N II. Derivationen Collagen { Glutin, Chondrin, Colloid Oxyprotein { Keratin, Mucin, Pyin Trioxyprotein { Pectase, Diastase, Synaptase, Hefe, Peptase Fungin Chitin Fibroin

Die sogenannten Blutkrystalle sind einstweilen für Zersetzungstypen der Proteinstoffe und wohl kaum für lichtes krystallisirbares Protein zu halten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0430-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0431-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0432-2
DFG

en die characterist. Reagentien.

e.

Man ung von Alcohol, so hat man es mit der I. Gruppe zu twesenheit der 2. Gruppe, 1. Abth., eine rothe

. Gruppe.

ird durch Eisenchlorid verändert.

I. Abtheilung.

Cl rch Eisenchlorid ein Niederschlag).

steinsäure $C_4 H_5 O_3$.

K braunrother N. In HCl klar auflöslich.

E meist mit empyreum. Geruch flüchtig.

E

zoesäure $C_{14} H_5 O_3$.

ng gelb. N. unter Abscheidung eines weissen

Cl

K

G n riech. Dämpfen flüchtig.

E

II. Abtheilung.

rch Eisenchlorid dunkelrothe Färbung).

Cl **sigsäure** $C_4 H_3 O_4$.

zur trock. Substanz, beim Erwärmen: Geruch

K

E t. des Destillats mit PbO alkal. Reaction desselben.

isensäure $C_2 H_3 O_3$.

Cl d Erwärmen, — schwarz. N. = Ag.

K t zur trocknen Substanz, Geruch nach Amei-

E s

---

der Gruppe sind zugegen.

erkennt man unter allen Umständen an den

ke leicht. Bernsteinsäure und Benzoesäure trennt

mi oniaksalze und Behandeln dieser mit Alkohol,

lic oniak löslich ist, nicht aber bernsteinsaures.

en wird die Ameisensäure unter Abscheidung von

Re gsäure gibt damit Krystallschüppchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0433-8 DFG

Verhalten

der häufiger vorkommenden **Organischen Säuren** gegen die characterist. Reagentien.

Näheres Verfahren bei Auffindung der fragl. Gruppe.

Man setzt Chlorcalcium zur neutr. Lösung. Entsteht ein N. entweder sogleich oder auch beim Kochen oder Zusetzung von Alcohol, so hat man es mit der I. Gruppe zu thun. Entsteht kein N., so setzt man Eisenchlorid zur neutr. Lösung. Ein entstehender N. beweist die Anwesenheit der 2. Gruppe, 1. Abth., eine rothe Färbung die der 2. Gruppe, 2. Abth.

1. Gruppe.

Wird bedingungsweise durch Chlorcalcium gefällt.

a. Weinsteinsäure $C_8 H_4 O_{10}$.

Chlorcalcium. Aus neutr. Lösung weiss. N.; verhindert durch Überschuss von Ammoniaksalzen. N löslich in Kali, beim Kochen sich abscheidend.

Kalkwasser. Weisser N. leicht lösl. in Weins. und Ammoniaksalzen.

Essigsaures Kali. Weisser N.

Erhitzen. Brenzl. Geruch. Kohle im Rückstand.

b. Traubensäure $C_4 H_2 O_5$.

Chlorcalcium. Weiss. N. unlöslich in Salmiak.

Kalkwasser. Auch im Ueberschuss zugesetzt weiss. N. unlösl. in $NH_4 Cl$.

Gypslösung. Nach längerer Zeit weisser N.

Erhitzen. Wie bei Weins.

c. Citronensäure $C_{12} H_6 O_{12}$.

Chlorcalcium. Aus neut. Lös. weiss. N. unlösl. in Kali, löslich in Salmiak. Aus citronens. Ammon. erst beim Kochen weiss. N.

Kalkwasser. In der Kälte nicht, beim Kochen weiss. N.

Erhitzen. Saure Dämpfe, im Rückstande Kohle.

d. Apfelsäure $C_8 H_4 O_8$.

Chlorcalcium. Erst auf Zusatz von Alcohol weiss. N.

Kalkwasser. Kein N.

Essigsaures Blei. Weiss. N.; im Wasser zum Kochen erhitzt, schmelzend.

Alle Säuren der Gruppe sind zugegen.

Die Weins. und Traubens. werden aus salmiakhaltigen neutr. Flüssigkeiten durch Chlorcalcium gefällt. Hievon abfiltrirt, versetzt man die Flüssigkeit mit Alkohol, wo citronens. und apfels. Kalk niederfallen. Der N. wird in möglichst wenig verdünnt. HCl gelöst, und die Lösung zum Kochen erhitzt. Ein entstehender N. zeigt Citronensäure. Die Äpfelsäure erkennt man durch die Reaction mit essigs. Blei.

2. Gruppe.

Die neutr. Lösung wird durch Eisenchlorid verändert.

I. Abtheilung.

(Es entsteht durch Eisenchlorid ein Niederschlag).

a. Bernsteinsäure $C_4 H_5 O_3$.

Eisenchlorid. In neut. Lös. braunrother N. In HCl klar auflöslich.

Erhitzen. Ohne Zersetzung, meist mit empyreum. Geruch flüchtig.

b. Benzoesäure $C_{14} H_5 O_3$.

Eisenchlorid. In neut. Lösung gelb. N. unter Abscheidung eines weissen Pulvers, in HCl löslich.

Salzsäure. Weisser N.

Erhitzen. Ohne Zersetzung in riech. Dämpfen flüchtig.

II. Abtheilung.

(In neutr. Lösung durch Eisenchlorid dunkelrothe Färbung).

a. Essigsäure $C_4 H_3 O_4$.

Vitriolöhl und Weingeist zur trock. Substanz, beim Erwärmen: Geruch nach Essigäther.

Destillation mit SO_3 u. Digest. des Destillats mit PbO alkal. Reaction desselben.

b. Ameisensäure $C_2 H_3 O_3$.

Salpeters. Silberoxyd und Erwärmen, — schwarz. N. = Ag.

Vitriolöhl und Weingeist zur trocknen Substanz, Geruch nach Ameisenäther.

Alle Säuren der Gruppe sind zugegen.

Die Essigs. u. Ameisens. erkennt man unter allen Umständen an den oben angegebenen Reactionen leicht. Bernsteinsäure und Benzoesäure trennt man durch Verwandeln in Ammoniaksalze und Behandeln dieser mit Alkohol, in welchem benzoesaures Ammoniak löslich ist, nicht aber bernsteinsaures. Beim Kochen mit Hg_2 Osalzen wird die Ameisensäure unter Abscheidung von Hg zu CO^2 verändert: die Essigsäure gibt damit Krystallschüppchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0434-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0435-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0436-6
DFG

ıfigsten Alcaloide.

Ke	ch Kali permanent fällbar; aus saurer Lösung durch Bicarbonas Sodae ($2\,CO_2 + NaO$) nicht fällbar.		
	Strychnin r = $C_{44}\,H_{24}\,N_2\,O_4$	**Brucin** + Br = $C_{44}\,H_{25}\,N_2\,O_7$	**Veratrin** + Ve $C_{34}\,H_{22}\,NO_6$
in HO in Aetl girt ne kein B gefällt. SO_3 ba rother färbt si säure und ge lich Sa Krystal	Alcohol und Aether fast unlöslich. eist löst es mässig. ninsalze in HO lös- — Reagirt alcalisch. rychnin in Ammo- öslich, später wieder uskrystallisirend. odsäure erhitzt vio- urch S_2 Cy K weiss tallinisch fällbar. + $^1/_{100}$ NO_5 + 2 oder Mn O_2 oder CrO_3 KO — violett — grün.	in HO schwer, in Aether un, in Alcohol etc. leicht löslich; reagirt alkalisch; Salze in HO löslich. Ammoniak fällt Oehltröpfchen, die zu Krystallen erstarren, sich in Ammoniak lösen, wieder heraus fallen, um sich nimmer zu lösen. Mit JO_5 gekocht weinroth; mit SO_3 rosaroth. Mit conc. NO_5 hoch gelbroth. + Sn Cl oder SNH_4 violett. Scy K krystallinische Fällung.	in HO un — Alkohol leicht, Aether schwer löslich, schmilzt bei 50° wie Harz. Reagirt nicht alcalisch. Salze gummiartig. In NO_5 ballt es sich zu Klümpchen, und löst sich intensiv rothgelb. Mit conc. SO_3 = gelb durch roth violett. Durch S_2 Cy K nur sehr concentrirte Gelatine fällbar.

3 Alcaloide sind durch Gerbsäure und Platin-Chlorid weiss fällbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0437-1 DFG

Tabelle zur Auffindung des Salicins und der häufigsten Alcaloide.

Keine Fällung	Durch Kali fällbar, Niederschlag in Kali löslich	Durch Kali permanent (unlöslich) fällbar, auch aus sauren Lösungen durch Bicarbonas Sodae fällbar			Durch Kali permanent fällbar; aus saurer Lösung durch Bicarbonas Sodae ($2\,CO_2 + NaO$) nicht fällbar.		
Salicin $C_{21}\ H_{12}\ O_9$	**Morphin** $+ Mo = C_{35}\ H_{20}\ NO_6$	**Narcotin** $+ Na = C_{46}\ H_{25}\ NO_{14}$	**Chinin** $+ Ch = C_{20}\ H_{12}\ NO_2$	**Cinchonin** $+ Ci = C_{20}\ H_{12}\ NO$	**Strychnin** $+ Sr = C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$	**Brucin** $+ Br = C_{44}\ H_{25}\ N_2\ O_8$	**Veratrin** $+ Ve\ C_{34}\ H_{22}\ NO_6$
in HO und Alcohol leicht, in Aether unlöslich. Reagirt neutral. Wird durch kein Reagens unzersetzt gefällt. Mit concentrirter SO_3 ballt es sich mit blutrother Farbe; die SO_3 färbt sich nicht. Mit Salzsäure versetzt, verdünnt und gekocht, fällt plötzlich Saliretin als weisses Krystallmehl.	in 0° HO schwer löslich, in 80° HO leichter in Alcohol: kalt = $^1/_{90}$, heiss = $^1/_{20}$ } löslich in Aether unlöslich. Durch Carbonate und Bicarbonate der Alcalien fällbar aus neutralen Lösungen. Neutrales $Fe_2\ Cl_3$ färbt neutrale Lösungen dunkelblau bis grünblau. Jodsäure und Amylon = blau von Jod. Chlorgold grüne Flüssigkeit bis zur braungelben Goldfällung. Morphium zeigt alcalische Reaction. Mit concentrirter NO_5 gelbroth.	in HO unlöslich, in kaltem Alcohol und Aether schwer löslich, in heissem leichter. Reagirt neutral, seine Salze sauer, Conc. NO_5 Spur + SO_3 blutroth. Narcotinsalze werden durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist in Aether löslich. + Na = Narcotin mit verdünnter SO_3 und $Mn\ O_2$ gekocht, geht über in Cotarnin und Opiansäure; ersteres fällt somit nicht mehr durch Ammoniak heraus.	in HO kalt schwer, heiss etwas leichter, Alcohol leicht, Aether weniger. Conc. NO_5 farblos, erhitzt gelblich. Chinin + Chlorina liquida + Ammoniak - grünem Thalleiochin. Chinin etwas in Ammoniak löslich. Mit Jodkalium und SO_3 kermesrothe Fällung. Liefert mit Kalk erhitzt die characteristischen Chinolin-Dämpfe.	in HO unlöslich, Aether unlöslich; Alcohol mässig löslich; Reaction alkalisch. Sublimirbar mit aromatischem Geruch. Cinchonin unlöslich in Ammoniak. Conc. SO_3, Spur NO_5 erwärmt gelb — braun — schwarz.	in HO, Alcohol und Aether fast unlöslich. Weingeist löst es mässig. Strychninsalze in HO löslich. — Reagirt alcalisch. — Strychnin in Ammoniak löslich, später wieder herauskrystallisirend. Mit Jodsäure erhitzt violett, durch $S_2\ Cy\ K$ weiss crystallinisch fällbar. SO_3 + $^1/_{100}$ NO_5 + $Pb\ O_2$ { oder $Mn\ O_2$ oder $CrO_3\ KO$ blau — violett — grün.	in HO schwer, in Aether un, in Alcohol etc. leicht löslich; reagirt alkalisch; Salze in HO löslich. Ammoniak fällt Oehltröpfchen, die zu Krystallen erstarren, sich in Ammoniak lösen, wieder heraus fallen, um sich nimmer zu lösen. Mit JO_5 gekocht weinroth; mit SO_3 rosaroth. Mit conc. NO_5 hoch gelbroth. + Sn Cl oder SNH_4 violett. Scy K krystallinische Fällung.	in HO un — Alkohol leicht, Aether schwer löslich, schmilzt bei 50° wie Harz. Reagirt nicht alcalisch. Salze gummiartig. In NO_5 ballt es sich zu Klümpchen, und löst sich intensiv rothgelb. Mit conc. SO_3 = gelb durch roth violett. Durch $S_2\ Cy\ K$ nur sehr concentrirte Gelatine fällbar.
	Alle 4 Alcaloide werden durch Jodlösung rothbraun, durch Platin-Chlorid gelblich weiss, durch Goldchlorid gelb, durch Sublimat weiss, durch Gerbsäuren weisslich gefällt.				Alle 3 Alcaloide sind durch Gerbsäure und Platin-Chlorid weiss fällbar.		

Klotzinsky's Commentar (z. n. österr. Pharmakopoe).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0438-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0439-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0440-7
DFG

III.
Sog. therm. Zersetzung

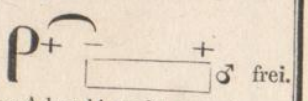
Azothältig (reicher) organischer K

Die
Destillations - Pro
reagiren
alkalisch.

Es bilden sich:
Schwefelkohlenstoff, Hyd thion und Kohlensäure. Kohlenwasserstoffe, Amm niak und seine Paarung oder zusammengesetzten T pen, die characteristische

Mit Alcalien

Schema der Elektrisirung durch Vertheilung:

b.) 

frei.

Das Alcali sucht aus einem Theil des zersetzten organischen Körpers, eine Säure, meist Kohlensäure, oder eine der Gruppe $C_n H_n -_1 O_3$ zu bilden, um sich damit zu sättigen.

Der Rest wird als organische

Zersetzung organischer Körper.

I. Sogenannte spontane Zersetzung

A. Stickstoffhältiger

1. Fäulniss.

Aufnahme der Elemente des Wassers in den organischen Atomcomplex.

Beispiel: Blausäure und Wasser = Ameisensaures Ammoniak.

Harnstoff und Wasser = kohlensaures Ammoniak

B. Stickstofffreier organischer Körper

1. Fäulniss stickstofffreier Körper = Gährung = katalytische Spaltung in zwei oder mehrere sauerstoffhaltige Gruppen.

Gährungs - Art:

Bedingungen	I. Alcohol-Gährung	II. Milchsäure-Gährung	III. Buttersäure-Gährung	IV. Schleim-Gährung	V. Polymere Spaltung
Maische	I. Traubenzucker $C_{12} H_{12} O_{12}$	II. Milchzucker $C_{12} H_{12} O_{12}$	III. Zucker $C_{12} H_{12} O_{12}$	IV. Zucker $C_{12} H_{12} O_{12}$	V. Amygdalin
Ferment	Hefe = Torula cerevis. Cryptoc. fermentans	Frisches Protein: Caseïn;	Faules Protein: alter Käse	Unbekannte Pflanzen Proteïnate	Emulsin Mandelbeweis (Synaptas - Diastas - Pectase).
Gährungs-Product	Alcohol ($C_4 H_6 O_2$) und Kohlensäure (CO^2)$_4$	2 Atome Milchsäure-Hydrat: $C_6 H_5 O_5$, HO	Buttersäure Wasserstoff Kohlensäure	Mannit Pflanzenschleim	Blausäure Bittermandelöl Zucker

2. Verwesung.

Latente Verbrennung.
Allmälige Oxydation.

a. Der thierische Stoffwechsel.

b. Die Salpeterplantage.
Das Ammoniak der Fäulniss verwest zu Salpetersäure.

2. Verwesung stickstofffreier Körper = latente Verbrennung = Oxydation.

1. Bildung der Harze aus ätherischen Oehlen.
2. Bildung der Säuren $C_4 H_4 O^4/_3$ aus ätherischen Oehlen
3. Bildung der Aetheräsäuren aus den Alcohol-Radicalen
cz. gr. Ameisensäure aus Methyl etc.

Speciell: Essigbildung (fälschlich Gährung)
$C_4 H_6 O_2 + O_4 = C_4 H_6 O_4 + 2HO$
Schnellessig - Fabrication.

Der thierische Respirations - Prozess

3. Vermoderung.

Gehemmte Verwesung, die von der Fäulniss übergriffen wird; paralleles Fortbestehen beider.

a. Gewöhnlicher Untergang thierischer Stoffe, Adipocire - Bildung.

b. Fermentbildung.

3. Vermoderung stickstofffreier Körper.

Humusbildung	Torfbildung	Kohlenbildung	Demanthbildung
1. Moderdarmerde der Ackerschelle 2. Chemismus der Ackerschelle, Humin Ulmin Humusäure Ulmisäure Gebsäure Kremsäure Apokremsäure	1. Torf 2. Bogsäure 3. Eisenerze	1. Naphta 2. Bitumen 3. Braunkohlen 4. Steinkohlen 5. Bernstein 6. Honigstein	C?

Rittinsky's Elementar (s. u. Atom. Elementarpr.).

II. Sog. thermische Zersetzung

Azothältiger (reicher) organischer Körper

Die **Destillations - Producte** reagiren **alkalisch.**

Es bilden sich:
Schwefelkohlenstoff, Hydrothion und Kohlensäure.
Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und seine Paramagen oder ammoniumgesetzten Typen, die charakteristischen

Thierbasen:

Anilin, (Kyanol), Picolin, (Pyrrhol), Leukol, Petinin. Kohlensaures Ammoniak, Spiritus cornu cervi, Oleum animale Dippelii.

Rückstand: Spodium; verbrennt bei Luftzutritt zu Knochenasche.

als gemeinschaftliche **Theerstoffe**

Kreosot
Picamar
Pittakal
Kapnomor
Cedriret
Paraffin
Naphtalin
Pyrotheoide
Pagin
Fusrin
Pyrelain
Empyreuma

Azotfreier (armer) organischer Körper

Die **Destillations - Producte** reagiren **sauer.**

Es bilden sich:
weniger Schwefelkohlenstoff, weniger Hydrothion, viel Kohlenwasserstoff u. Kohlensäure und die charakteristischen

empyreumatischen Säuren,

namentlich: sog. Holzessigsäure, d. h. Essigsäure mit Assamar gepaart und mit empyreumatischem Theröl verunreinigt.
Ameisensäure, Mesit und andere Methylverbindungen, vorzüglich Holzgeist.
Rückstand: Pflanzenkohle; verbrennt beim Luftzutritt zu Pottasche.

III. Strict chem. Zersetzung

Mit Säuren

Schema der Electrisirung durch Vertheilung:

a.) ρ^{-} — $\mathfrak{J}$ frei.

Die Säure sucht sich durch Neubildung einer organischen Base oder des Ammoniaks unter Zersetzung des Körpers zu neutralisiren, während der restirende Atomcomplex des org. Körpers als organische Säure frei wird.

Oxydation.

1. Elementar - Analyse von Carbon und Hydrogen, durch Glühen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd etc.
2. Behandlung mit feuchtem Chlor: $Cl + HO = Cl\,H + \mathbf{O}$
3. Mit $NO_4 = NO + \mathbf{O}_4$ oder $NO_2 + \mathbf{O}_2$
4. Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure $Mn\,O_2\,SO^3\,SO^3\,MnO + \mathbf{O}$ etc.

Mit Alcalien

Schema der Elektrisirung durch Vertheilung:

b.) ρ^{+} — $\mathfrak{J}$ frei.

Das Alcali sucht aus einem Theil des zersetzten organischen Körpers, eine Säure, meist Kohlensäure, oder eine der Gruppe $C_4 H_4 —, O_2$ zu bilden, um sich damit zu sättigen.

Der Rest wird als organische Base, als Ammoniak oder als Alcaloïd frei.

Reduction.

1. Relative Reduction zur Elementar - Analyse des Nitrogen, durch Glühen mit Natronkalk und Wägen des gebildeten Ammoniaks.
2. Durch Kalium (als Oxygenprobe und Stickstoffprobe).
3. Durch Wasserstoff in statu nascenti: $Zn, HO, SO_3 = SO^3\,Zn\,O + \mathbf{H}$
4. Durch Schwefel - Wasserstoff und Schwefelammonium. (Nitrile Thiamine).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0442-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0443-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0444-0
DFG

Tabellarische Übersicht

der

einfachen Körper,

ihrer Zeichen, Atom- und Aequivalentzahlen.

Namen	Atom-			Aequivalent		
	Zeichen	ZAHL		Zeichen	ZAHL	
		0=100	H=1		0=100	H=1
Alumium . .	Al	171,167	27,432	Al	171,167	13,716
Antimon . . .	Sb	806,452	129,243	Sb	806,452	64,622
Arsen	As	470,042	75,329	As	270,042	37,669
Baryum . . .	Ba	850,880	137,325	Ba	856,880	68,662
Beryllium . .	Be	336,479	53,088	Be	331,479	26,544
Blei	Pb	1294,498	207,458	Pb	1294,498	103,729
Bor	B	136,20	21,828	B	136,20	10,914
Brom	Br	489,150	78,392	Br o. Br^2	978,30	78,392
Cadmium . .	Cd	696,767	111,665	Cd	696,767	55,832
Calcium . . .	Ca	256,019	41,030	Ca	256,019	20,525
Cer	Ce			Ce		
Chlor	Cl	221,325	35,47	Cl od. Cl^2	442,650	35,47
Chrom . . .	Cr	351,819	56,382	Cr	351,819	28,191
Didym . . .	Di					
Eisen	Fe	339,205	339,205	Fe	339,205	27,181
Fluor	F	116,905	18,734	Fl o. Fl^2	233,800	18,734
Gold	Au	1243,013	199,207	Au	1243,013	99,603
Jod	I	789,159	126,567	I od. I^2	1579,30	126,567
Iridium . . .	Ir	1233,99	197,682	Ir	1233,99	98,841
Kalium . . .	K	489,816	78,515	K	489,916	39,247
Kiesel	Si	277,312	44,442	Si	277,312	22,221
Kobalt . . .	Co	368,991	59,135	Co	389,991	29,767
Kohle	C	75,12	12,13	C	75,12	6,06
Kupfer . . .	Cu	395,695	63,413	Cu	395,695	36,707
Lanthan . .	La					
Lithium . . .	Li	80,375	12,881	Li	80,375	6,440
Magnesium .	Mg	158,252	25,378	Mg	158,352	12,639
Mangan . . .	Mn	345,887	55,432	Mn	345,887	27,716
Molybdän . .	Mo	598,520	95,920	Mo	598,520	47,960
Natrium . . .	Na	290,897	46,620	Na	290,897	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	Ni	369,675	29,627
Osmium . . .	Os	1244,487	199,444	Os	1244,487	99,722

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0445-5 DFG

Namen	Atom-			Aequivalent		
	Zeichen	ZAHL		Zeichen	ZAHL	
		0=100	H=1		0=100	H=1
Palladium . .	Pd	665,809	106,708	Pd	665,809	53,354
Phosphor . .	P	196,143	31,436	P oder P^2	392,286	31,436
Platin	Pt	1233,499	197,682	Pt	1233,499	98,841
Quecksilber .	Hg	1265,822	202,863	Hg	1265,822	101,432
Rhodium . .	R	651,387	104,392	R	651,387	52,432
Sauerstoff . .	O	100	16,026	O	100,0	8,013
Schwefel . .	S	201,165	32,24	S	201,165	16,12
Selen	Se	494,583	79,263	Se	494,584	39,631
Silber	Ag	1351,607	216,64	Ag	1351,607	108,32
Stickstoff . .	N	88,517	7,093	N od. N^2	177,036	14,186
Strontium . .	Sr	547,285	87,709	Sr	547,285	43,854
Tantal . . .	Ta	1153,715	184,896	Ta	1153,715	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	Te	801,760	64,250
Thorium . .	Th	744,90	119,292	Th	744,90	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	Ti	303,662	24,332
Uran	U	2711,358	434,527	U	2711,358	217,263
Vanadin . . .	V	855,846	137,157	V	855,846	68,578
Wasserstoff .	H	6,2398	1,000	H od. H^2	12,4796	1,000
Wismuth . .	Bi	886,918	142,134	Bi	886,918	71,67
Wolfram . .	Wo	1183,000	189,300	Wo	1183,000	94,650
Yttrium . . .	Y	402,514	64,508	Y	402,514	32,254
Zink . . , .	Zn	403,226	64,621	Zn	403,226	32,310
Zinn	Sn	735,296	117,840	Sn	735,296	58,920
Zirkon . . .	Zr	420,201	67,340	Zr	420,201	34,670

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0446-1
DFG

Vergleichende Scalen

des

Fahrenheit'schen Réaumur'schen und Celsius'schen Thermometers.

	Fahrenheit	Réaumur	Celsius		Fahrenheit	Réaumur	Celsius
Siedepunkt	*212	80	100		177	64,4	80,5
	211	79,5/9	99 4/9	Alkohol siedet	*176	64	80
	210	79	98,8		175	63,5	79,4
	209	78,6	93,3		174	63,1	78,8
	208	78,2	97,7		173	62,6	78,3
	207	77,7	97,2		172	62,2	77,7
	206	77,3	96,6		171	61,7	77,2
	205	76,8	96,1		170	61 3/9	76 6/9
	204	76,4	95,5		169	60,8	76,1
	203	76	95		168	60,4	75,5
	202	75,5	94,4		167	60	75
	201	75,1	93,8		166	59,5	74,4
	200	74,6	93,3		165	59,1	73,8
	199	74,2	92,7		164	58,6	73,3
	198	73,7	92,2		163	58,2	72,7
	197	73,3	91,6		162	57,7	72,2
	196	72,8	91,1		161	57,3	71,6
	195	72,4	90,5		160	56,8	71,1
	194	72	90		159	56,4	70,5
	193	71,5	89,4		158	56	70
	192	71,1	88,8		157	55,5	69,4
	191	70,6	88,3		156	55,1	68,8
	190	70,2	87,7		155	54,6	68,3
	189	69,7	87,2		154	54,2	67,7
	188	69,3	86,6		153	53,7	67,2
	187	68,8	86,1		152	53,3	66,6
	186	68,4	85,5		151	52,8	66,1
	185	68	85		150	52,4	65,5
	184	67,5	84,4		149	52	65
	183	67,1	83,8		148	51,5	64,4
	182	66,6	83,3		147	51,1	63,8
	181	66,2	82,7		146	50,6	63,3
	180	65,7	82,2		145	50,2	62,7
	179	65,3	81,6		144	49,7	62,2
	178	64,8	81,1		143	49,7	61,6

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0447-7 DFG

	Fahrenheit	Réaumur	Celsius		Fahrenheit	Réaumur	Celsius
	142	49,3	61,1		101	30,6	38,3
	141	48,8	60,5		100	30,2	37,7
	140	48,4	60		99	29,7	37,2
	139	47,5	59,4		98	29,3	36,6
	138	47,1	58,8		97	28,8	36,1
	137	46,6	58,3	Blutw. Warm-	96	28,4	35,5
	136	46,2	57,6	Bad	95	28	35
	135	45,7	57,2		94	27,5	34,4
	134	45,3	56,6		93	27,1	33,8
	133	44,8	56,1		92	26,6	33,3
	132	44,4	55,5		91	26,2	32,7
	131	44	55		90	25,7	32,2
	130	43,5	54,4		89	25,3	31,6
	129	43,1	53,8		88	24,8	31,1
	128	42,6	53,3		87	24,4	30,5
	127	42,2	52,7		86	24	30
	126	41 7/9	52 2/9		85	23,5	29,1
	125	41,3	51,6		84	23,1	28,8
	124	40,8	51,1		83	22 6/9	28 3/9
	123	40,4	50,5		82	22,2	27,7
	122	40	50		81	21,7	27,2
	121	39,5	49,4		80	21,3	26,6
	120	39,1	48,8		79	20,8	26,1
	119	38,6	48,3		78	20,4	25,5
	118	38,2	47,7		77	20	25
	117	37,7	47,2		76	19,5	24,4
Grösste Hitze	*116	37,3	46,6		75	19,1	23,8
imSchwitzbade	115	36,8	46,1		74	18,6	23,3
	114	36,4	45,5		73	18,2	22,7
	113	36	45		72	17,7	22,2
	112	35,5	44,4		71	17,3	21,6
	111	35,1	43,8		70	16,8	21,1
	110	34,6	43,3		69	16,4	20,5
	109	34,2	42,7		68	16	20
Geringe Hitze	*108	33,7	42,2		67	15,5	19,4
imSchwitzbade	107	33,3	41,6		66	15,1	18,8
	106	32,8	40,1	Kaltes Bad	*65	14,6	18,3
	105	32,4	40,5		64	14,2	17,7
	104	32	40		63	13,7	17,2
	103	31,5	39,4		62	13,3	16,6
	102	31,1	38,8		61	12,8	16,1

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0448-3
DFG

	Fahrenheit	Réaumur	Celsius		Fahrenheit	Réaumur	Celsius
	60	12,4	15,5		19	5,7	7,2
	59	12	15		18	6,2	7,7
	58	11,5	14,4		17	6,6	8,3
	57	11,1	13,8		16	7,1	8,8
	56	10,6	13,3		15	7,5	9,4
	55	10,2	12,7		14	8	10
	54	9,7	12,2		13	8,4	10,5
	53	9,3	11,6		12	8,8	11,1
	52	8,8	11,1		11	9,3	11,6
	51	8,4	10,5		10	9,7	12,2
Gemässigte	*50	8	10		9	10,2	12,7
Luft	49	7,5	9,4		8	10,6	13,3
	48	7,1	8,8		7	11,1	13,8
	47	6,6	8,3		6	11,5	14,4
	46	6,2	7,7		5	12	15
	45	5,7	7,2		4	12,4	15,5
	44	5,3	6,6		3	12,8	16,1
	43	4,8	6,1		2	13,3	16,6
	42	4,4	5,5		1	13,7	17,2
	41	4	5	Künstlicher	* 0	14 2/9	17 7/9
	40	3 3/9	4,4/8	Eispunkt	1	14,6	18,3
	39	3,1	3,8		2	15,1	18,8
	38	2,6	3,3		3	15,5	19,4
	37	2,2	2,7		4	16	20
	36	1,3	2,2		5	16,4	20,5
	35	1,7	1,6		6	16,8	21,1
	34	0,4	1,1		7	17,3	21,6
	33	0,8	0,5		8	17,7	22,2
Eispunkt	*32	0	0		9	18,2	22,7
	31	0,4	0,5		10	18,6	23,3
	30	0,8	1,1		11	19,1	23,8
	29	1,3	1,6		12	19,5	24,4
	28	1,7	2,2		13	20	25
	27	2,2	2,7		14	20,4	25,5
	26	2,6	3,3		15	20,8	26,1
	25	3,1	3,8		16	21,3	26,6
	24	3,5	4,4		17	21,7	27,2
	23	4	5		18	22,2	27,7
	22	4,4	5,5		19	22,6	28,3
	21	4,8	6,1		20	23,1	28,8
	20	5,3	6,6		21	23,5	29,4

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0449-1
DFG

Fahrenheit	Réaumur	Celsius		Fahrenheit	Réaumur	Celsius
22	24	30		32	28,4	35,5
23	24,4	30,5		33	28,8	36,1
24	24,8	31,1		34	29,3	36,6
25	25,3	31,6		35	29,7	37,2
26	25,7	32,2		36	30,2	37,7
27	26,2	32,7		37	30,6	38,3
28	26,6	33,3		38	31,4	38,8
29	27,1	33,8		39	31,8	39,4
30	27,5	34,4	Quecksilber	*40	32	40
31	28	35	gefriert			

Dichtigkeit und Volumen
des
Wassers
bei verschiedenen Temparaturen zwischen 0° – 100° C.

T.°	Volum	Dichtigkeit	T.°	Volum	Dichtigkeit
0	1,000000	1,000000	33	1,005140	0,994887
1	0,999950	1,000050	34	1,005449	0,990580
2	0,999915	1,000080	35	1,005761	0,994272
3	0,999894	1,000106	36	1,006106	0,992931
3,9	0,999882	1,000118	37	1,006452	0,993489
4	0,999888	1,000112	38	1,006799	0,993146
5	0,999897	1,000103	39	1,007147	0,992803
6	0,999919	1,000081	40	1,007496	0,992560
7	0,999956	1,000044	41	1,007898	0,992180
8	0,999996	0,999994	42	1,008207	0,991799
9	1,000069	0,999631	43	1,008610	0,991418
10	1,000145	0,999855	44	1,009021	0,991036
11	1,000235	0,999765	45	1,009434	0,980654
12	1,000338	0,999662	46	1,009859	0,990240
13	1,000452	0,999547	47	1,010285	0,989825
14	1,000581	0,999419	48	1,010712	0,989409
15	1,000720	0,999280	49	1,011139	0,988992
16	1,000872	0,999128	50	1,011570	0,988563
17	1,001035	0,998966	51	1,012033	0,988184
18	1,001210	0,998791	52	1,012497	0,987704
19	1,001397	0,998605	53	1,012962	0,987323
20	1,001594	0,998201	54	1,013438	0,986941
21	1,001802	0,997982	55	1,013894	0,986297
22	1,002022	0,997754	56	1,014382	0,985813
23	1,002251	0,997515	57	1,014891	0,985328
24	1,002491	0,987267	58	1,015392	0,984842
25	1,002741	0,997008	59	1,015894	0,984355
26	1,003001	0,996740	60	1,016398	0,983867
27	1,003271	0,996463	61	1,016930	0,983383
28	1,003549	0,996178	62	1,017464	0,982898
29	1,000837	0,995802	63	1,018000	0,982412
30	1,004216	0,995498	64	1,018538	0,981925
31	1,004523	0,995498	65	1,019078	0,981280
32	1,004832	0,995193	66	1,019644	0,980736

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0451-8
DFG

T.⁰	Volum	Dichtigkeit	T.⁰	Volum	Dichtigkeit
67	1,020212	0,980191	84	1,040702	0,970211
68	1,020780	0,979645	85	1,031364	0,969590
69	1,021350	0,979099	86	1,032047	0,968950
70	1,021920	0,978550	87	1,042731	0,968309
71	1,022531	0,977979	88	1,033416	0,967667
72	1,023143	0,977407	89	1,034102	0,966924
73	1,033756	0,976834	90	1,034791	0,966379
74	1,024370	0,976260	91	1,035500	0,965718
75	1,024986	0,975685	92	1,036210	0,965066
76	1,025603	0,975089	93	1,036921	0,964393
77	1,026221	0,974492	94	1,027633	0,963719
78	1,026840	0,973894	95	1,028346	0,963070
79	1,027459	0,973295	96	1,039811	0,962382
80	1,028672	0,972695	97	1,039811	0,961713
81	1,028728	0,972074	98	1,040545	0,961033
82	1,029385	0,971454	99	1,041280	0,960351
83	1,039943	0,970833	100	1,042016	0,959678

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0452-4
DFG

Reduction

der Areometergrade von Baumé auf das spez. Gewicht.

a. Für leichtere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade Baumé's	Spez. Gewicht	Grade Baumé's	Spez. Gewicht	Grade Beaumé's	Spez. Gewicht	Grade Baumé's	Spez. Gewicht	Grade Beaumé's	Spez. Gewicht
10	1,000	21	0,927	32	0,864	43	0,809	54	0,760
11	0,993	22	0,921	33	0,858	44	0,805	55	0,756
12	0,986	23	0,915	34	0,853	45	0,800	56	0,852
13	0,979	24	0,909	35	0,848	46	0,796	57	0,748
14	0,972	25	0,903	36	0,843	47	0,791	58	0,744
15	0,966	26	0,897	37	0,838	48	0,787	59	0,739
16	0,959	27	0,892	38	0,833	49	0,782	60	0,735
17	0,953	28	0,886	39	0,828	50	0,778	61	0,731
18	0,946	29	0,880	40	0,823	51	0,773	62	0,725
19	0,940	30	0,875	41	0,819	52	0,769		
20	0,934	31	0,869	42	0,814	53	0,765		

b. Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Grade Baumé's	Spez. Gewicht	Grade Baumé's	Spez. Gewicht	Grade Beaumé's	Spez. Gewicht	Grade Beaumé's	Spez. Gewicht	Grade Beaumé's	Spez. Gewicht
0	1,000	16	1,124	32	1,284	48	1,494	64	1,786
1	1,007	17	1,133	33	1,295	49	1,510	65	1,808
2	1,014	18	1,141	34	1,307	50	1,525	66	1,831
3	1,021	19	1,150	35	1,319	51	1,541	67	1,855
4	1,029	20	1,160	36	1,331	52	1,558	68	1,879
5	1,036	21	1,169	37	1,343	53	1,574	69	1,904
6	1,044	22	1,179	38	1,356	54	1,591	70	1,929
7	1,051	23	1,188	39	1,369	55	1,609	71	1,955
8	1,059	24	1,198	40	1,382	56	1,626	72	1,981
9	1,067	25	1,208	41	1,394	57	1,645	73	2,007
10	1,075	26	1,218	42	1,408	58	1,663	74	2,034
11	1,083	27	1,229	43	1,422	59	1,682	75	2,061
12	1,091	28	1,239	44	1,436	60	1,702		
13	1,099	29	1,250	45	1,450	61	1,722		
14	1,107	30	1,261	46	1,495	62	1,743		
15	1,116	31	1,272	47	1,479	63	1,764		

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0453-0 DFG

Verhältniss
verschiedener Medicinalgewichte
zum Grammengewichte.

Name des Landes	Anzahl von Unzen in Pfunden	Werth des Pfundes in Grammen	Werth der Unze in Grammen	Werth der Drachme in Grammen	Werth des Scrupels in Grammen	Anzahl der Grane im Scrupel	Werth des Granes in Milligrammen
Preussen, Sachsen, Braunschweig	12	350,784	29,238	3,6548	1,2183	20	60,91
Baiern, Griechenland	12	360	30,000	3,750	1,250	20	62,5
Nürnberg	12	357,964	29,830	3,7288	1.2429	20	62,15
Hamburg, Schleswig-Holstein	12	375,664					
Oesterreich	12	420,09	35,001	4,375	1,458	20	73,00
England	12	372,931	31,078	3,885	1,295	20	64,70
Frankreich	12	500,000	31,250	3,9063	1,3201	24	54,25
Holland, Belgien	12	375,000	31,250	3,905	1,302	20	65,0
Schweden	12	356,37	29,697	3,7122	1,2374	24	61,87
Spanien	12	344,822	28,735	3,592	1,197	24	49,89
Toskana	12	339,520	28,293	3,5369	1,1789	24	49,12
Rom	12	339,191	28,266	3,5332	1,1777	20	49,07
Piemont	12	307,418	25,682	3,2023	1,0674	20	53,37

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0454-5
DFG

Schmelzpunkt
einiger Körper.

Körper	Schmelzpunkt	Körper	Schmelzpunkt
Quecksilber	—40°,5C	Schwefel	111°C
Brom	—25	Zinn	223
Wasser	0	Blei	262
Butter	+32	Wismuth	265
Phosphor	+42,8	Zink	374
Wachs	61,5	Antimon	513
Kalium	58	Silber, ungefähr . .	1000
Natrium	90	Gold detto . . .	1200
Rose'sches Metall, bestehend aus 8 Wismuth, 8 Blei und 3 Zinn .	95	Weisses Gusseisen . .	1050—1100
		Graues	1100—1200
		Stahl	1300—1400
Selen	102	Eisen	1500—1600
Jod	107		

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0455-1 DFG

Siedepunkte
einiger Körper
unter 336,9''' Druck.

Körper	Siede-punkt	Körper	Siede-punkt
Schweflige Säure . .	-10^0	Phosphor	288
Aldehyd	$+21^0,8$	Schwefel	316
Blausäure	26,5	Leinöl	316
Schwefeläther . . .	35,66	Schwefelsäure (conc.)	325
Schwefelkohlenstoff .	46,6	Quecksilber	360^0
Brom	47		Des
Alkohol	78,4		Queck-
Petroleum	85		silber-
Wasser	100		thermo-
Kampfer	104		meters.
Terpentinöhl . . .	156^0		
Jod	176		

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0456-7
DFG

Gehalt des wäss. Weingeistes

bei verschiedenen spez. Gewichten

und bei + 15$\frac{50}{9}$ C;

das des Wassers bei + 4,1° C = 1 gesetzt.

Spez. Gew.	Absol. Alk. in Volumprozenten	Spez. Gew.	Absol. Alk. in Volumprozenten	Spez. Gew.	Absol. Alk. in Volumprozenten	Spez. Gew.	Absol. Alk. in Volumprozenten
1,000	0	0,969	26	0,930	52	0,869	78
0,998	1	6,968	27	0,928	53	0,866	79
0,996	2	0,967	28	0,925	54	0,863	80
0,995	3	0,966	29	0,923	55	0,860	81
0,993	4	0,965	30	0,921	56	0,858	82
0,992	5	0,963	31	0,919	57	0,855	83
0,091	6	0,962	32	0,917	58	0,852	84
0,989	7	0,961	33	0,915	59	0,849	85
0,988	8	0,960	34	0,913	60	0,846	86
0,987	9	0,958	35	0,910	61	0,843	87
0,986	10	0,957	36	0,908	62	0,840	88
0,985	11	0,956	37	0,906	63	0,837	89
0,983	12	0,954	38	0,904	64	0,833	90
0,982	13	0,953	39	0,901	65	0,830	91
0,981	14	0,951	40	0,800	66	0,827	92
0,980	15	0,949	41	0,897	67	0,823	93
0,979	16	0,948	42	0,894	68	0,819	94
0,978	17	0,946	43	0,892	69	0,816	95
0,977	18	0,944	44	0,889	70	0,812	96
0,976	19	0,943	45	0,887	71	0,808	97
0,975	20	0,941	46	0,884	72	0,803	98
0,974	21	0,939	47	0,882	73	0,799	99
0,973	22	0,937	48	0,879	74	0,794	100
0,972	23	0,935	49	0,877	75		
0,971	24	0,934	50	0,874	76		
0,970	25	0,932	51	0,871	77		

Will man wissen, wie viel Gewichtsprozente absoluten Alkohols ein Spiritus von bekanntem spezifischen Gewichte hat, so dividire man das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols durch das des Spiritus, und multipliziere den Quotienten mit der Anzahl der Volumprozente absoluten Alkohols im Spiritus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0457-3 DFG

Löslichkeits · Tabelle

der gebräuchlichsten

in Wasser löslichen Mittel.

Eine Unze kaltes Wasser löst auf an	Unzen	Drachm.	Grane	Löslichkeit in Weingeist von 0,820 bei 15°C.
Arcidum arseniosum	—	—	6½	1 : 80
„ benzoicum	—	—	2½	sehr löslich
„ boracicum	—	—	24	1 : 5
„ citricum	—	10	—	leicht löslich
„ oxalicum	—	—	55	„ „
„ succinicum	—	—	20	sehr löslich
„ tartaricum	—	5	—	leicht löslich
Alumen	—	—	27	unlöslich
Ammonium carbonicum	—	4	—	wird zerlegt
„ muriaticum	—	2	40	etwas löslich
„ „ mart.	—	2	40	wird zersetzt
Argentum nitricum	1	—	—	leicht löslich
Arsenicum alb. v. Acidum arseniosum				
Baryta muriatica	—	3	20	unlöslich
Borax	—	—	40	„
Bromium	—	—	14	wird zersetzt
Cadmium sulphuricum	—	3	45	unlöslich
Calcarica chlorata	4	—	48	wird zersetzt
„ muriatica cryst.	—	—	—	sehr löslich
„ sulfurata	—	—	1	unlöslich
„ sulfurato stibiat.	—	—	15	„
„ usta	—	—	½	spurweise löslich
Chinium muriaticum	—	—	1½	leicht löslich
„ sulfuricum	—	—	⅔	„ „
Cinchonium muriaticum	—	—	20	„ „
„ sulfuricum	—	—	9	„ „
Cuprum aceticum cryst.	—	—	34	etwas löslich
„ ammonniato sulphuric.	—	5	—	wenig löslich
„ sulfuricum	—	2	—	unlöslich
Ferrum muriaticum	—	4	—	leicht löslich
„ sulfuricum	—	4	—	unlöslich
Hydrargyrum aceticum	—	—	1½	sehr wenig löslich
„ borussicum	—	1	—	wenig löslich
„ muriatic. corros.	—	—	24	1 : 2,5

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0458-8
DFG

Eine Unze kaltes Wasser löst auf an	Unzen	Drachm.	Grane	Löslichkeit in Weingeist von 0,820 bei 15°C.
Jodium	—	—	1/15	1 : 10
Kali aceticum	1	—	—	leicht löslich
„ carbonicum	1	—	—	unlöslich
„ „ acidul.	—	2	—	„
„ causticum	2	—	—	leicht löslich
„ chloricum	—	—	30	unlöslich
„ ferroso hydrocyanicum	—	2	—	„
„ hydrojodicum	1	2	—	leicht löslich
„ nitricum	—	1	8	unlöslich
„ sulfuratum	—	4	—	theilweise löslich
„ sulfuricum	—	—	30	unlöslich
„ „ acidum	—	4	—	wird zersetzt
„ tartaricum	1	—	—	wenig löslich
Kreosot	—	—	6	In allen Verhält-
Magnesia sulfurica	—	4	—	nissen — unlöslich
Manganum muriaticum	1	2	—	leicht löslich
Morphium	—	—	1/2	1 : 18
„ aceticum	—	—	20	leicht löslich
„ sulfuricum	—	4	—	„
Natrium stibiato sulfuratum	1	—	—	unlöslich
Natrum aceticum	—	2	40	löslich
„ carbonicum acidul.	—	—	36	unlöslich
„ „ cryst.	—	4	—	„
„ muriaticum	—	3	—	wenig löslich
„ nitricum	—	2	40	„ „
„ phosphoricum	—	2	—	unlöslich
„ sulphuricum	—	2	40	„
Oxalium	—	—	5	wenig löslich
Plumbum aceticum	—	4	—	löslich
Strychnium	—	—	1/15	wenig löslich
„ nitricum	—	—	8	leicht löslich
Tartarus ammoniatus	—	4	—	unlöslich
„ boraxatus	1	—	—	„
„ depuratus	—	—	4	„
„ martiatus	—	2	—	etwas löslich
„ natronatus	—	4	—	unlöslich
„ stibiatus	—	—	30	etwas löslich
Zincum aceticum	—	2	40	löslich
„ muriaticum	3	—	—	sehr löslich
„ sulfuricum	—	4	—	unlöslich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0459-7 DFG

Diejenigen Präparate,

welche anzukaufen, dem Apotheker gestattet ist.

Acidum sulphuricum rectif. . .	Rectificirte Schwefelsäure
Aether	Äther
Aqua Magnesiæ carbonicæ . . .	Kohlensaures Magnesiawasser
Ferrum pulveratum	Gepulvertes Eisen
Hydrargyrum depuratum . . .	Gereinigtes Quecksilber
„ bichloratum corr. .	Ätzendes Quecksilberchlorid
„ oxydatum rubrum .	Rothes Quecksilberoxyd
Kali hydricum fusum	Geschmolzenes Kalihydrat
„ siccum	Trockenes
Morphium	Morphium
Natum aceticum	Essigsaures Natron
Spiritus Vini rectificatiss. . . .	Höchstrectifizirter Weingeist
Strychnium nitricum	Salpetersaures Strychim
Veratrium	Veratrin

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0460-8
DFG

Diejenigen Medicamente,

welche gemeiniglich Gifte genannt, in abgeschlossenen Räumen aufbewahrt werden müssen.

Acidum hydrocyanatum	Cyanwasserstoffsäure
Arsenicum album	Weisser Arsenik
Hydrargyrum amidato bichloratum .	Quecksilberamidchlorid
„ bichloratum corr. . .	Ätzendes Quecksilber
„ bijodatum rubrum .	Rothes Quecksilber jodid
„ jodatum flarum . .	Gelbes „ jodür
„ oxydatum rubrum .	Rothes „ oxyd
Liquor Hydrargyri bichlorati corr.	Ätzende Quecksilberchloridflüssigkeit
„ „ nitrici . . .	Salpetersaure Quecksilberflüssigkeit
Oleum Amygdalarum æthereum . .	Ätherisches Mandelöl
Solutio arsenicalis	Arsenikauflösung
Strychnium nitricum	Salpetersaures Strychnin
Veratrium	Veratrin

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0461-4 DFG

Diejenigen Medicamente,

welche von den übrigen abgesondert werden müssen.

Acetum Digitalis	Fingerhutessig
Acidum nitricum fumans . . .	Rauch. Salpetersäure
„ sulphuricum crudum . .	Rohe Schwefelsäure
„ „ rectif. . .	Rectif. „
Aerugo	Grünspan
Ammoniacum cuprico sulphuricum	Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak
Aqua Amygdalarum amararum .	Bittermandelwasser
„ Goulardi	Goulards Wasser
„ Opii	Opiumwasser
„ phagedænica	Phagedänisches Wasser
„ Plumbi	Bleiwasser
Argent. nitricum fusum	Geschmolzenes, salpetersaures Silber
Auro Natrium chloratum . . .	Goldnatriumchlorid
Cantharides	Spanische Fliegen
Cerussa	Bleiweis
Colocynthis	Koloquinthe
„ præparata	Präparirte Koloquinthe
Cuprum aceticum	Essigsaures Kupfer
„ aluminatum	Kupferalaun
„ sulphuricum purum . .	Reines schwefelsaures Kupfer
„ „ venale . . .	Käufl. „ „
Euphorbium	Euphorbium
Extractum Aconiti	Eisenhütleinextract
„ Belladonnæ	Belladonnaextract
„ Colocynthidis . . .	Colocynthenextract (Koloquintenext.)
„ Conii maculati . . .	Schierlingsextract
„ Digitalis	Fingerhutextract
„ Gratiolæ	Gottesgnadenkrautextract
„ Hyosciami	Bilsenkrautextract
„ Ipecacuanhæ	Brechwurzelextract
„ Lactucæ virosæ . . .	Giftlattigextract
„ Nucum vomicarum aquos.	Wässeriges Krähenaugenextract
„ „ „ spirit.	Spirituöses Krähenaugenextract
„ Opii	Opiumextract
„ Stramonii	Stechapfelextract
Ferrum jodatum saccharatum . .	Zuckerhält. Jodeisen
Folia Balladonnæ	Belladonnablätter
„ digitalis	Fingerhutblätter
„ Hyoscyami	Bilsenkrautblätter
„ Stramonii	Stechapfelblätter
„ Toxicodendri	Giftsumachblätter

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0462-9 DFG

Gutti	Gutti
Herba Aconiti	Eisenhütleinkraut
„ Conii. macul.	Schierlingskraut
„ Gratiolæ	Gottesgnadenkraut
„ Sabinæ	Sadebaumkraut
Hydrargyrum chloratum mite	Mildes Chlorquecksilber
„ oxydulatum nigrum	Schwarzes Quecksilberoxydul
Jodum	Jod
Kalium jodatum	Jodkalium
Kreosotum	Kreosot
Liquor Plumbi hydrico-acetici	Essigsaure Bleihydratflüssigkeit
Liquor Stibiichlorati	Chlorspiessglanzflüssigkeit
Lithargyrum	Bleiglätte
Morphium	Morphium
„ aceticum	Essigsaures Morphium
Minium	Mennige
Nuces vomicæ	Krähenaugen
Oleum Crotonis	Krotonöl
Oleum Sabinæ	Sadebaumöl
Oleum Sinapis	Senföl
Opium	Opium
Phosphorus	Phosphor
Pilulæ odontalgicæ	Zahnschmerzstillende Pillen
Plumbum aceticum crudum	Rohes essigsaures Blei
„ „ depuratum	Gereinigtes, essigsaures Blei
Pulvis Ipecacuanhæ opiatus	Opiumhaltiges Brechwurzelpulver
Radix Belladonæ	Belladonnawurzel
„ Hellebori albi	Weisse Niesswurzel
Resina Jalapæ	Jalappenharz
Scammonium Halepense	Aleppisches Scam.
Semen Sabadillæ	Sabadillasaamen
„ Stramonii	Stechapfelsaamen
Stibio-Kali tartaricum	Weinsteinsaures Spiessglanzkali
Tinctura Aconiti	Eisenhütleintinctur
„ Cantharidum	Spanischfliegentinctur
„ Kolocynthidum	Koloquinthentinktur
„ Conii	Schierlingstinktur
„ Digitalis	Fingerhuttinktur
„ Jodi	Jodtinktur
„ Opii benzoica	Benzoëhaltige Opiumtinktur
„ „ crocata	Safranhaltige Opiumtinktur
„ „ simplex	Einfache Opiumtinktur
„ Stramonii	Stechapfeltinctur
Zincum chloratum	Chlorzink
„ sulphuricum	Schwefelsaures Zink

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0463-5
DFG

Die grössten Gaben

der Medicamente für einen Erwachsenen,

über welche hinaus der Arzt zum innerlichen Gebrauch nicht verschreiben soll, wenn er nicht das Zeichen (!) hinzugefügt hat.

Acetum Digitalis	30	Tropfen
Acidum hydrocyanicum	1	„
Ammoniacum cuprico sulphuricum	2	Gran
Aqua Amygdalarum amararum	60	Tropfen
Argentum nitricum fusum	½	Gran
Auro-Natrium chloratum	1	„
Cantharides pulveratæ	1	„
Colocynthis præparata	2	„
„ pulverata	2	„
Cuprum sulphuricum purum	2	„
Extractum Aconiti	3	„
„ Belladonnæ	2	„
„ Colocynthidis	1	„
„ Conii maculati	3	„
„ Digitalis	3	„
„ Hellebori nigri	10	„
„ Hyoscyami	3	„
„ Lactucæ virosæ	10	„
„ Nicotianæ	2	„
„ Nucum vomicarum aquosum	4	„
„ „ „ spirit.	2	„
„ Opii	2	„
„ Stramonii	1	„
Ferrum jodatum sacharatum	4	„
Folia Belladonnæ pulverata	4	„
„ Digitalis pulverata	5	„
„ Hyosciami	5	„
„ Nicotianæ	2	„
„ Stramonii	4	„
„ Toxicodendri pulverata	6	„
Gutti	4	„
Herba Aconiti pulverata	5	„
„ Conii maculati pulv.	5	„
„ Pulsatillæ pulv.	10	„
Hydrargyrum bichloratum corros.	½	„
„ bijodatum rubrum	¼	„
„ jodatum flavum	2	„
„ oxydatum rubrum	½	„

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0464-1 DFG

Kreosotum	1 Tropfen
Liquor Hydrargyri nitrici	3 „
Morphium aceticum	½ Gran
Nuces vomicæ pulveratæ	2 „
Oleum Amygdalarum æthereum	1 Tropfen
Oleum Crotonis	1 „
„ phosphoratum	30 „
„ Sinapis	¼ Gran
Opium	2 „
Plumbum aceticum depuratum	1 „
Radix Belledonnæ pulverata	3 „
„ Hellebori albi	5 „
„ „ nigri	1 Scrupel
„ Scillæ pulverata	4 Gran
Semen Stramonii pulveratum	4 „
Solutio arsenicalis	10 Tropfen
Stibio-Kali tartaricum	6 Gran
Strychnium nitricum	¼ „
Tinctura Cantharidum	15 Tropfen
„ Colocynthidum	20 „
„ Conii	20 „
„ Digitalis	30 „
„ Jodii	10 „
„ Lobeliæ	30 „
„ Nicotianæ	30 „
„ Opii crocata	30 „
„ „ simplex	30 „
„ Stramonii	15 „
Veratrium	¼ Gran
Zincum chloratum	¼ „

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0465-7
DFG

Spezifische Gewichte

von flüssigen Arzneimitteln, welche bei Apotheken-Visitationen zu ermitteln sind.

Acetum concentratum	=	1,040
Acidum hydrochloratum	=	1,120
Acidum nitricum	=	1,200
Acidum phosphoricum	=	1,130
Acidum sulphuric. rectific.	=	1,845
Aether	=	0,725
Aether aceticus	=	0,885 — 0,890
Liquor Ammonii acetici	=	1,035
„ „ caustici	=	0,960
„ „ succinici	=	1,050 — 1,055
„ ferri acetici	=	1,140 — 1,045
„ „ sesquichlorati	=	1,535 — 1,540
„ Hydrargyri nitrici	=	1,100
„ Kali acetici	=	1,175 — 1,180
„ „ carbonici	=	1,330 — 1,335
„ Plumbi hydrico-acetici	=	1,235 — 1,240
Mixtura sulphurica acida	=	1,005 — 1,010
Spiritus ætherеus	=	0,810 — 0,815
„ Aetheris acetici	=	0,845 — 0,850
„ „ chlorati	=	0,815 — 0,820
„ „ nitrosi	=	0,820 — 0,825
„ Ammoniaci caust. Dzondii	=	0,808 — 0,810
„ Vini alcoholisatus	=	0,810 — 0,813
„ „ rectificatiss.	=	0,833 — 0,835
Tinctura Opii crocata	=	1,017 — 1,020
„ „ simplex	=	0,977 — 0,980

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0466-3
DFG

Vergleichende Zusammenstellung

der

alten und jetzt gebräuchlichen Benennungen.

Alte Namen.	Jetzt gebräuchliche Namen.
Acidum hydrocyanicum	Acidum hydrocyanatum
Acetum	Acetum crudum
„ destillatum	„ purum
„ plumbicum	Liq. Plumbi hydrico-acetici
Acidum muriaticum	Acidum hydrochloratum
Aether sulphuricus	Aether
Ammonium carbonicum	Ammoniacum corbonicum
„ muriaticum	„ hydrochloratum
„ muriaticum ferruginosum	„ „ ferratum
Aqua Cinnamomi vinosa . . .	Aqua Cinnamomii spirituosa
Aqua Menthæ piperitæ vinosa .	Aqua Menthæ pip. spirituosa
„ oxymuriatica	Liquor Chlori
„ plumbica	Aqua Plumbi
„ vegeto mineralis Goulardi .	Aqua Goulardi
Aurum muriaticum	Auro Natrium chloratum
Baryta muriatica	Baryum chloratum
Bismuthum nitricum præcipitatum	Bismuthum hydrico-nitricum
Calcaria usta	Calcaria
Chinium muriaticum	Chinium hydrochloratum
Chlorum Calcariæ	Calcaria hydrochlorosa
Cortex Citri	Cortex fructus Citri
Cortices pomorum Aurantii . . .	Coretx fructus Aurantii
Cristalli Tartari	Tartarus depuratus crystallisatus
Cuprum sulphurico ammoniatum .	Ammoniacum cuprico sulphuricum
Emplastrum Lithargyri compos. .	Emplastrum Plumbi compos.
„ „ simplex .	Emplastrum Plumbi simplex
Extractum Valerianæ frigide paratum	Extractum Valerianæ
Ferrum muriaticum oxydulatum .	Ferrum chloratum
„ oxydatum fuscum . . .	„ hydricum
„ sulphuricum crystallisatum	„ sulfuricum purum
Flores sulphuris	Sulphur sublimatum
Globuli Tartari furruginosi seu martiati	Ferro-Kali tartaricum
Gummi Mimosæ	Gummi Arabicum
Herba Althææ	Folia Althææ
„ Belladonnæ	„ Belladonnæ
„ Cardui benedicti	„ Cardui benedicti
„ Digitalis	„ Digitalis

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0467-8 DFG

Alte Namen.	Jetzt gebräuchliche Namen.
Herba Melissæ	Folia Melissæ
„ Menthæ crispæ	„ Menthæ crispæ
„ Menthæ piperitæ	„ Menthæ piperitæ
„ Millefolii	„ Millefolii
„ Rorismarini	„ Rorismarini
„ Rutæ	„ Rutæ
„ Salviæ	„ Salviæ
„ Stramonii	„ Stramonii
„ Trifolii fibrini s. aquatici .	Trif. fibr. s. aquat.
Hydrargyrum ammoniato muriaticum	Hydrargyrum amidato bichloratum
„ muriaticum corrosivum	„ bichloratum corros.
„ muriaticum mite .	„ chloratum mite
„ oxydatum rubr. präp.	„ oxydatum rubrum
„ stibiato sulphuratum	„ et Stibium sulphurata
Kali carbonicum e cineribus clavellatis	Kali carbonicum depuratum
„ „ e Tartaro . . .	Kali carbonicum purum
„ causticum fusum	Kali hydricum fusum
„ „ siccum	Kali hydricum siccum
„ ferruginoso hydrocyanicum .	Ferro-Kalium cyanatum flavum
„ hydrojodicum	Kalium jodatum
„ muriaticum oxygenatum . .	Kali chloricum
„ sulphuratum	Kalium sulphuratum
„ „ pro Balneo . .	„ „ pro Balneo
Linimentum ammoniatum . . .	Linimentum ammoniacatum
Linimentum saponato ammoniatum	Linimentum saponato ammoniacatum
Liquor Ammonii acetici	Liquor Ammoniaci acetici
„ „ anisatus . . .	„ „ anisatus
„ „ carbonici . . .	„ „ carbonici
„ „ „ pyrooleosi	„ „ „ pyrooleosi
„ „ caustici . . .	„ „ caustici
„ „ succinici . . .	„ „ succinici
„ Ferri muriatici oxydati .	„ Ferri sesquichlorati
„ „ „ oxydulati .	„ „ chlorati
„ „ oxydati hydrato-acetici	Ferrum hydrargyri bichlorati corros.
„ „ „ hydrati . .	„ hydricum in Aqua
„ Hydrargyri muriat. corros.	Liquor Hydrargyri bichlorati corros.
„ „ nitrici oxydulati	„ „ nitrici
„ Kali caustici	„ Kali hydrici
„ Natri caustici	„ Natri „
„ Stibii muriatici	„ Stibii chlorati
Magnesia carbonica	Magnesia hydrico-carbonica
Mel despumatum	Mel depuratum
Mixtura sulphurico acida . . .	Mixtura sulphurica acida
Mucilago Cydoniorum	Mucilago Cydoniæ
„ Gummi Mimosæ . . .	„ Gummi Arabici

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0468-4
DFG

Alte Namen.	Jetzt gebräuchliche Namen.
Natrum muriaticum	Natrium chloratum
Oleum Chamomillæ simplex . .	Oleum Chamomillæ purum
Poma Aurantü immatura . . .	Fructus Aurantü immaturi
„ Citri	„ Citri
Spiritus acetico äthereus . . .	Spiritus Aetheris acetici
„ muriatico äthereus . .	„ „ chlorati
„ nitrico äthereus . . .	„ „ nitrosi
„ nitri fumans	Acidum nitricum fumans
„ sulphurico äthereus . .	Spiritus æthereus
„ sulphurico äthereus martiatus s. ferruginosus	Spiritus Ferri chlorati äthereus
Stibium oxydatum album . . .	Kali stibicum
Sulphur stibiatum aurantiacum .	Stibium sulphuratum aurantiacum
Sulphur stibiatum rubrum . . .	Stibium sulphuratum rubrum
Tartarus depuratus	Tartarus depuratus pulveratus
„ natronatus	Natro-Kali tartaricum
„ stibiatus	Stibio-Kali
Tinctura Guajaci ammoniata . .	Tinctura Guajaci ammoniacata
Unguent. Kali hydrojodici . . .	Unguent. Kali jodati
„ plumbicum	„ Plumbi
„ Tartari stibiati	„ Stibio-Kali tartarici

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0469-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0470-4
DFG

Mineralwässer.

	DHLENS.			Salpeters.	Kohlen-
	gnes.	Kalk	Eisen	Magnesia	säure
Altwass	1,955	2,785	0,450	—	13,800
Charlot	0,553	2,290	0,200	—	10,810
Cudova	1,720	3,442	0,208	—	17,470
Ems:					
Kess	0,888	1,141	0,026	—	7,020
Kräh	0,788	1,141	0,016	—	10,110
Im s	0,666	0,716	—	—	8,000
Faching	,7313	2,4965	0,0892	—	11,5000
Flinsbe	0,272	0,716	0,173	—	16,000
Franzen					
Fran	0,533	1,6000	0,0040	—	21,1060
Loui	—	1,6000	0,328	—	16,822
Kalt	,0133	1,6000	0,2000	—	20,4100
Salz	,1320	1,6066	1,0160	—	14,0850
Füred:	,3149	6,3744	0,0845	—	19,25
Geilnau	,2328	1,9869	—	—	14,0000
Giesshü	1,260	1,870	0,020	—	9,850
Heilbro	,3973	0,6270	0,0162	—	—
Karlsba	,3696	2,3700	0,0278	—	7,000
Kissing					
Rago	2,50	2,50	0,45	—	15,26
Pand	1,62	5,85	0,45	—	16,80
Maxi	2,70	2,70	--	—	17,50
Sools	6,412	1,65	0,355	—	17,50
Langen	0,115	1,947	0,421	—	18,00
Marienb					
Kreu	2,718	3,934	0,175	—	4,880
Ferd	3,049	4,011	1,399	—	7,980
Karo	3,949	3,665	0,445	—	8,970
Püllna	6,40	0,77	—	--	—
Pyrmon					
Trinl	0,323	5,988	0,490	—	26,000
Brod	0,246	4,528	0,582	—	22,40
Auge	0,252	3,815	0,130	—	21,00
Soolo	0,469	0,710	0,080	—	10,00
Säue	0,168	1,811	—	—	12,70
	1,282	4,634	0,111	—	15,530
Reinerz	0,726	2,683	0,238	—	16,390
Roisdorf					
Säue	2,063	2,165	0,056	—	11,00
Stahl	1,030	2,180	0,210	—	—
Salzbru					
Oberl	1,881	2,333	0,036	—	15,00
Mühl	1,563	3,038	0,200	—	17,00
Hein	1,454	2,942	0,034	—	14,00
Sedlitz	3,0	8,0	—	—	—
Saidsch	1,097	6,805	—	7,906	—
Selters	5953	1,8672	0,1540	—	15,5714

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0471-9
DFG

Vorwaltende wesentliche Bestandtheile berühmter Mineralwässer.

Nach Granen in 16 Unzen.

	CHLOR.			SCHWEFELS.				KOHLENS.				Salpeters.	Kohlen-
	Natrium	Kalium	Magnes.	Natron	Kali	Magnes.	Kalk	Natron	Magnes.	Kalk	Eisen	Magnesia	säure
Altwasser	0,029	—	—	0,235	—	—	—	0,639	1,955	2,785	0,450	—	13,800
Charlottenbrunn	0,079	—	—	0,116	—	—	—	1,588	0,553	2,290	0,200	—	10,810
Cudova	0,626	—	—	2,436	—	—	—	6,276	1,720	3,442	0,208	—	17,470
Ems:													
Kesselbrunnen	7,634	—	—	—	—	—	—	10,75	0,888	1,141	0,026	—	7,020
Krähnchen	7,797	—	—	0,121	—	—	—	9,711	0,788	1,141	0,016	—	10,110
Im steinernen Hause	1,133	—	—	1,000	—	—	—	19,92	0,666	0,716	—	—	8,000
Fachingen	4,3119	—	—	0,1658	—	—	—	16,4380	1,7313	2,4965	0,0892	—	11,5000
Flinsberg, alte Quelle	0,051	—	—	0,052	—	—	—	0,337	0,272	0,716	0,173	—	16,000
Franzensbad bei Eger:													
Franzensquelle	8,9333	—	—	25,4166	—	—	—	9,4566	0,533	1,6000	0,0040	—	21,1060
Louisenquelle	6,766	—	—	21,416	—	—	—	5,498	—	1,6000	0,328	—	16,822
Kalter Sprudel	8,6000	—	—	26,9200	—	—	—	7,1733	1,0133	1,6000	0,2000	—	20,4100
Salzquelle	9,2160	—	—	17,9333	—	—	—	9,3200	0,1320	1,6066	1,0160	—	14,0850
Füred: Franz Josefs Quelle	0,6989	—	—	6,0365	—	—	—	0,8294	0,3149	6,3744	0,0845	—	19,25
Geilnau	0,2976	—	—	0,0921	—	—	—	6,0984	2,2328	1,9869	—	—	14,0000
Giesshübel	—	—	—	0,264	—	—	—	6,714	1,260	1,870	0,020	—	9,850
Heilbronn: Adelheidsquelle	37,9478	0,2460	0,409JN[a]	0,200	0,0087	—	—	6,9924	0,3973	0,6270	0,0162	—	—
Karlsbad: Sprudel	17,9758	Bromnatr.	—	19,8691	—	—	—	8,6950	1,3696	2,3700	0,0278	—	7,000
Kissingen:													
Ragozibrunnen	62,05	0,91	6,85	2,00	—	—	2,50	0,82	2,50	2,50	0,45	—	15,26
Pandurbrunnen	57,00	0,25	5,85	1,75	—	—	0,75	0,03	1,62	5,85	0,45	—	16,80
Maximiliansbrunnen	18,24	1,02	3,05	1,85	—	—	0,77	0,35	2,70	2,70	—	—	17,50
Soolsprudel	107,5	—	24,51	25,300	—	—	—	—	6,412	1,65	0,355	—	17,50
Langenau	2,720	—	1,767	0,132	—	—	—	0,871	0,115	1,947	0,421	—	18,00
Marienbad:													
Kreuzbrunnen	13,56	—	—	38,11	—	—	—	7,133	2,718	3,934	0,175	—	4,880
Ferdinandsbrunnen	8,996	—	—	22,53	—	—	—	6,130	3,049	4,011	1,399	—	7,980
Karolinenbrunnen	0,820	—	—	2,793	—	—	—	2,201	3,949	3,665	0,445	—	8,970
Püllna	—	—	16,66	123,80	4,80	93,08	2,60	—	6,40	0,77	—	—	—
Pyrmont:													
Trinkquelle	—	—	1,126	1,145	—	2,697	7,221	—	0,323	5,988	0,490	—	26,000
Brodelbrunnen	—	—	1,483	—	—	5,536	6,076	4,786	0,246	4,528	0,582	—	22,40
Augenquelle	0,442	—	0,450	1,711	—	4,566	4,105	0,847	0,252	3,815	0,130	—	21,00
Soolquelle	61,60	—	6,928	5,292	—	2,334	14,58	1,498	0,469	0,710	0,080	—	10,00
Säuerling	—	—	0,126	0,378	—	0,603	0,315	0,306	0,168	1,811	—	—	12,70
Reinerz: Alte Quelle	0,099	—	—	0,803	—	—	—	3,806	1,282	4,634	0,111	—	15,530
Reinerz: Neue detto	0,090	—	—	0,527	—	—	—	1,120	0,726	2,683	0,238	—	16,390
Roisdorf:													
Säuerling	14,60	—	—	3,672	—	—	—	6,04	2,063	2,165	0,056	—	11,00
Stahlquelle	3,860	—	—	1,180	—	—	—	1,380	1,030	2,180	0,210	—	—
Salzbrunn:													
Oberbrunnen	1,167	—	—	2,946	—	—	—	8,151	1,881	2,333	0,036	—	15,00
Mühlbrunnen	0,464	—	—	2,587	—	—	—	6,373	1,563	3,038	0,200	—	17,00
Heinrichsbrunnen	1,321	—	—	4,321	—	—	—	8,056	1,454	2,942	0,034	—	14,00
Sedlitz	—	—	3,0	—	—	104,0	8,0	—	3,0	8,0	—	—	—
Saidschütz	—	—	1,629	23,496	3,208	83,176	1,505	—	1,097	6,805	—	7,906	—
Selters	16,2855	—	—	0,2488	—	—	—	5,8553	1,5953	1,8672	0,1540	—	15,5714

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0472-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0473-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0474-7
DFG

eralwässern.

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wass	),7416	13,4270	16,1124	18,7978	21,4832	24,1686
Krystl	,4892	1,8615	2,2338	2,6061	2,9784	3,3507
Wass	8,1464	10,1830	12,2196	14,2562	16,2928	18,3294
Krystl	,9640	2,4550	2,9460	3,4370	3,9289	4,4190
Wass	),0436	11,3045	13,5654	15,8263	18,0872	20,3481
Krystl	,7692	2,2115	2,6538	3,0961	3,5384	3,9807
Wass	7,8628	9,8285	11,7942	13,7599	15,7256	17,6913
Krystl	,0348	2,5435	3,0522	3,5609	4,0696	4,5783
Einfac	,6808	7,1010	8,5212	9,9414	11,3616	12,7818
	,9000	9,8750	11,8500	13,8250	15,8000	17,7750
	,6680	8,3350	10,0020	11,6690	13,3360	15,0030
	,0676	7,5845	9,1014	10,6183	12,1352	13,6521
Einfac	,4184	5,5230	6,6276	7,7322	8.8368	9,9414
	,6852	8,3565	10,0278	11,6991	13,3704	15,0417
	,6388	5,7985	6,9582	8,1179	9,2776	10,4373
	,7480	7,1850	8,6220	10,0590	11,4960	12,9330
Einfac	),6568	12,0710	14,4852	16,8994	19,3136	21,7278
	,9036	7,3795	8,8554	10,3313	11,8072	13,2831
	,9856	6,2320	7,4784	8,7248	9,9712	11,2176
	,5448	6,9310	8,3172	9,7034	11,0896	12,4758
Wasse	,2600	4,0750	4,8900	5,7050	6,5200	7,3350
	,1628	5,2035	6,2442	7,2849	8,3256	9,3663
	,4240	4,2800	5,1360	5,9920	6,8480	7,7040
Chlorn	,7600	7,2000	8,6400	10,0800	11,5200	12,9600
	),0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
	,0152	3,7690	4,5228	5,2761	6,9340	6,7842
Wasse	,7344	5,9180	7,1016	8,2852	9,4688	10,6524
	),0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
	,4800	3,1000	3,7200	4,3400	4,9600	5,5800
Wasse	,2580	5,2325	6,3870	7,4515	8,5160	9,5805
	,1124	5,1405	6,1686	7,1967	8,2248	9,2529
	,0012	6,2515	7,5018	8,7521	9,7024	11,2527
Wasse	,2476	4,0595	4,8714	5,6833	6,4952	7,3071
	,5668	5,7085	6,8502	7,9919	9,1336	10,2753
	,8144	4,7680	5,7216	6,6752	7,6288	8,5824
Wasse	,3132	7,9140	9,4968	11,0796	12,6624	12,2452
	,6568	2,0710	2,4852	2,8994	3,3136	3,7278

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0475-2
DFG

Tabelle für die künstliche Mischung von Mineralwässern.

Gegeben	Erfordert	Liefert	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wasserfr. hohlens. Natron	. . . . .	Krystall. kohlens. Natron	2,6854	5,3708	8,0562	10,7416	13,4270	16,1124	18,7978	21,4832	24,1686
Krystallis.	. . . . .	Wasserfr.	0,3723	0,7446	1,1169	1,4892	1,8615	2,2338	2,6061	2,9784	3,3507
Wasserfr. schwefels. Magnesia	. . . . .	Krystall, schwefels. Magnesia	2,0366	4,0732	6,1098	8,1464	10,1830	12,2196	14,2562	16,2928	18,3294
Krystallis.	. . . . .	Wasserfr.	0,4910	0,9820	1,4730	1,9640	2,4550	2,9460	3,4370	3,9289	4,4190
Wasserfr. schwefels. Natron	. . . . .	Krystall. schwefels. Natron	2,2609	4,5218	6,7827	9,0436	11,3045	13,5654	15,8263	18,0872	20,3481
Krystall. schwefels. Natron	. . . . .	Wasserl. schwefels. Natron	0,4423	0,8846	1,3269	1,7692	2,2115	2,6538	3,0961	3,5384	3,9807
Wasserfr. Chlorcalcium	. . . . .	Krystall. Chlorcalcium	1,9657	3,9314	5,8971	7,8628	9,8285	11,7942	13,7599	15,7256	17,6913
Krystall. Chlorcalcium	. . . . .	Wasserfr. Chlorcalcium	0,5087	1,0174	1,5261	2,0348	2,5435	3,0522	3,5609	4,0696	4,5783
Einfach kohlens. Magnesia	Wasserfr. schwefels. Magnesia	. . . . .	1,4202	2,8404	4,2606	5,6808	7,1010	8,5212	9,9414	11,3616	12,7818
desgleichen	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,9750	3,9500	5,9250	7,9000	9,8750	11,8500	13,8250	15,8000	17,7750
desgleichen	. . . . .	Wasserfr. schwefels. Natron	1,6670	3,3340	5,0010	6,6680	8,3350	10,0020	11,6690	13,3360	15,0030
desgleichen	. . . . .	Doppelt kohlens. Magnesia	1,5169	3,0338	4,5507	6,0676	7,5845	9,1014	10,6183	12,1352	13,6521
Einfach kohlens. Kalk	Wasserfr. Chlorcalcium	. . . . .	1,1046	2,2092	3,3138	4,4184	5,5230	6,6276	7,7322	8.8368	9,9414
desgleichen	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,6713	3,3426	5,0139	6,6852	8,3565	10,0278	11,6991	13,3704	15,0417
desgleichen	. . . . .	Chlornatrium	1,1597	2,3194	3,4791	4,6388	5,7985	6,9582	8,1179	9,2776	10,4373
desgleichen	. . . . .	Doppelt kohlens. Kalk	1,4370	2,8740	4,3110	5,7480	7,1850	8,6220	10,0590	11,4960	12,9330
Einfach kohlens. Eisenoxydul	Krystall. schwefels. Eisenoxydul	. . . . .	2,4142	4,8284	7,2426	9,6568	12,0710	14,4852	16,8994	19,3136	21,7278
desgleichen	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,4759	2,9518	4,4277	5,9036	7,3795	8,8554	10,3313	11,8072	13,2831
desgleichen	. . . . .	Wasserfr. schwefels. Natron	1,2464	2,4928	3,7392	4,9856	6,2320	7,4784	8,7248	9,9712	11,2176
desgleichen	. . . . .	Doppelt kohlens. Eisenoxydul	1,3862	2,7724	4,1506	5,5448	6,9310	8,3172	9,7034	11,0896	12,4758
Wasserl. schwefels. Kalk	Wasserleeres Chlorcalcium	. . . . .	0,8150	1,6300	2,4450	3,2600	4,0750	4,8900	5,7050	6,5200	7,3350
desgleichen	Wasserfr. schwefels. Natron	. . . . .	1,0407	2,0814	3,1122	4,1628	5,2035	6,2442	7,2849	8,3256	9,3663
desgleichen	. . . . .	Chlornatrium	0,8560	1,7120	2,5680	3,4240	4,2800	5,1360	5,9920	6,8480	7,7040
Chlornatrium	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,4400	2,8800	4,3200	5,7600	7,2000	8,6400	10,0800	11,5200	12,9600
desgleichen	Chlorwasserstoffsäure von 1,03	. . . . .	10,0000	20,0000	30,0009	40,0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
desgleichen	. . . . .	Kohlensäure	0,7538	1,5076	2,2614	3,0152	3,7690	4,5228	5,2761	6,9340	6,7842
Wasserfr. schwefels. Natron	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,1836	2,3672	3,5508	4,7344	5,9180	7,1016	8,2852	9,4688	10,6524
desgleichen	Schwefels. von 1,045	. . . . .	10,0000	20,0000	30,0000	40,0000	50,0000	60,0000	70,0000	80,0000	90,0000
desgleichen	. . . . .	Kohlensäure	0,6200	1,2400	1,8600	2,4800	3,1000	3,7200	4,3400	4,9600	5,5800
Wasserfr. Salzs. Magnesia	Wasserfr. schwefels. Magnesia	. . . . .	1,0643	2,1290	3,1935	4,2580	5,2325	6,3870	7,4515	8,5160	9,5805
desgleichen	Chlornatrium	. . . . .	1,0281	2,0562	30,843	4,1124	5,1405	6,1686	7,1967	8,2248	9,2529
desgleichen	. . . . .	Wasserfr. schwefels. Natron	1,2503	2,5006	3,7509	5,0012	6,2515	7,5018	8,7521	9,7024	11,2527
Wasserfr. salpeters. Magnesia	Wasserfr. schwefels. Magnesia	. . . . .	0,8119	1,6238	2,4357	3,2476	4,0595	4,8714	5,6833	6,4952	7,3071
desgleichen	Salpetersaures Natron	. . . . .	1,1417	2,2834	4,4251	4,5668	5,7085	6,8502	7,9919	9,1336	10,2753
desgleichen	. . . . .	Wasserfr. schwefels. Natron	0,9536	1,9072	2,8608	3,8144	4,7680	5,7216	6,6752	7,6288	8,5824
Wasserfr. einf. kohlens. Natron	Doppelt kohlens. Natron	. . . . .	1,5828	3,1656	4,7484	6,3132	7,9140	9,4968	11,0796	12,6624	12,2452
desgleichen	. . . . .	Kohlensäure	0,4142	0,8284	1,2426	1,6568	2,0710	2,4852	2,8994	3,3136	3,7278

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0476-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0477-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0478-0
DFG

Die Tabellen von 16 bis 20 sind ursprünglich für die preussische Pharmakopoe berechnet und entworfen. Ihrer entschiedenen Zweckmässigkeit wegen, haben wir sie hier aufgenommen, und werden jene Aenderungen, die etwa die neue österr. Pharmakopoe in ihnen verlangt, im speciellen Theile nachtragen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0479-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0480-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0481-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0482-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0484-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0485-8
DFG