

aus welchem letzterem durch neuerliche Einwirkung von Jod und Kali das Jodoform hervorgeht, demnach, wenn man gleich Essigäther, Jod und Kali anwendet, die Ausbeute größer als obangeführte Ingredienzien zusammengebracht, ist.

Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung ergibt sich aus dem S. 62 Angeführten; in 100 Theilen besteht sie aus:

98,0 Jod,

1,5 Carbon,

0,5 Wasserstoff.

Der Jodcarbonwasserstoff bildet gelbe, wie Perlenmutter glänzende Blättchen, die gewürzhast safranartig riechen, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether hingegen leicht löslich sind, und in dieser Solution süßlich schmecken, sonst flüchtig wie auch verbrennbar sind.

Derselbe wird seiner heftigen Wirkung wegen in sehr geringen Gaben in Pillenform u. dgl. innerlich, dann mit einfachem Cerat, 12 Theile vom letzteren gegen 1 Theil des ersteren äußerlich gegen hartnäckige Hautausschläge gebraucht.

B. Metallische Stoffe der höheren Ordnung.

1. Argentum.

Das Silber als Naturproduct und Handelswaare ist im 1. Bande des Commentars, S. 24 erörtert, daher hier das in chemisch-pharmaceutischer Beziehung Wichtige in Betracht kommt, und zwar:

a) Argentum purum,

reines Silber; selbes wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe erhalten, wenn man cupellirtes Silber 1 Unze in 2 Unzen oder in hinreichender Menge reiner verdünnter Salpetersäure auflöst, zu dieser Flüssig-

forte mit angelegter Vorlage, so erhält man in der Vorlage ein nach solchem riechendes Fluidum.

feit eine in 3 Theilen Wasser bewirkte Solution von Kochsalz so lange eintropft, als noch ein Niederschlag entsteht, der mit destillirtem Wasser ausgefüßt und bei gelinder Wärme getrocknet wird.

Nun werden kohlen-saures Kali 3 Unzen in einem irdenen Tiegel zum Schmelzen erhitzt und dann nach und nach das auf obige Weise erhaltene Hornsilber eingetragen, wornach man Alles noch eine Viertelstunde lang im Feuer erhält, den Tiegel nach dem Erkalten zerschlägt und das am Boden befindliche Silber aufbewahrt.

Zu bemerken ist hierbei: Zur Darstellung des reinen Silbers ist es eben nicht notwendig, cupellirtes Silber zu nehmen, sondern es können auch alte silberne Geräthschaften oder dergleichen außer Cours gesetzte Münzen, eben so nur gewöhnliche verdünnte Salpetersäure genommen werden; nur ist der in diesem Falle gleichzeitig gebildete Niederschlag von Horn- oder schwefelsaurem Silber dem späterhin erhaltenen Niederschlage zuzusehen.

Die Auflösung selbst nimmt man am besten derart vor, daß man das Silber mittelst einer Feile zerkleinert, in einen Kolben mit dem doppelten Gewichte verdünnter Salpetersäure übergießt, und solchen in ein Sandbad gesetzt, gelinde erwärmt. Sollte die Reaction zu heftig erfolgen, sich nämlich häufige rothe Dämpfe entwickeln, so ist so viel Wasser zuzusehen, bis solche aufgehört haben sich zu bilden, und würde dann die Einwirkung zu schwach seyn, so muß man solche durch etwas gesteigerte Wärme unterstützen; wenn aber auch dann keine Gasentwicklung mehr zu bemerken, so ist wieder verdünnte Salpetersäure zuzusehen, bis endlich kein metallisches Silber mehr zu bemerken.

Die so erhaltene Silber-solution wird von dem etwa gebildeten Horn- und schwefelsauren Silber klar abgeseiht, mit 8 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, in ein geräumiges Präcipitir-glas gebracht, und nun mit der schon früher bereiteten und filtrirten (gereinigten) Kochsalz-solution unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe versetzt, bis keine weiße Trübung mehr erfolgt, welchen so gebildeten Niederschlag man durch ruhiges Absetzen sich am Boden sammeln läßt, von solchem die überstehende klare Flüssigkeit möglichst behutsam und vollständig abgießt, auf den Rückstand warmes Wasser gießt und dann auf ein Filtrum

bringt, darauf das Ausfüßen vollends vornimmt, endlich bei einer zuletzt bis $+ 80^{\circ}$ Reaum. gesteigerten Temperatur trocknet.

Der Ziegel, den man zur Reduction des Hornsilbers nimmt, muß feuerfest, nur zur Hälfte mit kohlensaurem Kali angefüllt seyn; hierauf wird er bedeckt in einen gut ziehenden Windofen gestellt und der Inhalt bei allmählig gesteigerter Hitze zum Schmelzen gebracht, wornach man das Eintragen des gut getrockneten noch heißen Hornsilbers in kleinen Portionen in die Mitte der schmelzenden Masse vornimmt, nach dessen Beendigung den Ziegel wieder bedeckt und solchen weiter die angegebene oder auch längere Zeit hindurch einer noch ziemlich vermehrten Hitze aussetzt, dann aber die Operation unterbricht, den Ziegel nach dem Erkalten in ein Gefäß, worin sich warmes Wasser befindet, bringt, das die Salzmasse auflöst, wo dann das reducirte Silber gesammelt, abgetrocknet und aufbewahrt wird.

Erläuterung. Kommt Silber mit wasserhaltiger Salpetersäure zusammen, so wird es auf Kosten der letzteren oxydirt, indem selbe an jenes einen Antheil Sauerstoff abgibt, welches gebildete Silberoxyd sich dann mit der übrigen Salpetersäure verbindet und im vorhandenen Wasser auflöst, während je nach der Statt gefundenen Einwirkung entweder Stickstoffoxydul oder Oxyd — welches letzteres in Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet — die nämlich wegen Statt gefundener partieller Desoxydirung der Salpetersäure hervorgegangen sind, gasförmig entweicht; war das angewendete Silber kupfer- oder bleihaltig, so lösen sich auch diese Metalle auf, nur das etwa vorhandene Gold bleibt in Form eines braunen Pulvers ungelöst zurück.

Das nun in der Flüssigkeit befindliche salpetersaure Silberoxyd erleidet durch das hinzugesetzte Kochsalz nachfolgend angegebene Zersetzung: Nimmt man an, die Kochsalzsolution enthalte salzsaures Natron, so verbindet sich zuerst die Salpetersäure des Silberosalzes mit dem Natron, wornach Salzsäure und Silberoxyd wechselseitig Bestandtheile abgeben, und zwar verbindet sich der Sauerstoff des letzteren mit dem Wasserstoff der ersteren zu Wasser, während der zweite Bestandtheil jener Säure, das Chlor nämlich, mit dem nun desoxydirten Silber zu Silberchlorid sich vereinigt, das als unlöslich zu Boden fällt und Hornsilber genannt wird; das vorhandene salpetersaure Kupferoxyd bleibt

nebst dem Natronsalpeter im vorhandenen Wasser aufgelöst; war Blei vorhanden, so bildet sich gleichzeitig Hornblei, das zum Theil gefällt wird, zum Theil aber aufgelöst bleibt — Wird aber nach Ansicht der meisten Chemiker angenommen, daß auch die Auflösung des Kochsalzes Natriumchlorid enthalte, so geht der Sauerstoff des Silberoxydes an das Natrium, dann das Chlor mit dem reducirten Silber in Verbindung, wornach gleichfalls aus der beiderseitigen Reaction Silberchlorid und salpetersaures Natron *) hervorgeht.

Wird nun das Hornsilber in das schmelzende kohlen-saure Kali eingetragen, so erfolgt nachbezeichneter Vorgang: Ein äquivalenter Antheil des letzteren läßt nämlich Carbonsäure fahren, während das zurückbleibende Kali und das Silberchlorid ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, wodurch dann $Ka\ Li\ m\ chl\ or\ id$ und $Sil\ ber\ o\ xy\ d$ entsteht. Letzteres läßt aber im Verlaufe der weiteren Erhizung seinen Sauerstoff fahren, wornach Silber regulinisch ausgeschieden wird, das je nach dem Grade der angewendeten Hitze in Gestalt kleiner Körner oder als eine zusammen-geschmolzene Masse sich absondert, während die über demselben befindliche Salzmasse aus Kaliumchlorid, dem unzersezt gebliebenen kohlen-sauren Kali und dem gebildeten Bleioxyd-Kali besteht. — Würde man das Hornsilber gleich mit dem kohlen-sauren Kali mengen und dann schmelzen, so erfolgt in der Periode der Zersetzung ein Aufschäumen, das wegen Uebersteigen und Spritzen gewöhnlich Verlust an Silber zur Folge hat, woraus sich die Nothwendigkeit des vorsichtigen Eintragens des wohlgetrockneten Hornsilbers in kleinen Portionen in die Mitte der schmelzenden Salzmasse ergibt; insbesondere bewirkt feucht eingetragenes Hornsilber ein Spritzen.

Sehr leicht, wenig umständlich und mit geringen Kosten läßt sich das Hornsilber reduciren, wenn man es im ausgewaschenen, noch feuchten Zustande in eine Porzellanschale bringt, mit 10 bis 15 Theilen destillirtem Wasser, dem man $\frac{1}{20}$ Theil Salzsäure

*) Diese Natronsalpeterflüssigkeit kann, nachdem das in selber vorhandene Kupfer durch zugetropftes kohlen-saures Natron als Carbonat gefällt worden, abgedampft, dann gelegentlich durch Zersetzung mit wasserhaltiger Schwefelsäure auf Scheidewasser benützt werden.

zugefetzt hat, anrührt, dann eine angemessene Quantität kleiner Schuhnägel einlegt, und die Schale mittelst einer Weingeistlampe erhitzt, wo man bald darauf die Reaction wahrnimmt, indem das Hornsilber allmählig verschwindet und sich regulinisches Silber in Form eines schwarzgrauen Pulvers abscheidet. Bemerket man, nachdem Alles mit einem Glasstabe umgerührt worden, durchaus keine weißen Theile mehr, so ist die Operation zu Ende, sucht dann die noch vorhandenen Nägel heraus, gießt die Flüssigkeit ab, setzt noch etwas stark verdünnte Salzsäure zu und läßt diese einige Zeit hindurch auf das Silber in der Wärme einwirken, um das selbst etwa noch anhängende Eisen aufzulösen, sammelt solches auf ein Filtrum, wäscht es mit reinem Wasser vollständig aus und trocknet das Filtrum, in Löschpapier eingeschlagen, an einem warmen Orte.

Die Erklärung des Vorganges bei Einwirkung des Eisens auf das mit salzsäurehaltigem Wasser angerührte Silberchlorid ist ganz einfach; das Eisen bemächtigt sich nämlich des Chlors vom Hornsilber und bildet Eisenchlorür oder nach partieller Wasserzersetzung salzsaures Eisenorydul, während Silber, und zwar in fein pulverigem Zustande, ausgeschieden wird, welches zuweilen auch unter der Bezeichnung *Argentum divisum* medicinische Anwendung findet und erforderlichen Falles durch Schmelzen mit Borax in einem irdenen Tiegel zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt werden kann.

Das reine Silber zeichnet sich durch eine eigenthümlich hellweiße Farbe, starken Metallglanz, dichtes Gefüge, große Elasticität, Dehnbarkeit und ein spezifisches Gewicht von 10,522 aus, ist härter als Gold, bleibt an der Luft wie auch im Wasser unverändert, schmilzt bei einer Hitze von etwa 22° Wegdw. und ist in reiner verdünnter Salpetersäure leicht zu einer wasserhellen Flüssigkeit auflöslich, woraus es durch Salzsäure oder deren Salze gänzlich in weißen käseartigen Flocken, als sogenanntes Hornsilber gefällt wird.

Unreines Silber liefert mit verdünnter Salpetersäure keine ungefärbte, sondern mehr oder weniger bläuliche Auflösung, in welcher zugetropfte blausaure Eisenkalisolution statt einen ganz weißen, einen röthlich oder bläulich gefärbten Niederschlag hervorbringt, was vorhandenes Kupfer und Eisen, so wie Schwefel-

saure Silberauflösung durch Erübung derselben vorhandenes Blei anzeigt; der bei der Auflösung in reiner verdünnter Salpetersäure zurückbleibende gefärbte Rückstand ist gewöhnlich Gold.

Das zertheilte Silber oder Silberpulver (*Argentum divisum*) hat nach dem Trocknen eine grauweiße Farbe, ist mattglänzend, durch Reiben mit einem glatten Körper wird es aber glänzender, sonst verhält sich solches wie oben angegeben.

Anwendung. Das reine Silber wird zur Darstellung anderer Präparate und das zertheilte Silber wie gesagt auch mit Zucker u. s. w. zusammengerieben innerlich verwendet.

Die vorzüglichsten Silberpräparate, welche medicinische Anwendung finden, sind:

a) *Argentum oxydatum.*

Oxydum Argenti, Silberoxyd.

Um solches darzustellen, wird kry stallisirtes salpetersaures Silberoxyd eine beliebige Menge in dem 30fachen Gewichte destillirten Wassers in einem geräumigen Cylinderglase aufgelöst und dieser Solution so viel reine Kalilauge zugesetzt, bis solche bedeutend vorwaltet, was man an der starken Bläuung des rothen Lakmuspapieres bemerkt; den so gebildeten Niederschlag läßt man gehörig absetzen, sammelt ihn auf ein weißes Filtrum, wäscht ihn gehörig mit destillirtem Wasser aus, trocknet dann das Filtrum, in Löschpapier eingeschlagen, bei sehr mäßiger Wärme, und bewahrt das erhaltene Präparat, sorgfältig vor dem Lichte geschützt, wohl verschlossen auf.

Die Darstellung des Silberoxydes aus dem angewendeten Salze gründet sich auf die nähere Affinität des Kalis zur Salpetersäure, womit ein in Wasser lösliches Kalinitrat entsteht, während das im Silbersalze schon vorhandene Oxyd ausgeschieden wird; der Ueberschuß an Fällungsmittel ist nöthig, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, sohin das Präparat rein zu erhalten. Man erhält bei 65 pEt. vom angewendeten Silbernitrat, selbes besteht aus

	1 Atom Silber,
»	1 » Sauerstoff,
oder 93,11	» Metall,
» 6,89	» Sauerstoff,
	in 100 Theilen.

Das Silberoxyd bildet ein dunkelgraubraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nur unbedeutend lösliches Pulver, das durch Einwirkung des Lichtes ganz schwarz und partiell, durch Hitze aber vollständig zersetzt wird, in welcher letzterem Falle es in dessen Bestandtheile zerfällt.

Die Anwendung desselben geschieht mit andern Zusätzen, besonders in Pulverform in kleinen Gaben innerlich, so wie mit Fett zusammengerieben als Salbe äußerlich, wo man auf eine Unze des letztern einen Scrupel des Silberoxydes nimmt. (Buchner's Repertorium, 25 Bd. S. 96.)

b) Argentum chloratum.

Argentum muriaticum, Chloratum argenti, Silberchlorid, Chlorsilber, salzsaures Silber, Hornsilber.

Daselbe wird erhalten, wenn man krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in 30 Theilen destillirtem Wasser auflöst und demselben eine in demselben Medium bewirkte Solution des gereinigten Kochsalzes so lange unter häufigem Umrühren mittelst eines Glasstabes zusetzt, als noch eine weiße käseartige Trübung erfolgt und letztere in geringem Ueberschusse vorhanden ist; der so erhaltene Niederschlag wird alsogleich auf ein Filtrum gesammelt, mit warmem destillirtem Wasser, bis dieses nicht mehr salzig schmeckt, ausgewaschen, dann das Filtrum in Fließpapier eingeschlagen, bei mäßiger Wärme getrocknet, endlich das erhaltene Produkt gegen das Licht geschützt aufbewahrt, wie überhaupt bei dessen Darstellung der Einfluß des letztern abgehalten werden muß, da es sich ungemein leicht und später sogar ganz dunkel färbt, indem es gleichzeitig eine partielle Zersetzung erleidet.

Die Bildung des Hornsilbers ergibt sich aus dem S. 65 Gesagten, von welchem man bei 80 pCt. des angewendeten Silbernitrats erhält. Es besteht aus 1 Atom Chlor,

» 1 » Silber, oder

24,67 }
75,33 } in 100 Theilen.

Das Silberchlorid bildet gehörig bereitet ein vollkommen weißes Pulver, das aber, wie gesagt, unter Einfluß des Lichtes,

und zwar anfangs violett, dann dunkelgrau, endlich ganz schwarz gefärbt wird; sonst ist es geruch- und geschmacklos, in Wasser nur höchst unbedeutend löslich; erhitzt schmilzt es zu einer hornartig durchscheinenden Masse, woher der Name Hornsilber.

Falls es die gehörige Beschaffenheit hat, löset es sich in liquidem Ammoniak leicht und vollständig auf.

Die Anwendung des Silberchlorids geschieht meist auf die Zunge eingerieben, wozu dasselbe mit dem doppelten Gewichte — durch Auslaugen mit Wasser von allen löslichen Theilen befreiten — florentinischem Weilschenwurzelpulver innig zusammengerieben wird.

c) Chloretum argenti et ammonii.

Argentum muriaticum ammoniatum, Chlor Silber-Ammoniak, salzsaures Silberoxyd-Ammoniak, Silberfalmiak.

Die Darstellung dieses Präparates geschieht folgendermaßen: Frisch gefälltes, gehörig ausgewaschenes, noch feuchtes Hornsilber wird in ein Medicinfläschchen gebracht, mit etwas Aehammoniak-Flüssigkeit übergossen, dann das Gefäß in eine Blechschale gestellt, über einer Weingeistlampe erhitzt, und während diesem noch so viel von liquidem Ammoniak zugefetzt, bis das Silberchlorid vollkommen aufgelöst ist; nun läßt man die erhaltene Solution einmal aufwallen, entfernt das Gefäß, verstopft es leicht und läßt solches an einem dunklen Orte erkalten, während welchem sich schöne Krystalle ablagern, die auf ein Filtrum gesammelt, dieses zwischen gewechseltem Fließpapier eingeschlagen, bis solches nicht mehr feucht wird, endlich vollends vor Einfluß des Lichtes geschützt bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, und mit derselben Vorsicht in einem gut zu verstopfenden Glasgefäße aufbewahrt werden.

Wie bereits angeführt, hat Silberchlorid die Eigenschaft sich in Ammoniakflüssigkeit aufzulösen und mit einem Theil Ammoniak verbunden, aus der heißen Auflösung heraus zu krystallisiren; jedoch bleibt nach dem Erkalten ein Antheil desselben aufgelöst, den man aber nicht auf dasselbe Präparat benützen kann; denn läßt man die ammoniakalische Solution verdunsten, so entweicht mit dem Wasser auch das Ammoniak, das noch in demselben

aufgelöste Hornsilber scheidet sich allein ab, und durch Verdampfen mit Hilfe einer höhern Temperatur kann sich leicht Knallsilber bilden, daher, um das noch aufgelöste Hornsilber zu erhalten, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättiget, dasselbe sich abscheidet und dann weiter benützt werden kann.

Das Silberchlor - Ammoniak bildet etwas bläulichweiße, glänzende, rhombische Krystalle, die einen schwach ammoniakalischen Geruch besitzen, weil sie unter Einfluß der Luft wegen Verlust an Ammoniak eine langsame Zersetzung erleiden, deren Geschmack ist unangenehm, fast scharf; im Wasser sind sie nicht ohne Zersetzung löslich, indem ein mit Ammoniak gesättigter Antheil sich auflöst, der andere aber als eine basische Verbindung zurückbleibt; durch Einwirkung des Lichtes wird diese Verbindung nicht allein dunkel gefärbt, sondern erleidet auch eine Zersetzung, welche besonders durch Einwirkung einer höhern Temperatur rasch erfolgt, indem aller Ammoniak ausgeschieden wird.

Dasselbe wird neuerer Zeit mit andern Zusätzen, besonders in Pillenform innerlich angewendet.

d) Liquor argenti muriatico-ammoniaci.

Salzsaure Silberoxyd-Ammoniakflüssigkeit.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses schon früher angewendeten, in der Pharm. batava aufgeführten Arzneimittels lautet folgendermaßen:

Höllenstein 10 Gran werden in destillirtem Wasser 2 Unzen aufgelöst, die Solution filtrirt, und so lange eine Kochsalzsolution zugefegt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der gut ausgewaschen, dann in einer Unze Aetzammoniak-Flüssigkeit aufgelöst, und so viel Salzsäure zugetropft wird, als zur Neutralisation des freien Ammoniaks nöthig, daher sich schon anfängt ein Präcipitat zu bilden; die Flüssigkeit betrage zwei und eine halbe Unze, welcher Abgang durch destillirtes Wasser zu ergänzen, welche in gut verstopften Glasgefäßen an einem dunklen Orte aufzubewahren ist; selbe enthält in jeder Drachme beiläufig $\frac{1}{2}$ Gran Hornsilber.

Dieselbe bildet eine wasserhelle klare Flüssigkeit, die gegen Einfluß des Lichtes gleichfalls empfindlich ist, einen salzig un-

angenehmen Geschmack besitzt, und durch mehrere Substanzen eine Zersetzung erleidet, daher sie nur mit destillirtem Wasser verdünnt nach K o p p gegen Weistanz u. angewendet wird.

e) *Argentum cyanogenatum.*

Cyanuretum argenti, Cyanidum argenti, Argentum hydrocyanicum, Blausstoffsilber, Silbercyanid, blaues Silber.

Dieses Präparat kann auf zweifache Weise dargestellt werden und zwar: Reines Kaliumcyanid (Cyankalium, siehe unter den Kaliumpräparaten) wird mit 6 Theilen destillirtem Wasser in einem Fläschchen übergossen und durch Umschütteln die Auflösung desselben bewirkt; mittlererweise die Solution des salpetersauren Silberoxydes (S. 75) mit 10 — 12 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, dann nachdem solche mit einigen Tropfen reiner verdünnter Salpetersäure angesäuert worden, so lange unter häufigem Umrühren die Kaliumcyanid-Auflösung zugetropft, als noch ein weißer Niederschlag erfolgt, wornach, besonders wenn letzterer nicht ganz weiß seyn sollte, noch einige Tropfen derselben Säure hinzugesetzt, darauf aber die Flüssigkeit durch Filtriren abgeseiht, der Präcipitat mit destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen und unter den, beim Hornsilber (S. 69) angegebenen Vorsichten getrocknet wird. Oder der mit destillirtem Wasser verdünnten Auflösung des salpetersauren Silberoxyd-Ammoniak (S. 79) wird wässerige Blausäure, dann gleichfalls verdünnte Salpetersäure zugesetzt, als zur Fällung der verlangten Verbindung nöthig, die dann weiter wie angegeben zu behandeln ist.

Die Bildung des Silbercyanids erfolgt analoger Weise wie die der Chlor- und Jodverbindung, mit Rücksicht auf die angewendeten Ingredienzien, nur daß bei der zweiten Darstellungsweise ein anderes Salz gebildet wird, und daß die Flüssigkeit, woraus sich solches abscheidet, stets sauer seyn muß, da es sich im überschüssig vorhandenen Fällungsmittel wieder theilweise auflöst.

Das Silbercyanid ist ein weißes, flockiges, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, durch Einfluß der Luft und Licht aber dunkel werdendes Pulver, welches aber vom flüssigen Ammoniak, den löslichen Cyanverbindungen und selbst von der concentrirten Silbernitratlösung aufgelöst wird.

Wegen dessen heftigen Wirkung wird dieses Präparat nur in sehr kleinen Gaben von $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{16}$ Gran innerlich, sonst mit Fett genau vermengt äußerlich medicinisch angewendet.

f) Argentum jodatum.

Joduretum argenti, Silberjodid, Jodsilber.

Dieses Präparat wird erhalten, wenn man krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in 30 Theilen destillirtem Wasser auflöst und der Solution eine mit etwas verdünnter Salpetersäure angesäuerte Auflösung des hydrojodsauren Kalis (Kaliumjodid) unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zutropft, als noch eine Trübung erfolgt, ohne aber einen bedeutenden Ueberschuß hinzu zu setzen, welcher Niederschlag auf ein Filtrum gesammelt und wie beim Hornsilber (S. 69) angegeben, weiter behandelt wird.

Der Vorgang bei Bildung des Silberjodids findet auf gleiche Weise, wie beim Hornsilber erläutert, Statt, nur daß hier Jod statt Chlor in Aktion kommt, dann daß sich hier salpetersaures Kali bildet; das Ansäuern des Jodsalzes ist deswegen nothwendig, weil das Kaliumjodid (hydrojodsaure Kali) nicht selten freies Kali enthält, wodurch gleichzeitig Silberoxyd gefällt würde, wie an der dunkleren Färbung zu bemerken, daher wenn dieses der Fall seyn sollte, noch etwas von derselben Säure zugesetzt werden muß. — Setzt man einen Ueberschuß von Kaliumjodid zu, so bildet sich eine Trippelverbindung: Silberjodkalium, das löslich ist, und nach dem Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden kann, von welchem Umstande daher die Quantität des Productes abhängig ist.

Das Silberjodid bildet ein blaßgelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser wie auch in Ammoniak unlösliches Pulver, das dem Lichte ausgesetzt, dunkler wird, in der Hitze schmilzt, eine dunkelrothe Flüssigkeit bildet, die nach dem Erkalten zu einer bräunlichgelben Masse erstarrt, sonst mit mehreren Salzen Doppelverbindungen eingeht, aber durch indifferente Pflanzenstoffe keine Zersetzung erleidet, weshalb es mit Zucker und in Pulverform leicht medicinisch angewendet werden kann.

g) *Argentum oxydatum nitricum.*

Nitras argenti, *Argentum nitricum*, salpetersaures Silberoxyd, Silbernitrat, Silbersalpeter. Dasselbe wird in dreifacher Form angewendet und zwar:

a. im krystallisirten Zustande als

Nitras argenti crystallisatus.

Argentum nitricum crystallisatum, krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd.

Die Darstellung dieses Salzes findet vorschrittmäßig Statt, wenn man eine Unze reines Silber in der doppelten oder hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure mit Hilfe gelinder Wärme auflöst, die nach dem Erkalten abgegossene klare Solution bis zum Krystallisationspunkte abdampft, und die in der Ruhe abgefonderten Krystalle in wohl zu vermachende Gefäße an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Nimmt man das aus dem Hornsilber auf nassem Wege reducirte pulverförmige Silber, so erfolgt dessen Auflösung leicht, außerdem, nämlich wenn dasselbe größere Stücke bildet, ist die Einwirkung der Säure durch Wärme zu unterstützen, welche, um die Bildung von Hornsilber zc. zu vermeiden, rein, d. h. nicht chlor- wie auch nicht schwefelsäurehaltig seyn darf; sollte die Auflösung zu heftig, daher unter häufiger Entwicklung von rothen Dämpfen vor sich gehen, so ist so viel destillirtes Wasser zuzugießen, bis sich solche nicht mehr bilden. Um ein sonst gehörig beschaffenes Präparat zu erhalten, ist es nöthig die durch gelinde Wärme in einem Glas- oder Porzellan-Gefäße gehörig concentrirte Lauge an einen dunklen, ruhigen Ort zu bringen, und nachdem sich nichts mehr ablagert, die Flüssigkeit von den gebildeten Krystallen möglichst vollständig abzugießen, in einem kleineren Glas- oder Porzellangefäße weiters zu verdampfen, und das in den bedeckten Abdampfgefäßen an einem warmen Orte getrocknete Silber Salz wie angegeben vor dem Lichte geschützt aufzubewahren.

Die Bildung desselben ergibt sich aus dem bei Darstellung des reinen Silbers Eingangs Gesagten, nämlich das Silber wird auf Kosten eines Theiles der Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydul oder Dryd (auch beider je nach der

Stärke der Säure und der zugleich einwirkenden Wärme) oxydirt, welches gebildete Silberoxyd sich dann in der übrigen Salpetersäure auflöst. 100 Theile Silber nehmen 7,49 Sauerstoff, dann 50,10 Salpetersäure auf, und man erhält 157,59 salpetersaures Silberoxyd, das zwar kein Krystall, aber bei 5 pCt. eingeschlossenes Wasser aufnimmt und enthält; falls nur Stickstoffoxydul entweicht, braucht man zu 100 Theilen Silber 352 Theile reine Salpetersäure von 1,170 specifischem Gewicht, außerdem mehr.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd bildet farblose glasglänzende vier- bis sechsseitige Tafeln, die geruchlos sind, aber einen metallisch scharfen widrigen Geschmack besitzen, an reiner Luft und so auch dem Lichte ausgesetzt keine Veränderung erleiden, wohl aber wenn sie mit organischen Substanzen, z. B. Papier, Staub, &c. zusammenkommen, oder in der Luft solche, Schwefelwasserstoff u. s. w. enthalten sind; in Wasser löset sich dieses Salz leicht auf, in der Hitze schmilzt es, verliert das eingeschlossene Wasser und erleidet weiterhin eine Zersetzung, wonach unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, Silberoxyd, und bei stärkerer Erhitzung metallisches Silber im Rückstande bleibt.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd wird neuerer Zeit als innerliches, so wie in Salbenform äußerlich als Arzneimittel gebraucht.

β. Nitras argenti solutus,

Argentum nitricum solutum, aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd.

Diese Solution wird vorschristmäßig dargestellt, wenn man 1 Theil des krystallisirten Salzes in 2 Theilen destillirtem Wasser auflöst und die Solution aufbewahrt.

Selbe bildet eine farblose klare Flüssigkeit, die den styptisch scharfen Geschmack des Salzes und ein specifisches Gewicht von 1,275 besitzt, die Haut und andere organische Stoffe schwarz färbt; dem Lichte ausgesetzt erfolgt eine Abscheidung von Silber dann, wenn das Wasser nicht chemisch rein war, nämlich organische Stoffe enthält, ein rother, später dunkler werdender Niederschlag; mit salz-, schwefel-, phosphor- arseniksauren u. m. a. Salzen zusammengebracht entstehen Niederschläge, indem

neue unlösliche Silberverbindungen entstehen, worauf sich die Anwendung obbeschriebener Solution als Reagens (s. pharm. Chemie S. 323) gründet, zu welchem Zwecke sie vorzugsweise jedoch auch arzneilich (Buch u. Repertorium 13. Bd. S. 400) benützt wird.

γ. Nitras argenti fusus,
Argentum nitricum fusum, Lapis infernalis, geschmolzenes salpetersaures Silberoryd, Höllenstein.

Die österreichische Pharmacopöe läßt, um dieses Präparat zu erhalten, eine beliebige Menge reines Silber in der doppelten oder hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure auflösen, die Solution in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße bis zur Trockenheit abdampfen, das erhaltene Salz in einem silbernen oder porzellanenen Tiegel so lange schmelzen, bis es ruhig wie Dehl fließt und nun dasselbe also gleich in die erwärmten, mit Dehl bestrichenen Formen ausgießen, und nach dem Erkalten in einem gläsernen Gefäße aufbewahren.

Zu bemerken hierbei ist: Die Auflösung des Silbers in Salpetersäure wird wie S. 64 angegeben bewirkt, die erhaltene Solution vorgeschriebener Maßen, jedoch zuletzt bei vermindertem Wärmegrade und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe abgedampft, dann die Schmelzung des erhaltenen Silberfalzes vorgenommen, wozu man, wie angegeben, einen silbernen oder porzellanenen Tiegel anwenden, jedoch auch einen tiefen Porzellanbecher mit etwas eingebogenem Rande gebrauchen kann, der an einen starken Eisendraht so befestiget wird, daß er an einer Seite in einen ziemlich langen Stiel von doppelt über einander gedrehtem Draht ausgeht, mittelst welchem man das Ausgießen der Masse bequem vornehmen kann, was sich auch an die Tiegel anwenden läßt. Zum Schmelzen bedient man sich entweder eines kleinen Ofens, oder auch einer gewöhnlichen eisernen Gluthpfanne, die mit bereits glühenden Kohlen versehen, über welchen das Schmelzgefäß mittelst eines Gutton'schen Trägers u. angebracht wird, daher man diese Arbeit auf einem Tische im Laboratorium vornehmen kann, indem zum Schmelzen des Silbernitrats keine bedeutende Hitze nothwendig ist. In das Schmelzgefäß selbst kommt auf einmal so viel von dem ge-

trockneten Silberfalze, als erforderlich, um die Höhlungen der Formen damit zu füllen, nie aber so viel, daß es mehr als den halben Raum einnimmt, und erhitzt nur so weit, als nöthig, um dasselbe vollkommen in Fluß zu bringen, bei welcher gleichförmig, durch von Zeit zu Zeit nachgelegte glühende Kohlen — um ein Spritzen zu vermeiden, durch welches Kohlentheile in das Silberritrat kommend, dasselbe theilweise reduciren würden, weshalb, um auch eine Verunreinigung durch Asche zu vermeiden, in die Kohlen nicht Luft geblasen werden darf — unterhaltender Temperatur der Inhalt unter öfterem Umrühren so lange im Schmelzen unterhalten wird, bis selbes, ohne Blasen zu bilden, wie schmelzendes Wachs fließt, wornach das Ausgießen in die hierzu bestimmten, etwas erwärmte und schwach behöhlte Formen alsobald, jedoch vorsichtig vorzunehmen ist. Eine besondere Aufmerksamkeit erfordert es, den Punkt des Ausgießens nicht zu übersehen, denn wird solches zu früh vorgenommen, so besitzt der Höllestein nicht die gehörige feste Beschaffenheit, und es gelingt nicht immer, dichte Stangen zu gießen, sondern solche sind häufig hohl; hat man dagegen das Schmelzen zu weit fortgesetzt, so erleidet das Silberfalze eine partielle Zersetzung, indem sich im Verhältniß der stattgefundenen Erhitzung unter Entwicklung salpetriger Dämpfe Silberoxyd abscheidet, das den Höllestein mehr oder weniger schwarz färbt. Die erkalteten Stangen werden alsobald in trockene Glasgefäße gegeben, diese verstopft und an einen trockenen Ort gebracht; den leer gebliebenen Raum mit Lein- oder Mohnsamen anzufüllen, ist ganz überflüssig, im Gegentheil, wenn solche feucht sind, wird an den Berührungsfächen der Höllestein reducirt, und jene erscheinen dann wie versilbert.

Erläuterung. Nachdem die Bildung des salpetersauren Silberoxydes bereits S. 65 erörtert worden, so kommt hier noch der Erfolg des Schmelzens anzuführen, der darin besteht, daß das erhitzte Silberfalze mit dem noch eingeschlossenen Wasser schmilzt, welches letzteres aber im Verlaufe der Operation unter Aufschäumen entweicht, wornach, wenn solches vollkommen stattgefunden, jenes in ruhigen Fluß kommt und in diesem Zeitpunkte ausgegossen nach dem Erkalten den Höllestein bildet. — War durch das frühere Abdampfen alle freie Säure entfernt, so

werden während dem Schmelzen nur eine geringe Quantität Wasserdämpfe entweichen und sich salpetrige Säure nur dann entwickeln, wenn entweder salpetersaures Kupferoryd bei angewendetem nicht ganz reinem Silber vorhanden, das sich hierbei zerlegt, oder wenn wegen anhaltender stärkerer Erhizung auch das Silbersalz, wie gesagt, eine partielle Zerlegung erleidet, wo das sich abscheidende Silberoryd dem übrigen Salze beigemengt bleibt, ohne welches der Höllestein ganz weiß erhalten werden kann.

Eigenschaften. Das geschmolzene salpetersaure Silberoryd bildet eine weiße oder auch lichtgraue stängliche, feste, mäßig harte Masse, die ein sternförmig strahliges Gefüge zeigt, luftbeständig ist, unter den angegebenen Umständen dem Lichte ausgesetzt schwarz wird, sich in zwei Theilen destillirtem Wasser, wenn es ganz weiß ist, vollständig, außerdem mit Rücklassung von Silberoryd, oder auch fein zerkleinertem Metall auflöst, welche Solution wasserhell ist, und sich sonst wie das aufgelöste Silbernitrat verhält.

Angabe. Fehlerhaft ist der Höllestein, wenn er eine ins grünlich schwarze ziehende Farbe, kein deutlich sternförmig strahliges, sondern verworrenes mattes Gefüge besitzt, an der Luft feucht wird, sich in destillirtem Wasser mit bedeutendem Rückstande eines schwarzen Pulvers auflöst, die Auflösung eine bläuliche Farbe hat, und mit blausaurem Eisenkali versetzt, keinen weißen, sondern einen mehr oder weniger rothen Niederschlag gibt, der einen Kupfergehalt von angewendetem unreinen Silber anzeigt, endlich wenn er hinlänglich erhitzt, nebst reinem Silber noch einen andern Rückstand gibt, der in Blei- und Kupferoryd bestehen kann, wenn ungereinigtes käufliches Silber zu dessen Darstellung verwendet wurde; der im Handel vorkommende Höllestein enthält häufig auch Salpeter und hinterläßt dann nach dem Erhitzen Kali. — Den Höllestein zu kaufen ist immer bedenklich, da derselbe nie aus reinem Silber dargestellt ist, und ein kupferhältiges Präparat bei der chirurgischen Anwendung ohne Zweck Schmerzen an den wunden Stellen verursacht, da das Kupfersalz aufgesogen und dann reizend, daher nicht wie im reinen Zustande bloß örtlich ägend wirkt, wenigstens sollte er nie ohne genaue Untersuchung verwendet

werden, die darin besteht, eine Quantität desselben in destillirtem Wasser aufzulösen und das Silber durch zugetropfte Salzsäure als Hornsilber zu fällen, die vom abgesetzten Niederschlage klar abgesehene Flüssigkeit in einer Porzellanschale abzdampfen, wo kein fixer salziger Rückstand bleiben darf, falls er entsprechend beschaffen ist.

Als Reagens werden noch nachbezeichnete zwei Silbersalze benützt, nämlich:

h) *Argentum ammoniato - nitricum.*

Nitras argenti ammoniacalis, salpetersaures Silberoxyd = Ammoniak.

Selbes wird erhalten, wenn man 1 Theil krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers auflöst, und der Solution so lange flüssiges Ammoniak zusetzt, bis der anfangs gebildete Niederschlag sich wieder auflöst hat, welche Flüssigkeit in einer Glasflasche an einem dunklen Orte aufbewahrt wird.

Dieses Reagens dient zur Ermittlung von arseniger Säure, der quantitativen Bestimmung von Blausäure in dem Kirschlorbeer-, Bittermandel-, Kirschen- Wasser und andern blausäurehaltigen Präparaten, endlich zur Entdeckung von Schwefelwasserstoff in Wässern u. d. g.

i) *Argentum sulfuricum.*

Sulfas argenti, schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol.

Dieses Salz wird am zweckmäßigsten dargestellt, wenn man 100 Gran krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd in 400 Gran destillirtem Wasser auflöst, dazu 18 Gran gereinigtes Vitriolöl mit 36 Gran destillirtem Wasser verdünnt zutropft, dann die Mischung in einer Porzellanschale, bis keine Salpetersäure-Dämpfe mehr entweichen, abdampft, und die zurückbleibende Salzmasse in Glasgefäßen an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Die Bildung dieses Salzes gründet sich auf die schwächere Affinität der Salpetersäure zum Silberoxyde, welche daher durch die Schwefelsäure abgeschieden und Silbersulfat gebildet wird.

Selbes hat eine weiße Farbe, krystallinisches Ansehen, einen stark metallischen Geschmack, ist in Wasser schwer löslich und dient um in schwefelsauren Verbindungen die Gegenwart von Chlor oder dessen Salze zu ermitteln, zu welchen Zwecke, um den

Liquor argenti sulfurici,

Sulfas argenti liquidus zu erhalten, 1 Theil dieses Salzes in 100 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, und die Solution in Glasgefäßen gut verstopft aufbewahrt wird.

2. Arsenicum.

Das Arsenik, auch Arsen (Arsenium) genannt, findet im regulinischen Zustande für sich keine Anwendung, wohl aber zur Bereitung des Arsenikjods, daher es nothwendig, dasselbe zu diesem Zwecke rein darzustellen; dasselbe kommt nämlich als sogenannter Scherbenkobalt, Fliegenstein, Fliegengift schon gediegen vor, der zwar größtentheils Arsenik ist, jedoch außerdem noch Antimon, Eisen, Kobalt, selbst auch Silber enthält, von welchen Beimengungen derselbe nach Bette zweckgemäß folgender Weise befreit wird:

Ein 3 Unzen Wasser fassendes Medicinglas wird nicht ganz zur Hälfte mit zerriebenem käuflichen Scherbenkobalt gefüllt, selbes mit einem Kreidestöpsel verschlossen, in einen Ziegel so gestellt, daß es etwas tiefer, als der Inhalt reicht, in selbem steht, bis wohin der leere Raum mit Sand ausgefüllt wird; den Ziegel stellt man nun in einen kleinen Ofen, umgibt ihn mit glühenden Kohlen und erhitzt ihn nach und nach; fängt sich das Metall an zu sublimiren, so stellt man auf den Ziegel einen anderen umgekehrt, nämlich die Ränder auf einander kommend, und fährt mit dem Erhitzen noch eine kurze Zeit fort, wornach man die Kohlen entfernt und Alles erkalten läßt; ist solches geschehen, so wird das Glas zerbrochen, der Sublimat sorgfältig herausgenommen, und in Glasgefäße gebracht, der Rückstand aber beseitiget.

Schwieriger gelingt die Darstellung dieses Metalls durch Reduction der arsenigen Säure, die man in fein gepulvertem Zustande mit Kohlenpulver, dann etwas Oehl gut abreibt, damit ein gleichförmiger dicker Brei entsteht, den man in eine Retorte bringt, in dessen Mündung man eine rechtwinkelig gebogene

Glasröhre einfittet, dessen abwärts reichender Schenkel in ein Glas, Quecksilber enthaltend kommt, dann die Erhizung der Retorte im Sandbade bis zur beendeten Reduction vornimmt, den erhaltenen metallischen Sublimat sammelt und wie angegeben aufbewahrt.

Der Zweck dieser Behandlung ist, durch die Kohle die arsenige Säure zu desorydiren; damit aber letztere nicht früher größtentheils unzersezt entweiche, ist der Zusatz des Oehles erforderlich, wodurch die Berührungspunkte in bedeutendem Grade vermehrt, wie auch durch die Bestandtheile des Oehles die Reduction begünstigt wird, aus welchen sich jedoch auch gasförmige Producte bilden, die durch das Quecksilber gehen und entweichen, welche einzuathmen aber man sich hüten muß, da solche zum Theil aus höchst gefährlichem Arsenikwasserstoff bestehen. Die Absperzung der Retorte selbst dient dazu, um den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten, während die Gasarten doch entweichen können, weshalb nach geendigter Operation das Rohr gleich aus dem Quecksilber herausgezogen werden muß, da solches sonst durch den Luftdruck in die Retorte getrieben wird. — Nimmt man sogenannten schwarzen Fluß (siehe pharm. Chemie S. 1002) zur Reduction der arsenigen Säure, so erhält man ein Kaliumhaltiges Arsen, das ungemein leicht an der Luft in ein schwarzes Pulver zerfällt, da das Kalium, oder eigentlich die Legirung obigen Metalles mit solchem, sehr oxydabel ist.

Das metallische Arsen hat eine stahlgraue Farbe, starken Metallglanz, eine krystallinische Textur, ist fest, aber spröde, ziemlich luftbeständig, außer wenn es, wie gesagt, kaliumhältig ist, wo es leicht oxydirt und schwarz wird; sonst zeigt es ein specifisches Gewicht von 5,965, verflüchtigt sich ohne früher zu schmelzen; in Berührung der Luft erhitzt wird es so wie durch Säuren leicht oxydirt. Dasselbe dient hauptsächlich zu dem in neuern Zeiten medicinisch angewendeten:

Arsenicum jodatum,

Joduretum arsenici, Jodarsenik, Arsenikjodür.

Selbes wird erhalten, wenn man 1 Theil metallisches Arsen in einem Porzellanmörser zu feinem Pulver reibt, dann $5\frac{1}{4}$ Theile Jod nebst einigen Tropfen Weingeist hinzusetzt, das genau ver-

Präparatenkunde.

einigte Gemenge in ein geräumiges Medizinfläschchen bringt, selbes in eine eiserne Schale stellt, mit Sand etwa fingerhoch umgibt, die Mündung des Fläschchens leicht verstopft, dann durch eine untergestellte, glühende Kohlen enthaltende Gluthpfanne so lange erhitzt, bis Alles in eine gleichförmige rothe Masse übergegangen und keine Joddämpfe mehr wahrzunehmen, in welchem Zeitpunkte man die Gluthpfanne wieder entfernt, Alles erkalten läßt, darauf das Fläschchen zerschlägt und die geschmolzene, so wie sublimirte Masse sorgfältig sammelt, in einem Glasmörser zerreibt und in ein Glasgefäß mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

Hier findet eine unmittelbare Vereinigung des Jod mit Arsen Statt, nachdem früher etwas Jod verdampfte, was aber das chemische Mischungs-Verhältniß kaum stört, da ohnehin schon hierauf Rücksicht genommen und etwas mehr von selbem angewendet worden, als stöchiometrisch nothwendig. Selbes besteht diesem zu Folge aus

1	Atom Arsen	oder .	16,55	}	in 100 Theilen.
1½	» Jod		83,45		

Man hat zwar noch andere Methoden zur Darstellung dieses Präparates angegeben, die aber weniger entsprechend sind; so sollen nach *Plisson* 15 Theile gepulvertes Arsen, 75 Theile Jod und 768 Theile destillirtes Wasser in einem Kolben so lange gekocht werden, bis eine citronengelbe Flüssigkeit erhalten wird, die man filtrirt und in einer Glas- oder Porzellanschale unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abdampft. Abgesehen, daß hier kein entsprechend stöchiometrisches Verhältniß der Bestandtheile genommen worden, bildet sich gleichzeitig arsenige Säure, die nur abgeschieden wird, wenn man die Salzmasse in höchstrectificirtem heißen Weingeist auflöst, wo solche ungelöst bleibt; die Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten rothe glänzende Blättchen ab, welche auf Fliesspapier getrocknet die reine Verbindung von Arsenjodür sind; allein man bekommt auf diese Weise nur wenig von solcher, und dampft man die fast schwarzbraune Mutterlauge selbst mit aller Vorsicht ab, so entwickelt sich Jodwasserstoff, und liefert dann keine Krystalle mehr.

Wackenroder (*Archiv der Pharm.* 32. Bd. S. 80) läßt 1 Theil Arsen, 6 Theile Jod und 120 Theile Wasser in einem Kolben eine Stunde lang digeriren, die bräunliche Flüssigkeit dann bei gelinder Wärme abdampfen, wo man gleichfalls die Verbindung in rothen glänzenden Blättchen erhält, aber weiterhin entwickelt sich freies Jod nebst Arsenjodid, und es bildet sich durch Einfluß der Luft gleichfalls mehr oder weniger arsenige Säure.

Das Arsenjodür bildet im geschmolzenen Zustande eine dunkel purpurrothe Masse, die ein krystallinisch strahliges Gefüge zeigt, zerrieben ein mennigrothes Pulver darstellt, das geruchlos ist, außer es enthält noch etwas freies Jod, in welchem Falle auch dessen Farbe dunkler ist, der Geschmack ist etwas metallisch; in vielem heißen Wasser löset sich diese Verbindung vollständig auf, aus welcher Solution sich ziegelrothe Schuppen absetzen; durch Einfluß der Luft wird sie allmählig dunkler und man bemerkt den Geruch des freien Jods (das sich auch an den Stöpsel ablagert, und falls man Kork nahm, denselben ganz braun färbt), in welchem Verhältnisse sich arsenige Säure bildet, daher man durch Abdampfen derselben nur ein Gemenge von dieser und Jodarsen bekommt; mit wenig Wasser in Berührung gebracht, erfolgt eine eigenthümliche Zersetzung derselben, indem eine basische Verbindung ungelöst bleibt; von Alkohol wird sie leicht und vollkommen aufgenommen; einer höhern Temperatur in verschlossenen Gefäßen ausgesetzt, läßt sie sich in Form schöner glänzender hellrother Flocken oder Blättchen verflüchtigen, die aber leicht wieder zurückfallen, daher dasselbe schwer auf einmal zu sublimiren ist, sondern nur wenn man von Zeit zu Zeit die Operation unterbricht, und den abgesetzten Sublimat herausbeutelt; plötzlich einer starken Hitze ausgesetzt, erleidet sie theilweise Entmischung, indem früher bedeutend Jod verdampft; durch viele chemische Stoffe wird das Jodarsen zersetzt.

Dasselbe wird hauptsächlich äußerlich in Salbenform gegen chronische Hautauschläge, krebstartige Geschwüre, Lepra, Scirrhus und ähnliche Leiden, jedoch immer in sehr kleinen Gaben zu $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Gran innerlich, besonders in Pillenform medicinisch angewendet. (Man sehe Buchners Repert. 17. Bd. S. 360 u. s. w. Annal. der Pharm. 33. Bd. S. 349, und Kiefe die neueren Arzneimittel S. 56.)

Acidum arsenicosum.

Die arsenige Säure, auch weißer Arsenik genannt, ist als Handelswaare im ersten Bande des Commentars S. 28 beschrieben, welche im pulverigen Zustande, dann in der wässerigen Solution und in weiterer Verbindung medicinisch angewendet wird; erstere:

Liquor arsenici albi,

Solutio arsenici, Acidum arsenicosum liquidum, oder flüssige arsenige Säure, wird erhalten, wenn man einen Theil der benannten pulverigen Säure in hundert Theilen destillirten Wassers in einem Glascolben bis zum Kochen erhitzt, auflöst und die Solution nach dem Erkalten filtrirt.

Selbe bildet eine farblose Flüssigkeit, die keinen Geruch, aber einen merklich süßlich metallischen Geschmack besitzt, schwach sauer reagirt, und die Gegenwart des Arsens durch Reagentien zu erkennen gibt.

Selbe wird zuweilen als Fiebermittel, meist mit andern Zusätzen, wie einem Syrup oder Milch zugemischt, medicinisch angewendet.

Die zu gleichem Zwecke gebrauchten Arsenverbindungen sind unter den betreffenden Basen erörtert, und die Gemenge in der zweiten Abtheilung angegeben zu finden.

Die selten mehr arzneilich verwendeten Schwefelarsenverbindungen sind als Handelswaare im ersten Bande des Commentars S. 30 und 31 abgehandelt zu finden.

3. Aurum.

Sol. Gold, ist als Handelswaare im ersten Bande des Commentars S. 33 u. f. w. beschrieben.

Da das im Handel vorkommende Gold nicht chemisch rein, sondern kupfer-, oft auch silber- und bleihaltig ist, so muß es zum pharmaceutisch und medicinischen Gebrauche chemisch gereinigt werden. Um daher reines Gold (Aurum purum) darzustellen, verfährt man folgendermaßen:

Eine beliebige Menge des gewöhnlichen Goldes durch mechanische Mittel zerkleinert, wird in einem Kolben mit der doppelten Menge einer Mischung von 2 Theilen verdünnter Salz- und 1 Theil Salpetersäure (Königswasser genannt) übergossen, solcher in ein Sandbad, das mit dem Ofen an einen dem Luftzuge ausgesetzten Ort gebracht, gesetzt und mäßig erhitzt; findet keine Gasentwicklung mehr Statt, ohne daß das Gold völlig aufgelöst ist, so muß man verhältnißmäßig Königswasser zusetzen, und die Auflösung desselben wie früher durch Wärme unterstützen; ist solches gänzlich verschwunden und nur ein grauweißes Pulver vorhanden, so wird nach dem ruhigen Absetzen die Goldsolution

von diesem klar abgegossen, solches mit etwas destillirtem Wasser ausgewaschen, und nach neuerlichem Sedimentiren wie früher verfahren, welche Flüssigkeiten dann in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit abgedampft, die zurückgebliebene Salzmasse in dem zwanzigfachen Gewichte, dann gleichzeitig reines schwefelsaures Eisenorydul (10 Theile auf 1 Theil angewendeten Goldes) in dem zehnfachen destillirten Wasser aufgelöst, letztere Solution, wenn nöthig filtrirt, und in abgetheilten Portionen der mit etwas Salzsäure versetzten, in ein geräumiges Cylinderglas gebrachten Goldauflösung unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, so zwar, daß man zuletzt den Niederschlag gehörig absetzen läßt, die über demselben befindliche Flüssigkeit in ein anderes Cylinderglas abseigt, und darin die weitere Präcipitation, unter neuerlichem Zusatz von etwas Salzsäure vornimmt; wenn keine Trübung und Abscheidung eines braunen Pulvers mehr erfolgt, gießt man Alles zusammen und läßt das Gefäß an einem warmen Orte einige Stunden lang stehen, trennt dann durch Abfiltriren die Flüssigkeit vom pulverigen Niederschlage, süßt letzteren Anfangs mit schwach salpetersäurehaltigem, dann reinem Wasser aus, bis dieses ganz rein abläuft und trocknet dann, das Filtrum in Fließpapier eingeschlagen, den Inhalt vollkommen aus.

Erläuterung. Salz- und Salpetersäure einzeln haben auf das Gold keine auflösende Wirkung, wohl aber zusammen gemischt, und mit Hilfe der Wärme mit selbem in Berührung gesetzt, wo — nach der neuern Vorstellung — das im Königswasser einen Bestandtheil ausmachende Chlor (S. 4) sich mit dem Golde vereinigt, während die nebst diesem vorhandene salpetrige Säure entweicht, das gebildete Goldchlorid sich aber nebst einem Theil Salzsäure in dem Wasser der beiden, — das Auflösungsmittel bildende — Säuren auflöst. Nach der sonst allgemeiner gewesenem Ansicht wird angenommen, daß hierbei gleichzeitig eine Wasserzersetzung erfolgt, dessen Sauerstoff an das Gold, das Hydrogen aber an das Chlor tritt, wornach die Flüssigkeit saures salzsaures Goldoxyd enthält; war das Gold silber- und bleihaltig, so scheiden sich diese als sogenanntes Hornsilber und Hornblei ab, das vorhandene Kupfer löset sich aber als ein salzsaures Salz auf; wird der von der überschüssigen Säure durch Abdampfen befreiten Goldsolution schwefelsaures

Eisenoxydul hinzugesetzt, so wirkt solches reducirend auf erstere, und zwar: wird angenommen daß selbe salzsaures Goldoxyd enthalte, so entzieht das Eisenoxydul dem Goldoxyde den Sauerstoff, um sich höher zu oxydiren, wogegen das Gold regulinisch und zwar in fein pulverigem Zustande gefällt, während das gebildete Eisenoxyd mit Salz- und Schwefelsäure nebst dem vorhanden gewesenenen Kupfersalze, das nicht verändert wird, aufgelöst bleibt. Nimmt man aber an, die Solution enthalte Goldchlorid, so findet folgender Vorgang Statt: Ein äquivalenter Antheil Eisenoxydul gibt einem anderen seinen Sauerstoff ab, wodurch einerseits Eisenoxyd, das sich mit der Schwefelsäure vereinigt, andererseits aber durch die reducirende Wirkung des Eisens, das dem Goldchloride das Chlor entzieht, Eisenchlorid gebildet, während Gold regulinisch gefällt wird. — Hat man einen Ueberschuß von Eisenvitriol angewendet, und dann auf die über dem abgetrennten Goldpulver befindliche Flüssigkeit längere Zeit die atmosphärische Luft eingewirkt, so scheidet sich, wenn keine überschüssige Salzsäure vorhanden, etwas basisches Eisenoxydsalz ab, zu dessen Entfernung der Niederschlag mit schwacher reiner Salzsäure vor dem Ausfüßen zu digeriren, und dann erst wie angegeben zu verfahren ist. —

Das so erhaltene Gold bildet ein mattbraunes, durch Druck aber glänzend werdendes Pulver, das unter der Bezeichnung *Aurum divisum*, *Pulvis auri*, *Aurum praecipitatum purum*, medicinische Anwendung findet, durch Zusammenschmelzen unter Zusatz von etwas Borax als Flußmittel aber die gewöhnliche gelbe Farbe, starken Metallglanz, große Dehn- und Streckbarkeit und ein specifisches Gewicht von 19,250 annimmt; sonst zeigt es eine geringere Härte und Elasticität als das Silber, ist luftbeständig, in Wasser unveränderlich, schmilzt bei $+ 32^{\circ}$ Wgd. und löset sich nur in Königswasser, flüssigem Chlor und Brom auf.

Die Anwendung des Goldes in feinzertheiltem Zustande findet unmittelbar mit Zucker oder einfachem Syrup abgerieben medicinisch, wie auch mittelbar zur Darstellung anderer Präparate Anwendung.

Außer dem auf obbeschriebene Weise dargestellten feinzertheilten Golde hat man sich solches früher noch auf zwei anderen Wegen bereitet, und zwar:

α. Aurum per saccharum divisum.

Man nahm Blattgold 1 Scrupel, weißen Zucker 2 Drachmen, welche zuerst mehrere Stunden lang fleißig zusammengerieben, dann einige Tropfen Wasser zugefetzt wurden, damit eine dicke honigartige Masse entstehe, die man noch einen Tag hindurch abrieb, dann 2 Unzen Wasser hinzugießt, auf ein Filtrum brachte, das auf selbem gebliebene Gold gehörig ausfüßte und endlich trocknete.

β. Aurum per hydrargyrum divisum.

Man nahm Blattgold 1 Theil, Quecksilber 6 Theile, welche in einem steinernen Mörser so lange zusammengerieben wurden, bis ein gleichförmiges Amalgam entstanden, das mit Salpetersäure übergossen und zur Auflösung des Quecksilbers in die Wärme gestellt wurde; das zurückbleibende Goldpulver wurde dann ausgefüßt und getrocknet.

Vom Blattgolde, das einen Handelsartikel ausmacht und zum Vergolden der Pillen, wie auch als Zusatz zu Pulvern früher häufig verwendet worden, war im 1. Bande des Commentars die Rede.

Das gereinigte, so wie auch das Blattgold, darf mit reiner verdünnter Salzsäure, so wie mit flüssigem Ammoniak digerirt, an selbe nichts abgeben, dagegen in Königswasser gänzlich auflösbar seyn. Eine Probe dieser Solution mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, darf keine blaue Farbe annehmen, in welchem Falle Kupfer oder andere fremde Substanzen vorhanden wären. Das falsche Blattgold ist in Salzsäure gänzlich auflösbar.

Die wichtigsten Goldpräparate, welche medicinische Anwendung finden, sind:

a) Aurum oxydatum,

Oxydum auri, Bezoardicum metallicum, Crocus auri, Goldoxyd, metallischer Bezoar, Goldsafran.

Um solches darzustellen, verfährt man am besten folgendermaßen:

Ganz reines Gold werde, wie angegeben, in hinreichender Menge Königswasser mit Hilfe der Wärme aufgelöst, die Solution in einer Porzellanschale bis zur vollständigen Trockenheit

abgedampft, das erhaltene Salz in der 20fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers aufgelöst, welche Solution durch Sedimentiren, oder wenn es nöthig ist, durch Filtriren gereiniget, in ein geräumiges Cylinderglas gebracht und so lange eine, in 8 Theilen destillirten Wassers bereitete und gleichfalls filtrirte Auflösung von reinem kohlen saurem Kali unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit s c h w a c h a l k a l i s c h reagirt, wornach man, das Gefäß an einen warmen Ort gestellt, Alles mehrere Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen läßt, dann den gebildeten Niederschlag auf ein Filtrum sammelt, solchen zur Entfernung der anhängenden salzigen Theile mit lauwarmem Wasser auslüßt, endlich das in Löschpapier eingeschlagene Filtrum bei gewöhnlicher Lufttemperatur trocknet; zuletzt wird das Präparat in Glasflaschen wohl verstopft und vor dem Lichte geschützt an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Erklärung. In der Voraussetzung, daß die Goldsolution salzsaures Goldoxyd enthalte, erfolgt beim Hinzukommen des aufgelösten kohlen sauren Kali derart eine Zersetzung, daß unter Ausscheidung der Kohlen säure das Kali sich der Salzsäure bemächtigt, und Goldoxyd im Hydratzustande, jedoch meist etwas kalkhaltig, gefällt wird; in der Auflösung bleibt salzsaures Kali, aber auch ein goldhaltiges Doppelsalz, welches wegen der nachfolgenden Digestion bei dem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels zum Theil zersetzt wird, so daß eine nicht unbedeutende Menge Goldoxyd, die gleich anfangs nicht erhalten wird, sich abscheidet, weshalb diese Digestion unumgänglich nothwendig; jedoch darf man andererseits wieder keinen großen Ueberschuß an Fällungsmittel zusetzen, weil dann um so mehr die Verbindung von Goldoxyd und Kali (oder gold saures Kali, da das in Rede stehende Oxyd gegen die stärkeren Salzbasen sich als Säure verhält) gebildet wird, weshalb die über dem abgesonderten Niederschlage befindliche Flüssigkeit immer goldhaltig ist; um dieses Metall abzuscheiden, säuert man solche mit Salzsäure an und setzt, wie angegeben, grünen Eisenvitriol hinzu u. s. w.

Nimmt man an, die Goldsolution enthalte Goldchlorid, so findet beim Hinzukommen des kohlen sauren Kali unter Freiwerden der Kohlen säure eine Doppelzerlegung zwischen jenem und dem Kali Statt, in dessen Folge sich Kaliumchlorid und Goldoxyd, so

wie die angegebene weitere Doppelverbindung bildet, wie auch das Goldoryd stets in Verbindung mit etwas Kali oder jener Doppelverbindung gefällt wird, wovon man solches theils durch das Ausfüßen mit heißem Wasser, theils durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure befreien kann; doch zum medicinischen Gebrauche dient die obbeschriebene Behandlung des Niederschlages.

Nach andern Vorschriften wird zur Zersetzung der Goldsolution Aetzkalilauge genommen, allein dann bildet sich, wenn solche im Ueberschuß angewendet worden, wasserleeres, mit wenig Kali verbundenes Goldoryd, aber verhältnißmäßig nur in geringer Menge gegen das angewendete Metall; der größere Antheil bleibt als sogenanntes goldsaures Kali oder vielmehr als Doppelsalz aufgelöst, und nimmt man zu wenig Alkali, so erfolgt anfangs ein unbedeutender, durch Erwärmen der Flüssigkeit erst sich vermehrender Niederschlag, und es bleibt viel Gold als Doppelsalz aufgelöst; sonst kann man sich der Bittererde, des Barits und des Zinkorydes bedienen, um die Goldsolution zu zersetzen, indem man solche mit den benannten Substanzen digerirt, die sich der Salzsäure bemächtigen und Goldoryd abscheiden, welches letztere sich gleichfalls mit einem Theile des Zersetzungsmittele vereinigt, aber durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure entzogen werden kann.

Das Goldoryd besteht aus

1 Atom Gold,	oder . . .	89,23	} in 100 Theilen,
3 » Sauerstoff,		10,77	

abgesehen vom Wasser- und Kaligehalte, die meist in veränderlicher Menge vorhanden sind.

Dasselbe bildet frisch gefällt ein bräunlichgelbes, nach dem Austrocknen aber viel mehr dunkel- (tief-) braunes und, wenn es kein Wasser enthält, braunschwarzes Pulver, das geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich ist, dem Lichte ausgesetzt und selbst längere Zeit den gewöhnlichen Einflüssen exponirt, partiell, unter Einwirkung einer höheren Temperatur aber gänzlich zersetzt, nämlich unter Verlust von Sauerstoff reducirt wird. In Salzsäure löset sich solches, falls sie rein ist, gänzlich auf.

Die Reinheit dieses Präparates ergibt sich sohin aus der letztangeführten Eigenschaft; ein Rückstand deutet entweder auf einen Gehalt von metallischem Golde oder Kieselsäure, falls das

zur Fällung verwendete kohlensaure Kali nicht rein war. An das damit digerirte Wasser oder verdünnte Salpetersäure darf es nichts abgeben und erhitzt, nur metallisches Gold, oder höchstens einen geringen Gehalt von Kali hinterlassen.

Das Goldoxyd wird mit Stärkmehl gemengt, auf die Zunge eingerieben, wie auch mit Zucker in Pulverform, dann mit anderen Zusätzen innerlich angewendet.

b) Aurum oxydatum muriaticum.

Aurum hydrochloricum, Murias auri, Aurum chloratum, Chloridum auri, Sal auri crystallisatum, salzsaures Goldoxyd, hydrochlorsaures Goldoxyd, Goldchlorid, Goldsalz.

Wenn man, wie bei der Reinigung des Goldes und der Darstellung des Goldoxydes (S. 84 und 87) angegeben, Gold in der doppelten oder hinreichenden Menge Königswasser auflöst, die goldgelbe Solution in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit, oder eigentlich so weit abdampft, bis ein Tropfen derselben, auf einen kalten Körper gebracht, krystallinisch erstarrt, dann solches dem Erkalten überläßt, so erhält man eine krystallinische, aus kleinen Nadeln bestehende Salzmasse, welche saures salzsaures Goldoxyd, Murias auri acidulus, Aurum muriaticum acidum, oder nach der neueren Vorstellung eine Verbindung von Goldchlorid und Salzsäure ist, reiner aber erhalten werden kann, wenn man die bis zur Trockenheit abgedampfte Salzmasse in destillirtem Wasser auflöst, neuerdings bis zur dicklichen syrupartigen Consistenz abdampft, endlich an einen kühlen Ort gebracht, dem Erstarren überläßt.

Das so erhaltene Goldsalz bildet goldgelbe, kleine, vierseitige rechtwinkelige Prismen, die geruchlos sind, einen ungemein metallisch scharfen Geschmack besitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen und endlich auch ganz zerfließen, sich in Wasser, Weingeist und Aether auflösen, einer höheren Temperatur ausgesetzt zuerst schmelzen, dann Wasserdämpfe nebst Salzsäure entwickeln, wornach, wenn man die Erhitzung so weit fortsetzt, bis Chlorgas zu entweichen anfängt, nach dem Erkalten eine dunkelrothe krystallinische Masse erhalten wird, welche Goldchlorid, Aurum chloratum, Chloridum auri ist, an der Luft

schnell zu einer dunkelrothen Flüssigkeit deliquescirt, vom Wasser, Weingeist und Aether mit rothgelber Farbe aufgenommen wird. Wird jene Masse noch weiter mäßig erhitzt, so entweichen zwei Drittheile des in dieser Verbindung enthaltenen Chlors und nur Goldchlorür, d. i. ein Drittel Goldchlorid (Prochloruretum auri) bleibt in Form einer gelblichweißen, in kaltem Wasser unlöslichen Masse zurück, welche, mit letzterem erhitzt, in neutrales salzsaures Goldoxyd und metallisches Gold zerfällt, und durch gesteigerte Temperatur endlich alles Chlor fahren läßt, wornach metallisches Gold zurückbleibt.

Zum medicinischen Gebrauche wird nur das saure salzsaure Goldoxyd oder das salzsaure Goldchlorid verwendet, welches seiner hygroskopischen Eigenschaft wegen in Glasgefäßen, mit luftdicht schließenden Stöpfeln versehen, an einem kühlen, trockenen und dunklen Orte aufbewahrt werden muß.

Das Goldchlorid besteht aus

1 Atom Gold, 65,19 }
3 » Chlor, oder . . . 34,81 } in 100 Theilen.

In dem krystallisirten Salze sind 3 Atome Wasser gebunden, wornach sich dessen Zusammensetzung, wie folgt, darstellt:

Gold . . 59,89 }
Chlor . 31,98 oder . . Goldoxyd 67,12 } in 100 Th.
Wasser 8,13 } Salzsäure 32,88 }

Die Quantität der überschüssigen Salzsäure läßt sich nicht angeben, denn es kommt darauf an, wie stark die Abdampfung Statt gefunden, wo dann mehr oder weniger von selber entwichen ist, wie auch selbst dann mechanisch beigemengtes Wasser vorhanden seyn kann.

Wenn das Salz rein ist, muß es sich im Weingeist leicht und vollständig auflösen und keine merklich überschüssige Menge freie Salzsäure enthalten.

Daselbe wird sowohl innerlich in sehr kleinen Gaben mit Stärkmehl (vorzüglich aber mit Bärlappsaamen) gemengt, auf die Zunge oder das Zahnfleisch eingerieben, dann äußerlich in Salbenform zc. gegen Syphilis, krebsartige Geschwüre, Drüsen, hauptsächlich in aufgelöstem Zustande angewendet; diese Solution:

Murias auri liquidus,

Liquor auri muriatici, Solutio auri chlorureti, wird erhalten, wenn man 1 Theil des krystallinischen Salzes in 19 Theilen destillirten Wassers auflöset.

Die Flüssigkeit hat eine blasse goldgelbe Farbe, ist klar, färbt die Haut und andere organische Stoffe purpurroth, und erleidet durch viele vegetabilische so wie thierische Stoffe, wie z. B. Zucker, Gummi, organische Säuren und deren Salze, Tincturen, nicht minder durch viele metallische Verbindungen eine Zersetzung. weßhalb jene mit solchen behufs der medicinischen Anwendung nicht zusammengebracht werden darf.

Wie aus dem Angegebenen zu entnehmen, enthält die Solutio den zwanzigsten Theil, oder 1 Drachme 3 Gran des Goldsalzes.

Außer dieser Goldsolution wird noch eine andere, mehr äzend wirkende, daher nur zum äußerlichen Gebrauche bestimmte Auflösung des obbeschriebenen Salzes medicinisch benützt, welche von *Recamier* »Liquor auri nitrico-muriatici« bezeichnet und erhalten wird, wenn man 6 Gran des salzsauren Goldoxydes in 1 Unze Königswasser auflöset, worin Charpie getaucht, diese mit einem Holzstäbchen u. dgl. angefaßt zum Cauterisiren des Mutterkrebess etc. benützt wird.

Selten findet die Auflösung des salzsauren Goldoxydes in Alkohol oder Aether medicinische Anwendung.

Die alkoholische Solutio oder die

Tinctura auri, Goldtinctur,

wird dargestellt, wenn man 1 Theil des salzsauren Goldes in 16 Theilen höchstrectificirtem Weingeist auflöset.

Aether auricus,

Goldäther, auch Aurum potabile, trinkbares Gold genannt.

Selber wird erhalten, wenn man 1 Theil salzsaures Goldoxyd in gleichen Theilen Wasser auflöset, die Solutio mit 16 Th. Aether schüttelt, bis das Goldsalz von letzterem aufgenommen worden, welche Flüssigkeit man dann absondert und mit 8 Theilen Weingeist vermischt. Beide oben angeführte Präparate sind

bläßgelb, besitzen den eigenthümlichen Geruch des Auflösungsmittels, einen gleichen, nebstbei metallischen Geschmack und werden durch den Einfluß des Lichtes zersezt, daher sie erst kurz vor dem unmittelbaren Gebrauche dargestellt werden müssen.

Ein anderes, kaum mehr medicinische Anwendung findendes *trinkbares Gold*, *Aurum potabile*, wird nachstehender Weise dargestellt:

1 Drachme Gold wird, wie gewöhnlich, in Königswasser aufgelöst, die Solution mit 2 Unzen Rosmarinöhl so lange geschüttelt, bis das salzsaure Goldoxyd an das Oehl übergegangen ist, das dann abgeseondert und mit 8 Unzen rectificirtem Weingeist vermischt wird.

c) *Aurum muriaticum natronatum*,

Murias auri et sodae, *Chloridum auri et sodae*, *Chloruretum auri cum chloreto natrii*, *Aurum chlorato-natronatum*, *Sal auri Figuieri*, salzsaures Goldoxyd-Natron, hydrochlorsaure Goldsoda, Chlorgold-Natrium, Goldnatrium-Chlorid.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates nach der österreichischen Pharmacopöe lautet:

In einer Mischung von 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil concentrirter Salpetersäure werde soviel des reinsten Goldes eingetragen, als solche aufzulösen vermag; die Solution bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit abgedampft.

Ein Theil der erhaltenen Salzmasse und 10 Theile Kochsalz werden in destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt und wieder zur Trockenheit abgedampft, dann das Salz in einem gläsernen Gefäße aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Um die zu heftige, mit starker Gasentwicklung verbundene Einwirkung der concentrirten Säuren zu mäßigen, ist es nothwendig die Salzsäure mit gleichen Theilen destillirten Wassers zu verdünnen, in einen Kolben zu bringen, eine verhältnißmäßige Menge zertheiltes Gold einzutragen, dann solchen im Sandbade *rc.* zu erwärmen und die Salpetersäure in kleinen Quantitäten nach und nach einzutragen; erfolgt keine Reaction, oder ist früher schon das Gold aufgelöst worden, so muß von selben wieder eine Quantität, im entgegengesetzten Falle aber Salzsäure zugesetzt und dann weiters wie angegeben verfahren werden; die so erhaltene Flüssigkeit wird von dem etwa ungelöst gebliebenen Metalle abgeseondert, in eine frühr tarirte

geräumige Porzellanschale gebracht, worinnen man sie, zuletzt unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abdampft; die Schale wird nun abgewogen, eben so das zehnfache Gewicht des erhaltenen Goldsalzes gereinigtes trockenes Kochsalz genommen, dann destillirtes Wasser zugelegt, erwärmt, bis die Auflösung beider Salze erfolgt ist, welche filtrirt, in die rein gemachte Porzellanschale zurückgebracht, dann die Abdampfung, zuletzt bei gelinder Wärme und beständigem Umrühren mit einer Glasspatel vorgenommen wird, welches trockene Salzpulver noch warm, wie angegeben, wohl verstopft an einem kühlen, dunklen Orte aufzubewahren ist.

Erläuterung. Wie aus dem früher Gesagten sich ergibt, bildet sich beim Auflösen des Goldes in Königswasser Goldchlorid, das nebst Salzsäure in Wasser sich auflöst, oder flüssiges saures salzsaures Goldoxyd, das nach dem Abdampfen der Flüssigkeit zurückbleibt; das gebildete Goldsalz hat die Eigenschaft mit Chloriden Doppelsalze zu bilden, wornach also, wenn vom Kochsalz eine äquivalente Menge hinzukommt, eine Verbindung gebildet wird, die man sich aus Goldchlorid, Natriumchlorid und Krystallwasser, oder aus salzsaurem Goldoxyd und salzsaurem Natron zusammengesetzt denken kann, jedoch im officinellen Präparate wird vom Kochsalz mehr angewendet, als in die chemische Verbindung eingeht, daher es als ein Gemenge besagter Doppelverbindung und Natriumchlorid zu betrachten ist; die freie Salzsäure entweicht, wenn man hinreichend erhitzt hat, fast größtentheils.

Zu 100 Theilen salzsaurem Goldoxyd, welche 64,4 Theile Gold enthalten, sind 26,5 Kochsalz nöthig, um die besagte Doppelverbindung darzustellen, welche dann 148,2 Theile derselben im krystallisirten Zustande liefern; da nun auf 1 Theil des Goldsalzes statt 0,644, 10 Theile Kochsalz nach obiger Vorschrift genommen worden, so ergibt sich, daß 9,35 Theile desselben nicht chemisch verbunden, sondern nur beigemischt enthalten sind, abgesehen von dem mehr oder weniger veränderlichen Wassergehalte der Zuthaten und des Productes.

Die übrigen Vorschriften zur Bereitung dieses Präparates weichen in der Quantität des zu nehmenden Kochsalzes sehr ab; die meisten derselben lassen auf 1 Theil des in Arbeit genommenen

Goldes auch 1 Theil Kochsalz, andere auf 10 Theile des erstern 9 Theile des letzteren, die preussische Pharm. aber auf 6 Theile Metall 10 Theile Salz nehmen, während die ursprüngliche Figuiersche Vorschrift auf 8 Theile Gold 2 Theile Kochsalz angibt, was dem stöchiometrischen Verhältnisse am nächsten kommt.

Das reine Figuiersche Goldsalz bildet rechtwinkelige Prismen von dunkelgoldgelber Farbe, die glasglänzend, durchscheinend, geruchlos sind, einen salzig metallischen Geschmack besitzen, luftbeständig, in Wasser und Weingeist löslich sind, während der Aether nur das Goldchlorid auszieht und das Kochsalz unverändert läßt, in der Hitze bleibt letzteres und Gold zurück, während anfangs Wasser, dann Chlor entweicht.

Das officinelle Präparat ist eine blaßgoldgelbe Salzmasse, oder zerrieben ein dergleichen Pulver, das gleichfalls geruchlos ist, salzig metallisch schmeckt, in Wasser leicht, in Weingeist nur schwer löslich ist.

Fehlerhaft ist dasselbe, wenn es eine mehr ins Grünlichgelbe ziehende Farbe besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, weil entweder freie Salzsäure oder fremde Salze von angewendetem unreinem Kochsalze vorhanden sind, weiters in Wasser sich nicht vollständig auflöst, daher Gold oder fremde Beimengungen hinterläßt, endlich die Auflösung mit blausaurem Eisensali versetzt, einen blauen oder braunrothen Niederschlag hervorbringt, was die Gegenwart anderer Metalle anzeigt.

Das Goldsalz wird meist innerlich mit anderen Zusätzen in Pulver- oder Pillenform, mit Syrup in der Auflösung *rc.*, oder unter der Zunge oder aufs Zahnfleisch eingerieben, medicinisch angewendet.

Die sonst noch zuweilen medicinische Anwendung findenden Goldverbindungen sind:

d) Aurum cyanatum.

Aurum cyanogenatum s. hydrocyanicum, Cyanuretum auri, Brussias auri, Goldcyanid, Cyangold, blausaures Goldoxyd, hydrocyansaures Goldoxyd.

Die Qualität und Quantität dieses Präparates ist durch mehrere auf den chemischen Vorgang Einfluß habende Umstände

bedingt, daher dessen Darstellung alle Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. — Zuerst ist Sorge zu tragen, sich reines salzsaures Goldoxyd zu verschaffen, zu welchem Ende man die auf die öfter beschriebene Weise dargestellte Goldsolution bis zur vollständigen Trockenheit abdampft, die rückbleibende Salzmasse in destillirtem Wasser auflöst und wiederholt eintrocknet, dann in dem fünffachen Gewichte Wasser auflöst, und wenn nöthig die Flüssigkeit filtrirt; nun werden 2 Theile gegen 1 Theil verwendeten Goldes geschmolzenes reines Kaliumcyanid (siehe unter den Kaliumverbindungen) abgewogen, von dem man aber nur den vierten Theil in der sechsfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers auflöst, welche Flüssigkeit man der in einem Kolben erwärmten Goldauflösung nach und nach unter beständigem Umrühren zusetzt, wornach man der Lauge etwas Salzsäure zutropft und in einer Porzellanschale bis fast zur Trockenheit abdampft, dem Rückstande 24 Theile destillirtes Wasser zusetzt, alles durch Umrühren in gegenseitige Berührung setzt, einige Zeit stehen läßt, dann die Flüssigkeit von dem gebildeten Goldcyanid trennt, jene durch Abdampfen bis auf den vierten Theil concentrirt, das zweite Viertel des Kaliumcyanides zusetzt und wie vorhin verfährt, was man auch mit den zwei andern Theilen des letztbenannten Salzes vornimmt. Sollte sich die Flüssigkeit während der Behandlung bräunlich färben, so muß solcher so lange Königswasser zutropft werden, bis sie wieder blaßgelb geworden, dann erhitzen u. s. w. verfahren; sämtliche erhaltene Niederschläge werden gehörig ausgesüßt, dann vorsichtig getrocknet, wobei wie überhaupt während der ganzen Operation die direkte Einwirkung des Sonnenlichtes abzuhalten ist, gegen welches das Präparat geschützt, auch vorrätzig gehalten wird.

Eine andere, von Defferre angegebene Bereitungsart lautet: Man löse einen Theil Gold wie gewöhnlich in Königswasser auf, setze der Solution $1\frac{1}{2}$ Theil in dem dreifachen Gewichte destillirten Wassers aufgelöstes Quecksilbercyanid zu, und dampfe zur Trockenheit ab, der Rückstand werde mit 12 Theilen destillirten Wassers aufgelöst, die Flüssigkeit vom abgetrennten Goldcyanid abfiltrirt, selber $\frac{1}{2}$ Theil Quecksilbercyanid so wie etwas Salzsäure zugefetzt, dann wie früher unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abgedampft, worauf man wie vorher

verfahren, eben so die Mutterlauge auf dieselbe Weise wiederholt, jedoch mit weniger Quecksilbercyanid, zuletzt auch ohne diesen Zusatz behandelt, als noch ein blaßgelbes Präparat sich absondert; sollte dieser aber dunkler seyn, so muß etwas Königswasser zugesetzt und damit wieder erhitzt u. s. w. werden; alles so erhaltene Product wird nun vollkommen mit destillirtem Wasser, bis dieses geschmacklos abläuft, ausgesüßt, und mit solchem wie oben angegeben weiter verfahren werden.

Erläuterung. Wird dem aufgelösten salzsauren Goldoryd eine Solution des Kaliumcyanids — welche auch als flüssiges blausaures Kali angesehen werden kann — zugesetzt, so findet zwar ein Austausch der Bestandtheile Statt, indem sich die Salzsäure des Kalis bemächtigt, dann durch weitere Reaction das Cyan der Blausäure an das Gold, das mit letzterem verbunden gewesene Oxygen aber an den Wasserstoff jener übergeht, wornach also Wasser, Goldcyanid und salzsaures Kali entstehen, jedoch hat das gebildete Cyanid die Neigung mit Cyankalium (oder blausaurem Kali) eine in Wasser lösliche Doppelverbindung: Goldkaliumcyanid zu bilden, weshalb die Kaliumverbindung nicht auf einmal, sondern wie angegeben theilweise zur Goldsolution hinzugebracht, außerdem Salzsäure zugesetzt werden muß, welche das entstandene Doppelsalz unter Entwicklung von Blausäure zerlegt, so daß nach dem Abdampfen der Rückstand aus Goldcyanid, Kaliumchlorid und salzsaurem Goldoryd besteht, welches ersteres als unlöslich bei Behandlung desselben mit Wasser zurückbleibt, die beiden andern Salze sich aber auflösen, welches letzteres dann bei weiterer Behandlung mit Kaliumcyanid dieselbe obangegebene Zersetzung erleidet; aber demungeachtet wird nicht alles Gold in das gewünschte Product umgewandelt, sondern es bildet sich eine complicirte Verbindung aus den vorhandenen Bestandtheilen, weshalb um aus selber das Gold zu gewinnen, die letzte Mutterlauge zur Trockenheit abgedampft, der Rückstand gegläht, in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und durch grünen Eisenvitriol das Gold abgeschieden werden kann. — Nimmt man an, die Goldsolution enthalte Goldchlorid, und das Cyankalium löse sich unverändert im Wasser auf, so findet anfangs ein einfacher Austausch der Bestandtheile Statt, indem sich Goldcyanid und Kaliumchlorid bildet, der weitere Vorgang bleibt derselbe,

Präparatentunde.

7

nur mit Rücksicht auf das Vorhandenseyn der benannten binären Verbindungen.

Was den Vorgang beim Zusammenbringen der Goldsolution mit Quecksilbercyanid betrifft, so findet gleichfalls ein Austausch der Bestandtheile Statt, in dessen Folge Goldcyanid und Quecksilberchlorid hervorgeht; um aber eine weitere Reaction und die Bildung einer complicirteren Verbindung vorzubeugen, darf gleichfalls nicht gleich die ganze Menge des Quecksilbercyanids zur Goldauflösung, sondern nur in geringerer Menge, dann etwas Königswasser hinzugebracht werden; auch hier wird in der Mutterlauge immer etwas Gold enthalten seyn, das nach dem Abdampfen und Glühen des Rückstandes gewonnen werden kann.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung erweist sich das Präparat aus 75 Gold und 25 Cyan bestehend, was weder dem Cyanür noch Cyanide entspricht, aber sich doch der stöchiometrischen Formel:

1 Atom Gold,

3 » Cyan nähert, welche in 100 Theilen 28,4 Gold anzeigt, woraus zu entnehmen, daß der chemische Prozeß bei dessen Bildung noch nicht ganz aufgeheilt ist; möglich indessen ist es, daß durch eine Statt findende reducirende Wirkung etwas Gold metallisch oder, wenn nicht die Säure vorwaltet, etwas Goldoxyd gefällt wird, woher dann die Differenz. Man vergleiche auch *H i m l y* über die Cyanverbindungen des Goldes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 52. Bd. S. 157 und 337, dann *Journal de Pharmacie*, 1836, p. 323.

Das Goldcyanid bildet ein schön canariengelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das luftbeständig und im Wasser unlöslich ist, wie auch der Alkohol, Aether und die gewöhnlichen Säuren hierauf keine Wirkung äußern, da es nur von einer Auflösung des Kaliumcyanides, dann von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen wird; in der Hitze zerfällt es in seine Bestandtheile, nämlich Cyan und Gold. — Es darf nicht dunkelgelb seyn, an das Wasser keine salzigen Bestandtheile abgeben, noch mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, verändert werden.

Daselbe wird innerlich in Pulverform mit präparirtem Weichenwurzelpulver (S. 70), Bärlappsaamen oder anderen Zu-

säßen in Pillen, mit Syrup u. dgl. gemengt, wie auch unter der Zunge eingerieben, medicinisch angewendet.

e) Aurum jodatum.

Joduretum Auri, Goldjodid, Jodgold, eigentlich Goldjodür.

Um dieses neuerer Zeit gleichfalls in medicinische Anwendung gebrachte Goldpräparat darzustellen, verfährt man folgender Weise:

Man bereitet sich, wie S. 90 angegeben, eine Auflösung des salzsauren Goldoxydes in 24 — 30 Theilen destillirten Wassers, dann eine Solution des Kaliumjodids in 12 — 16 Theilen destillirten Wassers, welche letztere man mit verdünnter Salzsäure schwach ansäuert, dann diese ersterer, welche in einem geräumigen Cylinderglase befindlich, nach und nach unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, so zwar, daß man nach jedesmaligem Eintragen einer Portion so lange wartet, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, dann die Präcipitation weiter, aber um so behutsamer, daher zuletzt das Fällungsmittel nur tropfenweise zugesetzt, vornimmt, je weiter die Operation fortgeschritten, und solche sogleich unterbricht, wenn man bemerkt, daß keine Trübung mehr erfolgt, und die Flüssigkeit anfängt, sich mehr roth zu färben. Nachdem sich der Niederschlag gehörig abgesetzt hat, gießt man die obenanstehende Flüssigkeit ab, bringt auf jenen destillirtes Wasser, rührt Alles gut um, läßt wieder absetzen und verfährt weiter auf gleiche Weise, bis alle salzigen Theile entfernt sind, wornach man den Präcipitát auf ein Filtrum sammelt, und wenn alle Flüssigkeit abgetropft ist, breitet man solches auf mehrmal über einander gelegtes, auf einem Teller befindliches Fliesspapier aus, bedeckt dasselbe mit einem Bogen gleichen Papiers und stellt jenen an einen warmen Ort von etwa $+25^{\circ}$ R. Temperatur, an welchem es unter öfterer Erneuerung des Fliesspapiers so lange belassen wird, bis der Inhalt vollkommen trocken geworden, den man nun zerreibt und in Glasgefäßen gut vermacht aufbewahrt.

Erklärung. Stellt man sich vor, die Goldsolution enthalte Goldchlorid, und das Kaliumjodid löse sich als solches unverändert in Wasser auf, so findet beim Zusammenkommen

beider Salze ein Austausch der Bestandtheile, indem sich das Gold des Jods bemächtigt, während das Chlor an das Kalium übergeht; sieht man aber jene als eine Auflösung des salzsauren Goldorydes an und geht von der Ansicht aus, das Kaliumjodid werde vom Wasser als hydrojodsaures Kali aufgelöst, so findet gleichfalls die Bildung des Goldjodids Statt, nachdem zuvor der Sauerstoff des Drydes und der Wasserstoff der Hydrojodsäure sich zu Wasser vereinigt haben; da jedoch das Goldoryd 3 Atome Sauerstoff (S. 89) enthält, so müssen auch 3 Atome des Kaliumjodids, resp. hydrojodsauren Kalis des proportionalen Mischungsverhältnisses gemäß zerlegt werden; da weiter das, auf vorbesagte Weise, bereitete Präparat aus 61,2 Gold und 38,8 Jod besteht, die einem Atome beider Bestandtheile entsprechen, so muß unzweifelhaft die Anfangs, wenn auch nur vorübergehend sich bildende Verbindung von 1 Atom Gold und 3 Atomen Jod, da die Affinität derselben nur schwach, eine weitere, wenigstens theilweise und im Verlauf der Operation sich vermehrende Zerfegung erleiden, und zwar indem Goldjodür nebst mehr oder weniger freiem Jod gefällt, Jodkalium, Jod und Goldjodid aber aufgelöst bleibt, und in der That findet man, daß der Niederschlag während dem Trocknen Jod verliert, wie auch die Flüssigkeit sich durch letzteres immer mehr dunkel färbt; dampft man sonach solche ab, so entweicht Jod, und Gold bleibt zurück, wenn die Erhizung stark genug war, außer dem nadelförmige Krystalle, die als eine Doppelverbindung, nämlich Goldkaliumjodid sich charakterisiren, welches sich vorzugsweise bildet, wenn man den Zusatz des Fällungsmittels zu weit vornimmt; woraus also zu entnehmen, daß nicht alles Gold in das gesuchte Produkt übergeht, weshalb man durch Destillation der Mutterlauge Jod, und so auch durch weitere Erhizung das Gold gewinnen kann. Die Menge des Produktes richtet sich nach dem mehr oder weniger vorsichtigen Verfahren bei dessen Darstellung.

Das Goldjodür bildet, gehörig bereitet, ein citronengelbes, sonst mehr oder weniger grünlichgelbes Pulver, das geruch- und geschmacklos ist, außer es hängt demselben freies Jod an; längere Zeit der Luft ausgesetzt erleidet es eine fortschreitende Zerfegung, indem sich Jod entwickelt, weshalb solches nicht auf längere Zeit vorrätzig gehalten werden darf; schneller erfolgt die Entmischung durch höhere Temperatur begünstiget; in kaltem Wasser ist es

unlöslich, mit selbem erhitzt wird es gleichfalls zersezt, wobei Gold ausgeschieden wird; eben so erleidet es durch mehrere Stoffe, wie Eisen, Kali *rc.* eine Zersezung, die sich des Jods bemächtigen und Gold frei machen; selbst Alkohol und Aether, Fett *rc.* wirken zersezend auf diese Verbindung.

Dieselbe wird in sehr kleinen Gaben mit arabischem Gummipulver — welches sich indifferent erweist — innerlich, wie auch als Salbe äußerlich angewendet; nur muß selbe bald verbraucht und frisch bereitet, aus obangegebener Ursache seyn.

f) Aurum praecipitatum purpureum.

Purpura auri Cassii s. mineralis, Aurum stanno paratum, Goldpurpur, Cassius Mineralpurpur.

Dieses meist nur technisch benützte, nach der französischen Pharmacopöe aber officinelle Präparat wird folgendermaßen dargestellt. Man bereite sich auf die mehrmals beschriebene Weise aus 7 Theilen Metall eine Goldsolution, die man zur Trockenheit abdampft, dann das erhaltene Salz in 200 Theilen destillirten Wassers auflöset, zu gleicher Zeit löse man 2 Theile reines Zinn mit Hilfe der Wärme in der hinreichenden Menge Königswasser und 1 Theil in Salzsäure auf, so daß vom Metalle ein kleiner Theil unauflöst bleibt, diese beiden Solutionen werden nun vermischt und unter beständigem Umrühren nach und nach der verdünnten Goldauflösung hinzugesetzt, wornach man Alles dem ruhigen Absezen überläßt, die über dem gebildetem Niederschlage befindliche Flüssigkeit, welche beinahe oder auch ganz farblos erscheinen wird, abgossen, jener aber auf ein Filtrum gesammelt, schnell ausgesüßt, bei sehr gelinder Wärme getrocknet, und wohl verwahrt vorrätzig gehalten.

Erläuterung. Nachdem die chemische Constitution dieses Präparates noch nicht im Reinen, so läßt sich auch über den Vorgang bei dessen Bildung nichts Verläßliches angeben, demnach nach einigen Chemikern sich das Goldoxyd mit einer mittleren Oxydationsstufe des Zinns — zu welchem Zwecke wie angegeben ein Antheil des Zinns in Königswasser aufgelöset, um salzsaures Zinnoxyd zu erhalten, der andere aber nur mit Salzsäure in Berührung gesezt wird, um salzsaures Zinnorydul zu bilden, aus welchen beiden Verbindungen dann das salzsaure Zinnses-

quioryd (man sehe Ehrman's populäre Chemie 1. Bd. S. 642) hervorgeht — vereinigt und so gleichsam ein goldsaures Zinnsesquioryd bildet; während Andere annehmen, das besagte intermediäre Dryd entziehe dem Goldoryd Sauerstoff, wodurch letzteres in Drydul, jenes aber in Zinnsäure umgewandelt werde, wornach also zinnsaures Goldorydul entsteht; auch wird angenommen, daß das Gold gänzlich reducirt und in feingetheilten Zustand übergehe, das mit Zinnoryd den Goldpurpur darstelle, welcher übrigens nicht immer gleiche Beschaffenheit zeigt, denn auf dessen Bildung von ausnehmender Schönheit haben mehrere Umstände Einfluß, die in Ehrman's populärer Chemie S. 642 näher angegeben zu finden sind.

Der Goldpurpur bildet ein dunkelbraunes, zerrieben ein schmutzig bläuliches Pulver, das geruch- und geschmacklos, in Wasser, Weingeist etc. unlöslich ist; einer höheren Temperatur ausgesetzt, läßt es $7\frac{1}{2}$ pCt. Wasser fahren und wird dann heller; mit Glasflüssen zusammengesmolzen färbt es solche purpurroth, wozu solches auch technisch benützt wird.

Derselbe wird zuweilen wie das Goldoryd medicinisch benützt.

Sonst hatte man auch noch das sogenannte Knallgold (Aurum fulminans s. tonans, Aurum ammoniatum, Oxydum auri-ammoniatum, Goldoryd-Ammoniak, goldsaures Ammoniak auch Stickstoffgold genannt) medicinisch angewendet, welches durch Fällung einer neutralen salzsauren Goldorydsolution mit Ammoniakflüssigkeit und Ausfüßen des Niederschlages erhalten wird, wo man ein gelbbraunes, in Wasser etc. unlösliches Pulver erhält, das durch Reiben, Erwärmen etc. leicht unter Detonation zersetzt wird, weshalb dessen Darstellung und Mengung mit anderen Zusätzen sehr gefährlich ist, und deswegen kaum mehr Anwendung findet.

4. Bismuthum.

Marcasita, Bismuth, Marcasit, Aschblei.

Dieses Metall ist als pharmaceutische Waare im 1. Bde. des Commentars S. 36 u. s. f. beschrieben; da dasselbe für sich keine Anwendung findet, so wird wegen dessen Eigenschaften und der sonstigen Beziehung auf die obbezeichneten Ortes erörterte Cha-

rafferistif verwiesen, und hier nur noch bemerkt, daß man statt diesem Metalle auch Antimon bekommt, welches oberflächlich betrachtet, mit selbem Aehnlichkeit hat; doch ist es leicht dadurch zu unterscheiden, daß letzteres mit verdünnter Salpetersäure digerirt, nicht aufgelöst, sondern in ein weißes Pulver verwandelt wird.

Vom Wismuth ist nur ein einziges Präparat officinell, und zwar:

Bismuthum subnitricum praecipitatum.

Nitras bismuthi praecipitatus, Nitras quadribismuthicus, Subnitras bismuthi, Bismuthum oxydatum subnitricum, Magisterium bismuthi s. marcasitae, Marcasita alba s. hispanica; basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthniederschlag, Wismuthweiß, Spanisch- oder Schminkeweiß.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

Eine beliebige Menge reines Wismuth werde im zerkleinerten Zustande in der hinreichenden Menge reiner verdünnter Salpetersäure durch allmäliges Eintragen in selbe aufgelöst, die Solution mit der gleichen Quantität destillirten Wassers verdünnt, filtrirt, und in einem Glas- oder Porzellengefäße bis zum Krystallisationspunkte abgedampft. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle, und zwar eine Unze derselben nach dem Zerreiben in einem Glasmörser mit 20 Unzen destillirten Wassers in Berührung gebracht, der hierdurch gebildete Niederschlag des basisch salpetersauren Wismuthoxydes durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und nach dem Ausfüßen mit wenig Wasser, getrocknet.

Zu bemerken ist: Die Auflösung des Metalls wird zweckmäßig derart bewerkstelliget, daß man solches zuerst in einem eisernen Mörser gröblich zerstößt, dann in kleinen Quantitäten in die in einem geräumigen Kolben oder dergleichen Glasgefäße befindliche reine Säure einträgt, jedoch so, daß man eine neue Quantität desselben erst dann wieder zusetzt, wenn die erste aufgelöst ist, womit so lange fortgefahen, bis nichts mehr aufgenommen wird, und sich ein grauweißes Pulver abzusondern be-

ginnt; da zuletzt die Einwirkung der Säure auf das Metall, die anfangs sehr heftig unter Erhöhung der Temperatur und starker Gasentwicklung erfolgt, zuletzt nur langsam vor sich geht, so kann solche durch gelinde Wärme unterstützt werden, wobei man übrigens Sorge trägt, daß das entwickelte Gas nicht lästig falle, sondern frei entweichen könne; findet keine Einwirkung unter den bezeichneten Umständen, daher unter Beihilfe der Wärme mehr Statt, so wird die Auflösung von dem unverändert gebliebenen Metalle und dem abgeschiedenen weißen Pulver abgegossen. —

Früher hatte man die Präcipitation unmittelbar vorgenommen, indem man die Solution allmählig in ein Cylinderglas, das dreißigfache Gewichtsverhältniß von jener destillirtes Wasser enthaltend, eintrug, und nachdem Alles durch fleißiges Umrühren in gegenseitige Berührung gebracht worden, den gebildeten Niederschlag sammelte, und wie weiterhin angegeben behandelte; zweckgemäßer ist aber die neuere Vorschrift, nämlich wie angegeben, die erhaltene salpetersaure Wismuthauflösung mit gleichen Theilen destillirten Wassers zu verdünnen, die filtrirte Flüssigkeit in eine Porzellanschale zu gießen, bis zum Krystallisationspunkte abzdampfen, dann die Schale an einen kühlen Ort gebracht, der Ablagerung von Krystallen zu überlassen, aber nicht unverhältnißmäßig lange stehen zu lassen, sonst geschieht es, daß wenn die Schale nicht bedeutend hoch, durch capillarische Wirkung die Lauge von den am Rande derselben abgesetzten, gewöhnlich kleinen undeutlichen Krystallen aufgesogen, und über den Rand der Schale gelangt, so daß von selber nichts zurückbleibt, sondern nur die gebildeten Krystalle vorhanden, die Flüssigkeit demnach verloren geht. Wenn auf diese Weise sich kein Salz mehr bildet, so trägt man solches auf einen Filtrirtrichter von Glas, dessen Röhre man mit einem Glasstück verengt hat, damit die Mutterlauge — die man zu einer folgenden Operation verwendet — vollkommen ablaufen könne; ist solches geschehen, so zerreibt man die Krystalle in einem Glasmörser zu Pulver, setzt 2 bis 3 Theile schwach mit Salpetersäure angesäuertes und erwärmtes destillirtes Wasser hinzu, filtrirt die Solution durch weißes, mit wenig destillirtem Wasser benetztes Druckpapier, gießt sie in 20 Theile in einem geräumigen Cylinderglase befindliches destillirtes Wasser in dünnem Strome unter unausgesetzt fleißigem

Umrühren mit einem Glasstabe ein; ist solches geschehen, so läßt man den gebildeten Niederschlag absetzen, gießt dann als ob a l d die über demselben befindliche Flüssigkeit möglichst ab, kaltes destillirtes Wasser aber auf; bringt es mit dem Niederschlage durch Umrühren in allseitige Berührung, läßt solches wieder absetzen, sammelt nach abermaliger Entfernung des Fluidums das weiße Pulver auf ein Filtrum von weißem Druckpapier, gießt noch einige Male destillirtes Wasser auf, um es vollkommen auszusüßen, schlägt dann das Filtrum in mehrfaches Fließpapier ein, zwischen welchem man das Präparat an einem mäßig warmen Orte trocknen läßt, es dann vom Papier sorgfältig abnimmt, in einem Glasmörser zerreibt, und wohl vermacht aufbewahrt.

Ätiologie. Kommt Wismuth mit Salpetersäure zusammen, so wird letztere partiell zersetzt, indem sie Sauerstoff abgibt, wodurch Wismuthoxyd gebildet wird, welches sich mit der übrigen Salpetersäure verbindet und als salpetersaures Wismuthoxyd in dem vorhandenen Wasser auflöst, während je nach dem Grade der Einwirkung Stickstoffoxydul oder Oxyd, auch beide entweichen; wird die bezeichnete Salzsolution mit einer bedeutenden Menge Wasser versetzt, so bilden sich zwei in ihrer chemischen Zusammensetzung verschiedene Salze, nämlich 4 Antheile Wismuthoxyd scheiden sich mit 1 Verhältniß Säure und 3 Äquivalenten Wasser als basisches Salz ab, wogegen 4 Verhältnisse Säure mit 1 Antheil Oxyd in dem vorhandenen Wasser als saures Salz aufgelöst bleiben, wornach der Niederschlag aus

79,57	Wismuthoxyd	}	= 100 Theile
13,64	Salpetersäure		
6,79	Wasser		

besteht, und auch aus 1 Atom Wismuthnitrat und 3 Atomen Wismuthoxydhydrat zusammengesetzt gedacht werden kann.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn das krystallisirte Salz wie beschrieben mit Wasser zusammengebracht wird, welches Verfahren aber zwei wesentliche Vortheile gewährt, nämlich ist die Auflösung nicht mit Wismuthoxyd gesättiget, enthält sohin freie Säure, so wird um so weniger des basischen Salzes gefällt, eben weil sich dann verhältnißmäßig mehr der sauren Verbindung bilden kann, welchem man nur wie angegeben derart vorbeugt daß man so lange Metall in die Säure einträgt, bis letztere auf

ersteres keine Einwirkung mehr hat, demnach auch in der Wärme kein Stickstoffoxydgas mehr entweicht, im Gegentheil sich schon, wie gesagt, anfängt ein weißes Pulver abzusondern, denn — und zwar der wichtigste Punkt — enthält das Wismuth fremde Metalle, insbesondere Arsen, so bleiben diese in der von den Krystallen abgegoßenen Mutterlauge zurück, und das Präparat ist auch dann arsenikfrei, wenn das angewendete Metall nicht ganz rein war, demnach es jedenfalls vorzuziehen, die Wismuthauflösung abjudampfen und das krystallisirte Salz zu benützen.

100 Theile Wismuth geben dann 200 bis 225 Theile krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd, und diese 88 bis 96 Theile Niederschlag, welcher aber nur dann von der angegebenen Zusammensetzung ist, wenn man genau wie oben beschrieben verfährt, denn nimmt man weniger oder mehr Wasser, so zeigt der hierdurch entstandene Präcipitat ein anderes Mischungsverhältniß und zum Theil auch eine abweichende physische Beschaffenheit, insbesondere wird, wenn sehr viel Wasser angewendet wird, eine Verbindung gefällt, die aus 3 Atomen Wismuthoxyd und 1 Atom Salpetersäure besteht, wie selbst halb salpetersaures Wismuthoxyd gefällt werden kann; verdünnt man daher die vom Niederschlage abgegoßene Flüssigkeit weiter mit Wasser, so trübt sie sich neuerlich, aber der Niederschlag ist nicht so fein, sondern mehr krystallinisch grobpulverig. Aus dieser Ursache darf auch der Niederschlag nicht zu lange, besonders mit heißem Wasser ausgefüßt werden, weil dieses gleichfalls zersezend einwirkt, indem sich verhältnißmäßig immer mehr lösliches Nitrat bildet, und eine noch mehr basische Verbindung zurückbleibt, wornach sich auch aus dieser Ursache das Mischungsverhältniß ändern kann; die saure Flüssigkeit läßt sich demnach zweckmäßig derart benützen, daß man solcher so lange kohlen-saures Natron zusetzt, bis kein Aufbrausen und Trübung erfolgt, wo kohlen-saures Wismuthoxyd gefällt wird, das man dann gelegentlich wieder in Salpetersäure auflöset und diese Solution wie angegeben auf dasselbe Präparat verwendet *), salpetersaures Natron aber aufgelöst

*) Dieses kann aber nur dann geschehen, wenn das Wismuth keine fremden Metalle enthält, sonst muß diese und so auch die Mutterlauge von den Krystallen mit überschüssigem Kali versetzt werden, um das vorhandene Arsen und Bleioxyd zu entfernen, da Wis-

bleibt, das abgedampft zur Abscheidung der Salpetersäure gebraucht werden kann. Schliesslich ist zu bemerken, daß zur Fällung des Präparates kein Brunnenwasser genommen werden darf, da solches salz-, schwefelsaure und andere Salze enthält, welche in der Wismuthauflösung gleichfalls Niederschläge hervorbringen, die demnach solches verunreinigen würden; endlich darf die saure Flüssigkeit nicht längere Zeit über dem gebildeten Niederschlage stehen bleiben, weil nebst Verminderung desselben sich leicht auch dessen chemische Beschaffenheit ändert, demnach hierauf viele Umstände Einfluß haben und mehrfache Cautelen zu berücksichtigen sind; man sehe Berzelius 17. Jahresbericht S. 169, dann Herberger und Buchn. über Mag. bismuthi im Repert. der Pharm. 5. Bd. S. 289 und 306.

Der Wismuthniederschlag bildet ein zartes blendend weißes Pulver, das, durch ein Vergrößerungsglas betrachtet, aus kleinen zarten, glänzenden, krystallinischen Schuppen besteht, geruch- und geschmacklos ist, auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, solches röthet, mit Wasser längere Zeit in Berührung gesetzt, an dieses Theile abgibt, daher solchem dann kohlensaures Kali zugetropft, getrübt wird, im reinen Zustande dem Lichte ausgesetzt unverändert bleibt, sonst aber grau, durch Schwefelwasserstoff aber schwarz wird, in Salpetersäure sich leicht und vollständig auflöst; erhitzt, wird die Salpetersäure zersezt, und es bleibt gelbes Wismuthoxyd zurück; durch Alkalien wird solchem die Säure entzogen.

Fehlerhaft erscheint dieses Präparat, wenn es nicht schön weiß, sondern grau, wie auch nicht locker, sondern grobkörnig ist, in verdünnter Salpetersäure nicht vollständig oder mit Brausen löslich ist; die Solution muß ungefärbt seyn, salpetersaures Silber, Barit und concentrirte Schwefelsäure darf keinen Niederschlag geben, sonst enthielte es salzsaures, schwefelsaures oder Bleisalz beigemengt; mit verdünnter Kalilauge digerirt, darf ihm

muthoxyd darin nicht, wohl aber jene löslich sind; ist dann solches noch gelblich oder bläulich wegen vorhandenem Eisen, oder Kupfer gefärbt, so kann die salpetersaure Auflösung von diesen nur dann befreit werden, wenn man solche mit etwas Kalkhydrat schüttelt und digerirt, bis eine Probe mit kohlensaurem Kali verfest ganz weiß gefällt wird.

nur die Säure und sonst nichts entzogen werden, endlich geglüht nur Wismuthoxyd im Rückstande bleiben.

Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd wird mit anderen Zusätzen in Pulver-, Bolus-, Pillenform u. dgl. medicinisch angewendet.

Selten wird vom Kohlensäuren Wismuthoxyd, Bismuthum oxydatum carbonicum, Carbonas bismuthi, medicinische Anwendung gemacht, welches erhalten wird, wenn man die Auflösung des Metalls in Salpetersäure mit kohlensaurer Natronflüssigkeit zersetzt, dann den Niederschlag auswäscht und trocknet.

Man bekommt ein weißes geruch- und geschmackloses, in Wasser nicht, in Salpetersäure unter Brausen lösliches Pulver, das innerlich angewendet auf den Organismus heftig einwirkt, und wie das Nitrat in Anwendung gebracht werden kann.

* Cadmium.

Das Cadmium, Cadmium ist ein Metall, das, wie in der ersten Abtheilung des Commentars S. 145 angegeben, einen Begleiter des schlesischen Zinkes, insbesondere der Zinkerze, namentlich das Galmeis ausmacht, und bei Gelegenheit einer Apotheken-Visitation in Preußen entdeckt worden, obgleich man den bei Prüfung des Zinkoxydes bildenden gelben Niederschlag anfangs von Arsenik herrührend nahm, bis die nähere Untersuchung Strohmeyers die Anwesenheit eines bis dahin unbekanntes Metalls nachwies; der Umstand, daß mit dem aus dem schlesischen und englischen Zinke dargestellten Präparaten zugleich Cadmium in medicinische Anwendung kam, gab Veranlassung zur Vermuthung, die Wirkung derselben hänge größtentheils von dem dießfälligen Cadmiumgehalte ab, weshalb einige Aerzte nachbeschriebene Cadmium-Verbindungen zu verordnen sich bewogen fanden.

Das Cadmium selbst macht einen Handelsartikel aus und wird aus den solches enthaltenden Erzen durch Destillation erhalten, wo dieses flüchtiger als Zink, zuerst obgleich mit diesem gemengt übergeht, daher solches noch weiter behandelt werden muß, um es rein zu erhalten, und zwar indem man solches in verdünnter Schwefelsäure auflöst und in die Solution Zinkplatten stellt, welche das Cadmium abscheiden, während statt diesem Zink aufgelöst wird; oder man leitet in die cadmiumhaltige säuer-

liche Schwefelsäure Zinkauflösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch Cadmiumsulfurid gefällt wird, das gehörig ausgefüßt, in Salzsäure aufgelöst, mit überschüssig kohlensaurem Ammoniak gefällt, und das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd dann durch Erhitzen mit Kohlenpulver aus einer irdenen Retorte reducirt, wobei Cadmium überdestillirt wird.

Das Cadmium hat eine zinnweiße Farbe, starken Metallglanz, ist dehn- und streckbar, weich, demnach wie Zinn unter schwachem Knirschen biegsam, von 8,690 specifischem Gewicht, luftbeständig, in Wasser unveränderlich, leicht flüchtig und auch flüchtig; in Berührung der Luft erhitzt, geht es in ein bräunliches Pulver, Cadmiumoxyd über, wie es sich auch in den gewöhnlichen Säuren leicht und vollständig auflöst, worin Schwefelwasserstoff einen hellgelben Niederschlag bewirkt.

Die medicinisch gebrauchten Cadmium-Verbindungen sind:

a) Cadmium oxydatum.

Oxydum cadmii, Cadmiumoxyd. Selbes wird erhalten, wenn man Cadmium in einem Ziegel (wie beim Zinkoxyd näher angegeben zu finden) unter Luftzutritt erhitzt, wo es auf Kosten des Sauerstoffes der Luft oxydirt — verbrennt — und als Oxyd sich absetzt, das dann gesammelt und aufbewahrt wird; es besteht aus

1 Atom Cadmium = 87,45 }
1 » Sauerstoff = 12,55 } in 100 Theilen.

Es bildet ein bräunlichgelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nicht, in Säure aber leicht lösliches Pulver.

b) Cadmium oxydatum carbonicum.

Carbonas cadmii, kohlensaures Cadmiumoxyd.

Cadmium wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Solution mit destillirtem Wasser diluirt, dann so lange aufgelöstes kohlensaures Natron zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, den man gut ausfüßt, trocknet und aufbewahrt, aus

1 Atom Cadmiumoxyd = 74,24 }
1 » Kohlensäure = 25,76 } in 100 Theilen

bestehend.

Dasselbe bildet ein weißes, zartes, geruch- und geschmackloses, in Wasser nicht, in Säuren aber leicht unter Aufbrausen lösliches Pulver.

c) Cadmium oxydatum sulfuricum.

Sulfas cadmii, schwefelsaures Cadmiumoxyd.

Cadmium wird in mit dem dreifachen Gewichte desstillirtem Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Hilfe gelinder Wärme aufgelöst, bis die Säure gesättiget ist, welche Solution dann filtrirt, und in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkte abgedampft wird; die so und durch weiteres Verdünsten der Mutterlauge erhaltenen Krystalle werden getrocknet und aufbewahrt.

Hierbei wird das Cadmium auf Kosten des Wassers, demnach unter Hydrogengasentwicklung oxydirt, und dann von der Schwefelsäure aufgenommen, welches gebildete schwefelsaure Cadmiumoxyd dann mit 4 Atomen Wasser krystallisirt, demnach solches aus

45,60 Cadmiumoxyd,
28,65 Schwefelsäure,
25,75 Wasser

besteht, ungefärbte, durchsichtige, vierseitige, rechtwinkelige Prismen bildet, die geruchlos sind, metallisch ekelhaft schmecken, sich in Wasser leicht, nicht aber in Weingeist auflösen lassen, und in der Hitze eine Zersetzung erleiden.

Cuprum.

Das Kupfer (Aes) ist ein Metall, das als pharmaceutische Waare in der ersten Abtheilung dieses Commentars S. 55 u. f. w. beschrieben worden; da das käufliche Kupfer jedoch nie ganz rein ist, sondern meist Eisen, zuweilen auch Blei, Silber und Zink enthält, so muß es zu chemisch pharmaceutischen Zwecken gereinigt werden, was geschieht, wenn man dasselbe im zerkleinerten Zustande in, aus 1 Theil Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure bestehendem Königswasser mit Hilfe gelinder Wärme auflöst, die Solution in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkte abdampft, dann solche an einen kühlen Ort bringt und dem Erkalten überläßt, die erhaltene Salzmasse wird mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und filtrirt, wo etwa vorhandenes Silber oder Blei in Chlorid (S. 85) verwandelt, wie auch ein Antheil Eisen als Oxyd auf dem Filtrum bleibt; diese Solution wird mit etwa 30 Theilen Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure versetzt, dann ein blankes Eisen eingestellt und solches so lange stehen gelassen, bis kein Kupfer mehr abgeschieden wird,

dieses nach abgegossener Flüssigkeit anfangs mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, dann mit reinem gut ausgewaschen und in Fließpapier eingeschlagen, an einem warmen Orte getrocknet.

Das Verfahren hierbei gründet sich einerseits auf die Abscheidung des Silbers und Bleies durch Umwandlung in sehr wenig lösliche Chloride, andererseits auf die Fällung des Kupfers durch reines Eisen im regulinischen Zustande, während vorhandenes Zink aufgelöst bleibt, demnach das so gewonnene und von anhängenden Theilen gereinigte Kupfer als rein anzusehen ist.

Will man zu irgend einem Zwecke ganz feines Kupferpulver (*Cuprum divisum*) darstellen, so löset man 1 Theil reines essigsaures Kupferoryd in 8 Theilen destillirten Wassers auf, setzt der Solution 2 Theile gereinigten Honig zu, und läßt Alles etwa eine Stunde lang kochen, filtrirt dann die Flüssigkeit wo auf dem Filtrum ein schön rothes Pulver von fein zertheiltem Kupfer bleibt, das schnell ausgewaschen und in Fließpapier eingeschlagen an einem warmen Orte getrocknet wird.

Dessen Darstellung gründet sich auf die Eigenschaft des Zuckers, die meisten Kupfersalze zu zersetzen und zugleich das Metall regulinisch abzuscheiden, das wie gesagt in fein pulverigem Zustande sich absondert.

Dieses zeichnet sich durch eine schön braunrothe Farbe, starken Metallglanz, große Dehn-, Streckbarkeit und Elastizität, dann spec. Gew. von 8,700, erleidet an trockener Luft keine Veränderung, eben so wenig in reinem Wasser, sonst zeigt es sich strengflüssig, und in den meisten Säuren nach vorhergegangener Drydation löslich.

Die Reinheit des Kupfers ergibt sich aus den eben angeführten Eigenschaften, insbesondere muß es nebst der obangegebenen Farbe und Glanz in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich seyn, die Solution mit Ueberschuß an Ammoniak versetzt, keinen Rückstand hinterlassen, der gewöhnlich Eisenoryd ist und eine braungelbe Farbe hat, endlich die salpetersaure Auflösung weder mit schwefelsaurem Natron- noch Kochsalzflüssigkeit versetzt einen Niederschlag geben, welcher ersteres Blei, letzteres Silber anzeigen würde. — Zink erkennt man, wenn aus der angesäuerten salpetersauren Auflösung das Kupfer durch Schwefelwas-

ferstoffgas gefällt, zugefetztes Ammoniak in der vom gebildeten Kupfersulfurid abfiltrirten Flüssigkeit einen weißen, im Ueberschusse desselben wieder löslichen Niederschlag hervorbringt. — Das Kupfer wird nur pharmaceutisch verwendet, und von demselben nachstehende Präparate medicinisch angewendet.

a) *Cuprum limatum.*

Limatura cupri, Kupferfeile; selbe wird erhalten, wenn man reines Kupfer mit einer eigens hierzu bestimmten Feile in ein gröbliches Pulver verwandelt, und dieses an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Daselbe wird kaum als Arzneimittel, sondern hauptsächlich gebraucht, um das Metall leichter in Säuren aufzulösen, zu welchem Zwecke man, falls solches auf die obbeschriebene Weise gereinigt wird, nur von Zeit zu Zeit das gebildete Metallhäutchen vom Eisen abzustreifen braucht, um ganz dünne Lamellen zu bekommen, die sich nach stattgefundenener Reinigung zur weitern Verwendung ꝛc. eignen.

b) *Cuprum oxydatum.*

Oxydum cupri, Kupferoxyd.

Dieses Oxyd des Kupfers hat man früherhin in den Apotheken auf eine sehr abweichende Weise bereitet und unter besondern Namen wie *Aes ustum*, *Squama aeris*, *Aerugo usta*, *Crocus veneris*, *Calx cupri*, vorrätzig gehalten und solches entweder durch Calciniren des Kupfers mit Kochsalz, Auswaschen der geglühten Masse oder Erhitzen des Grünspans in einem Ziegel, oder Zersetzen des Kupfervitriols auf gleiche Weise in der Glühhitze und nachfolgendes Auswaschen des Niederschlages bereitet; jetzt stellt man sich am zweckmäßigsten daselbe dar, wenn man reines Kupfer in verdünnter Salpetersäure mit Hilfe der Wärme auflöset, die Solution mit Wasser verdünnt, dann in ein geräumiges Cylinderglas gebracht, mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron langsam und unter häufigem Umrühren präcipitirt und den gebildeten Niederschlag nach dem gehörigen Ausfüßen trocknet, dann in einem heftigen Ziegel glüht, bis ein schwarzes Pulver zurückbleibt, das in trockenen Glasgefäßen gut verstopft aufbewahrt wird.

Erklärung. Kupfer mit Salpetersäure zusammengebracht, wird auf Kosten der letzteren, daher unter partieller Zersetzung derselben und unter Entweichung von Stickstoffoxydul oxydirt, demnach Kupferoxyd gebildet, welches sich mit der übrigen Salpetersäure verbindet und als salpetersaures Kupferoxyd (*Cuprum oxydatum nitricum*, *Nitras Cupri*, *Kupfersalpetet*) im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, das nach dem Abdampfen der Lauge in langen, schmalen rechtwinkligen, dunkelblauen, durchscheinenden, aus 1 Atom Säure, 1 Atom Oxyd und 3 Atomen Wasser bestehenden Prismen krystallisirt, die salzig widrig schmecken, an der Luft Feuchtigkeit anziehen, wie auch zerfließen, sich daher im Wasser leicht, wie auch im Weingeist auflösen, in der Hitze schmelzen, zuerst Wasser, dann einen Theil der Säure verlieren, wornach basisch salpetersaures Kupferoxyd (3 Atome Oxyd, 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser enthaltend) in Form eines grünen Pulvers zurückbleibt, das bei weiterem Erhitzen alle Säure verliert, so daß dann Kupferoxyd erhalten und auch auf diese Weise dargestellt wird. Setzt man dagegen der Solution obbeschriebenen Salzes eine Auflösung des kohlensauren Natrons bis zur vollkommenen Zerlegung hinzu, so verbindet sich die Säure des erstern Salzes mit dem Natron und bleibt als Natronsalpetet (S. 66) aufgelöst, ein Theil der Kohlensäure des zugesetzten Salzes entweicht unter Aufbrausen, während die andere Hälfte derselben nebst einem halben Atom Wasser sich mit dem Kupferoxyde verbindet und gefällt wird, wornach also der entstandene Niederschlag wasserhaltig basisch kohlensaures Kupferoxyd oder eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd, und Kupferoxydhydrat, aber nur dann ist, wenn das Fällungsmittel, wie gesagt, in hinreichender Menge hinzugebracht worden, sonst wird das auch vorerwähnte basische Nitrat gefällt.

Da das basisch kohlensaure Kupferoxyd, welches selbst in der Natur als Malachit und Kupferlasur gebildet vorkommt, und als Mineralgrün, Bergblau technische Anwendung findet, zuweilen auch medicinisch benützt wird, so erscheint es nöthig, solches etwas näher zu beschreiben, und zwar stellt es ein voluminöses blasgrünlich blaues, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das luftbeständig, in Wasser unlöslich ist,

Präparatenkunde.

mit selben erhitzt wird solches anfangs aschgrau, darauf schmutzigblau, endlich braunschwarz, und unterscheidet sich dann von der blauen Verbindung durch den wasserfreien Zustand.

Daselbe wird zuweilen in Pulver, Pillen zc. wie auch in Ammoniak aufgelöst und einige Tropfen dieser Flüssigkeit destillirtem Wasser zugefegt, zu Injektionen verwendet.

Wird die obbeschriebene Carbonsäure-Verbindung einer höhern Temperatur ausgesetzt, so entweicht zuerst das Wasser, dann die Kohlsäure, so daß dessen Farbe ins Braune und Schwarze übergeht, und nun Kupferoxyd ist.

100 Theile Kupfer geben 380 Theile salpetersaures Kupferoxyd, dieses durch die besagte Zersetzung 348 Theile der basischen carbonsauren Verbindung, welche nach dem Erhitzen 125 Theile Oxyd hinterlassen, das aus 1 Atom Metall, 1 Atom Sauerstoff oder in 100 Theilen aus 79,83 Theilen Kupfer und 20,13 Theilen Sauerstoff besteht.

Daselbe bildet ein schwarzes, zartes, glanzloses, geruch- und geschmackloses Pulver, das an trockener Luft unverändert bleibt, sonst aber Feuchtigkeit und Carbonsäure anzieht, sich in Wasser nicht, wohl aber in Säuren, wie auch in Ammoniakflüssigkeit auflöst, und zuweilen mit anderen Zusätzen medicinische Anwendung findet; daselbe gilt vom nächst folgenden Präparate nämlich:

c) Cuprum oxydatum phosphoricum,

Phosphas cupri, phosphorsaures Kupferoxyd.

Daselbe wird dargestellt, wenn man ein lösliches Kupfersalz, vorzüglich salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd in einer reichlichen Menge destillirtem Wasser auflöst, die Solution filtrirt in ein Cylinderglas bringt, und so lange eine Auflösung von phosphorsaurem Natron in destillirtem Wasser zusetzt, als noch eine Trübung bemerkbar wird; man läßt nun das Gefäß längere Zeit an einem warmen Orte stehen, weil die ganze Menge der neuen Verbindung nicht gleich, sondern erst später vollends gefällt wird, welche man dann auf ein Filtrum sammelt, mit Wasser vollständig aussüßt und trocknet.

Erklärung. Versetzt man eine Kupfersalzsolution mit phosphorsaurem Natron, so findet wohl eine Wechselwirkung und

Austausch der Bestandtheile, aber nicht im gleichen proportionalen Verhältnisse Statt, sondern es bilden sich nebst einer neuen Natron = zwei in ihrer chemischen Zusammensetzung ungleiche Kupferverbindungen, nämlich sogenanntes zwei Drittel phosphorsaures Kupferoxyd, im wasserhältigen Zustande, welches als unlöslich gefällt wird, während ein saures Kupferphosphat in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, das lösende Eigenschaften auf jenes zu haben, oder solches sich nicht alsogleich der ganzen Menge nach zu bilden scheint, denn wenn auch die Fällung beim Zusatz des Natronsalzes beendet ist, so bildet sich eine beträchtliche Quantität Niederschlag, wenn man die noch immer blau gefärbte Flüssigkeit längere Zeit stehen läßt, besonders aber, wenn man solche durch Verdünsten concentrirt, wo sie sich stark trübt, weshalb selbe dann filtrirt, noch eine nicht unbedeutende Menge Präparat liefert; in dem sauer reagirenden Fluidum ist demnach nebst dem neu gebildeten Natronsalze auch noch eine phosphorsaure Kupferverbindung enthalten, die durch Verdünsten bläuliche Krystalle (eine Art Doppelsalz) absetzt, während die davon abgegoßene, verhältnißmäßig geringe Menge Mutterlauge unkrystallisirbar ist, und nur zu einer grünen gummiartigen Masse gesteht.

Die chemische Zusammensetzung der unlöslichen Verbindung wird wie folgt angegeben:

3 Atome Kupferoxyd	35,0	} in 100 Theilen.
2 » Phosphorsäure oder .	49,5	
4 » Wasser	15,5	

Dieselbe bildet ein grünlichblaues, geruch- und geschmackloses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, das aber von Säuren aufgenommen wird, und in der Hitze das Wasser verliert, wornach es eine braune Farbe annimmt. — Wird zuweilen wie das kohlen saure Kupferoxyd mit anderen Zusätzen innerlich angewendet, vor welchen es der milderen Wirkung wegen den Vorzug hat.

d) Cuprum oxydatum sulfuricum.

Sulfas cupri, Cuprum vitriolatum, Vitriolum cupri s. coeruleum. Vitriolum veneris v. cypricum, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer oder cy-

prischer Vitriol, auch blauer Galizenstein genannt; derselbe macht, wie im ersten Bande des Commentars S. 137 erörtert, eine pharmaceutische Waare aus; sollte derselbe nicht die gehörige Reinheit haben, besonders schon oberflächlich verwittert seyn, so läßt sich solcher reinigen, wenn man denselben in 3 bis 4 Theilen heißen destillirten Wassers auflöset, die Solution längere Zeit mit frisch gefälltem basisch kohlensaurem Kupferoryd (S. 113) digerirt, dann filtrirt, einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt und dem freiwilligen Ablagern der Krystalle überläßt, darauf dieselben auf Fließpapier ausgebreitet trocknen läßt, und in Glasgefäßen aufbewahrt.

Const läßt sich auf chemischem Wege dieses Salz besonders dann darstellen, wenn man zugleich die sich bei dessen Bildung entwickelte schwefelige Säure zu einem andern Zwecke, wie zur Darstellung des unterschwefeligen Natrons (siehe unter den Natronsalzen) u. benützen will, und zwar, indem man 1 Theil reine Kupferfeile in eine Retorte bringt, diese mit $2\frac{1}{2}$ Theilen englischem Vitriolöl früherhin mit 1 Theil Wasser verdünnt übergießt, die Retorte in ein Sandbad stellt, einen Vorstoß und mit diesem eine drei- und zwei zweihältsige, mittelst ungleichschenkliger Röhren in Communication stehenden Flaschen in Verbindung setzt, in die erste etwas Wasser zur Absperrung und in den dritten Hals ein Sicherheitsrohr, in die anderen Flaschen aber gleichfalls Wasser, wenn man die schwefelige Säure verdichten, sonst aber in die Flüssigkeit bringt, auf die man solche einwirken lassen will, dann nach verkitteten Fugen allmählig verstärktes Feuer gibt, und dieses so lange im entsprechenden Grade unterhält, bis der Retorten-Inhalt ganz trocken erscheint, und keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist, was man sowohl aus dem minder höhern Stande des Wassers in der Sicherheitsröhre, wie auch im Abnehmen des Bluckens in den zweihältsigen Flaschen erkennt. Hat auf diese Weise die Operation ihr Ende erreicht, so läßt man den Apparat erkalten, nimmt solchen dann auseinander und gießt in die Retorte, falls sie ganz geblieben, zur Auflösung des Salzes eine verhältnißmäßige Menge kaltes Wasser — im entgegengesetzten Falle kann man solche zerschlagen, die Salzmasse herausnehmen und in Wasser eintragen — wo die Auflösung derselben unter Temperaturerhöhung Statt findet, zu deren vollständigeren Bewirkung man dann auch die Retorte

in ein Gefäß, heißes Wasser enthaltend, stellen kann; ist solche erfolgt, so wird die Salzsolution filtrirt, der etwa noch gebliebene Rückstand wie eben angegeben behandelt, und solche in eine Porzellanschale überleert, dem Krystallisiren überlassen; die von den gebildeten Krystallen abgegossene Mutterlauge durch Verdampfen concentrirt und so weiter verfahren, bis sich nichts mehr absetzt; zuletzt bleibt meist eine blaugrüne, saure Flüssigkeit zurück, die weiter kein Salz mehr absetzt.

Erklärung. Nitriolöhl mit Kupfer erhitzt, hat eine partielle Zersetzung von Schwefelsäure des erstern zur Folge, die ihrerseits wieder 1 Theil Sauerstoff an besagtes Metall abgibt, wodurch Kupferoxyd gebildet wird, das sich mit der übrigen Schwefelsäure verbindet, während schwefelige Säure und das vorhandene Wasser entweicht, wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd aber nebst etwas gebildetem Kupfersulfurid als eine dunkle Salzkruste im Rückstande bleibt, das dann in Verbindung mit Wasser in regelmäßigen Krystallen anschießt; 100 Theile Kupfer liefern 370 Theile krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd das aus

1 Atom Schwefelsäure	32,14	} in 100 Theilen
1 » Kupferoxyd	oder . 31,79	
5 » Wasser	36,07	

besteht. Das gebildete Schwefelkupfer bleibt ungelöst. — Dieses Salz bildet schön himmelblaue, vierseitige, rhombische, glasglänzende, durchsichtige Prismen, die geruchlos sind, ekelhaft metallisch schmecken, an warmer Atmosphäre oberflächlich verwittern, indem sie sich mit einem bläulich weißen Pulver beschlagen; in 4 Theilen kalten und 2 Theilen heißen Wassers auflösen, in der Hitze schmelzen, anfangs ihr Krystallwasser verlieren, weiter erhitzt aber auch zersetzt werden, indem die Schwefelsäure größtentheils im entmischten Zustande entweicht, wornach Kupferoxyd im Rückstande bleibt.

Die Reinheit des Kupfersulfats ergibt sich, daß die Solution mit Ueberschuß von flüssigem Ammoniak versetzt eine dunkelblaue Flüssigkeit liefern muß, ohne einen Rückstand von Eisenoxyd, selbst auch nach längerem ruhigen Stehen abzusetzen. — Zink ermittelt man, wie (im ersten Bande S. 139 und) S. 111 angegeben.

Der Kupfervitriol wird in der Auflösung innerlich, wie auch mit andern Zusätzen in Pulver-, Pillen-, Latweg-Form u. dann äußerlich medicinisch angewendet.

e) *Cuprum sulfuricum ammoniatum.*

Sulfas cupri ammoniacalis, Cuprum ammoniato-sulfuricum, Cuprum ammoniacale vitriolicum, Sal ammoniacum cupri, Specificum antiepilepticum Weismanni, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak; ammoniakhaltiges schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, Kupfervitriolsalmiak.

Die Vorschrift in der neuesten Ausgabe der österreichischen Pharmacopöe lautet:

Schwefelsaures Kupferoxyd 1 Unze, reines flüssiges Ammoniak so viel als nöthig, um das anfänglich ausgeschiedene Kupferoxyd vollständig aufzulösen. Die so erhaltene Flüssigkeit werde mit der gleichen Quantität Weingeist von 0,850 spec. Gewicht vermischt, die in der Ruhe entstandenen Krystalle im Schatten getrocknet, und in einem Glasgefäße gut verschlossen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Um zweckgemäß zu verfahren, wird der reine Kupfervitriol in einem Glas- oder Porzellanmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, dann in eine geräumige Glasflasche gebracht, mit einer Quantität Ammoniakflüssigkeit übergossen, und nachdem solche mit einem Korkstöpsel zugestopft, Alles anhaltend unter einander geschüttelt; bleibt ein Antheil des Pulvers ungelöst, so wird eine verhältnismäßige Menge derselben Ammoniakflüssigkeit zugegossen und wie früher verfahren; das auf die beschriebene Weise erhaltene dunkelblaue Fluidum durch ruhiges Absetzen, Abgießen und Filtriren des letzten Antheiles von etwa vorhandenen Unreinigkeiten getrennt, in ein hohes Cylinderglas gebracht und nun derselben die gleiche Quantität hochrectificirter Weingeist derart zugesetzt, daß man solchen behutsam an der Wand des Gefäßes herabfließen läßt, damit er sich nicht mit der blauen Flüssigkeit vermische, sondern eine besondere Schichte oberhalb derselben bilde, wornach man das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, an einem ruhigen Orte längere Zeit stehen läßt, während welcher die Bildung der Krystalle erfolgt;

vermehrten diese sich nicht weiter, so wird die ober selbst befindliche Flüssigkeit abgegossen — der, wenn sie noch bedeutend blau ist, noch etwa ein halber Raumtheil desselben Weingeistes zugemischt wird, wo sich durch Ruhe noch eine Quantität kleiner Krystalle ablagern — jene aber mit Beseitigung des gewöhnlich an der Oberfläche sich befindlichen fast ganz weißen Salzes gesammelt, in weißes Fließpapier eingeschlagen, an einem mäßig warmen Orte getrocknet, dann in wohl zu verschließenden Gefäßen an einem kühlen Orte dem Lichte entzogen, aufbewahrt.

Man kann sonst noch zweckgemäß folgendermaßen verfahren: den Kupfervitriol bringe man in einen geräumigen Porzellanmörser, zerreihe ihn zu einem feinen Pulver, und setze demselben das gleiche Gewicht des officinellen trockenen kohlenfauren Ammoniak, dann eben so viel destillirtes Wasser hinzu, stelle den Mörser an einen warmen Ort, und reibe so lange, bis keine Kohlen Säure unter Aufbrausen mehr entweicht, demnach beim Umrühren keine aufsteigende Gasbläschen mehr zu bemerken, zu deren vollständigen Abscheidung man auch den Mörser noch einige Zeit lang an dem warmen Orte stehen läßt; bemerkt man, daß sich ein Bodensatz ablagert, so tropft man bis zu dessen Verschwinden unter anhaltendem Umrühren Ammoniakflüssigkeit zu und verfährt wie oben angegeben.

Erklärung. Setzt man dem gepulverten schwefelsauren Kupferoxyd Ammoniakflüssigkeit zu, so entsteht anfangs ein Niederschlag, der aber nicht, wie man früherhin annahm, Kupferoxyd, sondern ein basisches Salz (aus 3 Atomen Oxyd, 1 Schwefelsäure und 3 Atomen Wasser bestehend) ist, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst; die blaue Flüssigkeit enthält demnach eine dreifache Verbindung, aus Schwefelsäure, Kupferoxyd und Ammoniak bestehend; die man aber nicht ohne Verlust an Ammoniak bis zum Krystallisationspunkte abdampfen kann, demnach die Entwässerung und die Bildung regelmäßiger Formen durch zugesetzten Weingeist bewirken muß, welcher also den Zweck hat, der Verbindung das überschüssige Wasser zu entziehen, wornach solche, wenn dieses langsam wie angegeben, Statt findet, in, ziemlich großen, sonst aber nur in nadelförmigen Krystallen sich abscheidet.

Von welcher chemischen Constitution aber dieses Salz ist,

darüber ist man nicht einig, ob nämlich in demselben unmittelbar Kupferoxyd, Ammoniak und Schwefelsäure nebst Krystallwasser vereinigt sind, oder ob es eine Doppelverbindung von Kupferoxyd-Ammoniak, dann schwefelsauren Ammoniak, oder Kupferoxyd-Ammoniak mit Schwefelsäure und Wasser verbunden sey, welche letztere Ansicht wohl die wahrscheinliche, da nicht alle Schwefelsäure und Ammoniak in die Verbindung eingeht, sondern als schwefelsaures Ammoniak sich, wie angegeben, oft schon am Rande des Gefäßes absetzt, wie auch im gewässerten Weingeist aufgelöst enthalten ist; destillirt man sohin letzteren ab, so bleibt solches im Rückstande, das gelegentlich zur Darstellung des Aegammoniafs benützt werden kann; die Zusammensetzung des Salzes wird ohne Rücksicht auf die elementare Vereinigung wie folgt angegeben:

Kupferoxyd	32,22	} in 100 Theilen.
Ammoniak	27,89	
Schwefelsäure	32,58	
Wasser	7,31	

Dasfelbe bildet, je nach dem Vorfahren, entweder ziemlich lange vier- bis sechsseitige rhombische Prismen, oder dergleichen nadelförmige Krystalle von schön dunkelblauer Farbe, ekelhaft metallischem Geschmack, die der warmen Luft ausgesetzt Ammoniak verlieren und sich mit einem bläulichgrünen Pulver beschlagen, in 2 Theilen kaltem Wasser sich vollkommen mit dunkel lasurblauer Farbe auflösen, mit einer großen Menge desselben aber zusammengebracht, scheidet sich ein basisches Salz ab; mit heißem Wasser zusammengebracht, zerfällt es in neutrales und saures schwefelsaures Ammoniak, das sich auflöset und ein basisch schwefelsaures Kupferoxyd ohne Ammoniak bleibt in Form eines bläulich grünen Pulvers zurück; einer mäßig erhöhten Temperatur ausgesetzt, entweicht zuerst die Hälfte des vorhandenen Ammoniafs, dann das Wasser, und es bleiben 78 pCt. eines apfelgrünen Pulvers zurück, welches aus Schwefelsäure, Kupferoxyd und 1 Atom Ammoniak in wasserfreiem Zustande besteht, an der Luft, besonders angefeuchtet, leicht wieder Wasser aufnimmt und blau wird; noch stärker erhitzt entweicht alles Ammoniak, so daß, wenn dieses nicht zu heftig geschah, schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleibt, sonst aber geht auch die Schwefelsäure, zum Theil

in Verbindung mit Ammoniak davon, und es bleibt dann Dryd zurück.

Dieses Präparat soll schön blau, krystallisirt, nicht aber schon verwittert und in der angegebenen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich seyn.

Dasselbe wird theils mit Zucker in Pulverform, theils in der Auflösung angewendet, welche Solution auch nach mehreren Pharmacopöen, als:

f) Liquor sulfatis cupri et ammoniaci,

officinell und erhalten wird, wenn man 1 Drachme des krystallisirten Salzes in 1 Unze destillirten Wassers auflöset, und die dunkelblaue Flüssigkeit aufbewahrt; um jedoch die Abscheidung eines basischen Salzes zu verhindern, ist es nöthig, einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu zu setzen; dieselbe wird auch als Reagens zur Entdeckung der arsenigen Säure gebraucht.

Zuweilen wird noch Anwendung gemacht vom:

g) Cuprum ammoniatum liquidum.

Liquor cupri ammoniacalis, Tinctura cupri coerulea, Tinctura veneris volatile, Gultae cupri Lewisii, Kupferammoniakflüssigkeit, blaue Kupfertinctur, welche erhalten wird, wenn man 1 Theil reine Kupferseile mit 8 Theilen Ammoniakflüssigkeit in einem Glasgefäße übergießt, welches aber nur bis auf die Hälfte damit angefüllt seyn darf, dann solches mit einem Korkstöpsel verstopft, unter öfterem Umschütteln und Öffnen desselben, um neue atmosphärische Luft einzulassen stehen läßt, bis die Auflösung des Kupfers erfolgt ist, und die schön lasurblaue Flüssigkeit dann aufbewahrt.

Das Kupfer hat die merkwürdige Eigenschaft, unter Einfluß von Ammoniak aus der Luft Sauerstoff anzuziehen, sich zu oxydiren, wie auch zugleich aus selber Kohlensäure absorbirt wird, wornach in der Flüssigkeit ein basisches Kupferoxydcarbonat mit Ammoniak verbunden enthalten ist, denn das Kupferoxyd wird von reinem Ammoniak nicht, wohl aber leicht bei Zusatz einiger Tropfen von einer Säure oder kohlensauren Ammoniake aufgelöst.

Eine, dieser analog beschaffene Flüssigkeit erhält man auch, wenn man basisch kohlensaures Kupferoxyd (S. 113) in einer hinreichenden Menge Ammoniakflüssigkeit durch Schütteln auflöst, und die Solution, wie angegeben aufbewahrt, welche um so leichter erfolgt, da hier gleich die Bedingungen vereinigt sind, unter welchen die Auflösung des Kupfers in Ammoniak erfolgt; selbe wird auch als Subcarbonas cupri et ammoniac liquidus bezeichnet, und so wie die obige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt gegen Epilepsie, in Fieberkrankheiten u. dgl. so wie auch äußerlich medicinisch angewendet.

h) *Cuprum oxydatum muriaticum ammoniatum.*

Murias cupri et ammonii, Hydrochloras cupri et ammoniaci, Cuprum ammoniato-muriaticum, Chloretum cupri et ammonii, salzsaures Kupferoxyd = Ammoniak, hydrochlorsaures ammoniakhältiges Kupferoxyd, Kupfersalmiak.

Es gibt mehrere Verbindungen, die Kupferoxyd, Ammoniak dann Salzsäure enthalten und medicinisch angewendet werden, und zwar:

α. Man versetzt die Kupferoxyd = Ammoniaklösung so lange mit gemeiner Salzsäure bis die blaue Farbe vollständig in eine blaugrüne umgewandelt worden, was aber mit Vorsicht geschehen muß, weil wegen der Statt findenden chemischen Aktion eine bedeutende Wärmeentwicklung Statt findet, weshalb man die blaue Flüssigkeit in ein geraumiges dünnes Cylinderglas bringt, die Salzsäure in kleinen Portionen nach und nach unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, bis die anfangs entstandene Trübung verschwunden und die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint, ohne aber wieder zu viel Salzsäure hinzuzubringen, weil sonst dieselbe frei vorwaltet, weshalb es wieder nöthig von der blauen Flüssigkeit zuzutropfen, bis sich dieselbe anfängt zu trüben; dieselbe wird dann zum Klären ruhig hingestellt, dann rein abgossen, der trübe Antheil filtrirt, und dann, als:

Liquor cupri ammoniato-muriatici Köchlini
aufbewahrt.

Diese salzsaure Kupferammoniakflüssigkeit ist aber ein un-

gleich beschaffenes Präparat, weil weder der Kupfergehalt und die Stärke der Salzsäure berücksichtigt und bestimmt worden; um daher ein mehr verlässliches Präparat zu erhalten, wäre es entsprechend, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme in einer Glas- oder Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkte abzdampfen, und die erhaltenen blaßgrünen, durchsichtigen, glänzenden vierseitig rechtwinkeligen Krystalle dann 1 Theil in 19 Theilen destillirten Wassers aufzulösen, welche Flüssigkeit demnach eine immer gleiche Beschaffenheit zeigen und der medicinischen Anwendung entsprechen wird.

Die bairische Pharmacopöe gibt zur Darstellung obbezeichneten Arzneimittels nachstehende Vorschrift: man bereite sich durch Zersetzung des in 20 Theilen destillirten Wassers aufgelösten blauen Vitriols mittelst einer kohlen-sauren Kalisolution auf die S. 112 beschriebene Weise basisch kohlen-saures Kupferoxyd, welches gehörig ausgefüßt und getrocknet, in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure aufgelöset, der Solution dann die vierzehnfache Gewichtsmenge vom obbesagten getrockneten basischen Kupfercarbonate gereinigten Salmiaks zugesetzt und mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, daß die ganze Flüssigkeit 70 Gewichtstheile beträgt, welche dann in wohl zu verschließende Glasgefäße unter der Bezeichnung:

Liquor antimiasmaticus,

s. cupri ammoniaco-muriatici Köchlini s. Beisseri, Tinctura salis ammoniaci cupriferi, Murias ammoniae et cupri liquidus aufbewahrt wird.

Dieselbe bildet eine klare licht smaragdgrüne, widrig metallisch schmeckende Flüssigkeit, die mit 80 Theilen destillirtem Wasser verdünnt als:

Aqua antimiasmatica Köchlini, s. Liquor antimiasmaticus dilutus Beisseri medicinisch angewendet wird.

Nach Buchner soll, um das erstbenannte Präparat zu erhalten, 35 Gran basisch kohlen-saures Kupferoxyd in der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst, der Solution 1 Unze Salmiak und so viel destillirtes Wasser zugesetzt werden, daß das Gewicht der Flüssigkeit 5 Unzen befrage; selbe enthält demnach etwas weniger Salmiak und ist im geringen Grade concentrirter, denn die Verdünnung beträgt das 68,5 fache von dem angewandten basischen Kupfercarbonate, welche Vor-

schrift in die sächsische Pharmacopöe aufgenommen worden und in einer Unze 5 Gran Kupferoxyd, dann 96 Gran Salmiak enthält; 1 Drachme von dieser Flüssigkeit gibt nach der Pharm. saxon. mit 20 Unzen destillirtem Wasser verdünnt den Liquor antimiasmaticus Köchlini simplex und 2 Drachmen mit eben so viel Wasser versetzt, den Liquor antimiasmaticus fortior.

β. Man bereite sich durch Auflösen des basischen Kupfercarbonats in Salzsäure salzsaures Kupferoxyd, das durch Abdampfen in einer Porzellanschale zum Krystallisiren gebracht wird; 1 Drachme dieses Salzes werde in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, und der Solution so lange Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, bis das anfangs gefällte basische Salz wieder aufgelöst ist, welchem Fluidum dann so viel destillirtes Wasser zugesetzt wird, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 5 Unzen betrage.

Diese Auflösung ist schön dunkelblau, hat einen schwachen ammoniakalischen Geruch und unangenehm stechend-metallischen Geschmack, und enthält in der Unze 12 Gran des salzsauren Kupferoxydes = 4,2 Gran Kupferoxyd.

γ. Versetzt man diese Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure so lange, bis deren blaue Farbe in Grün umgewandelt worden, so enthält solche eine Doppelverbindung, die auch dargestellt werden kann, wenn man 11 Theile krystallisirtes salzsaures Kupferoxyd und 7 Theile gereinigten Salmiak in Wasser auflöset, aus welcher Solution durch Abdampfen der eigentliche Kupfersalmiak, Murias cupri ammoniacalis, Cuprum muriaticum ammoniacale, in rechtwinkligen vierseitigen, schön grünen Prismen krystallisirt, die salzig bitter metallisch schmecken, luftbeständig, in Wasser löslich und in der Hitze unter partieller Zersetzung sublimirbar sind. (Flores salis ammoniaci veneris.)

Eine Drachme dieses Salzes in 10 Unzen destillirtes Wasser aufgelöst wird auch als Solutio cupri ammonii muriatici angewendet.

δ. Versetzt man die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks (S. 121) mit verdünnter Salzsäure, so wird sie anfangs getrübt, welcher grüne Niederschlag sich aber wieder auflöset, wornach man eine hellgrüne Flüssigkeit erhält, die ein noch anders beschaffenes Doppelsalz enthält, das man wohlfeiler derart bereitet, daß man 10 Theile krystallisirten Kupfervitriol

und 22 Theile Salmiak in einem Porzellanmörser zusammenreibt, dann so viel heißes destillirtes Wasser zusetzt, als zu dessen Auflösung nöthig, die Solution filtrirt und dem Krystallisiren überläßt, die Mutterlauge durch Abdampfen concentrirt, die letzten Krystalle aber von dem sich meist abgefonderten weißen Pulver trennt.

Man bekommt hellgrüne, polyedrische, glasglänzende, durchsichtige Krystalle von unangenehm metallisch salzigem Geschmack, die in Wasser löslich sind, und als Arzneimittel alle Beachtung verdienen.

i) *Liquor cuproso-mercurialis,*

s. muriatico-hydrargyro-cupricus ammoniacalis. *Solutio cupri ammoniato-muriatici cum hydrargyro, Quecksilberhältige oder zusammengesetzte Kupfersalmiakflüssigkeit.*

Die ursprüngliche Vorschrift lautet: Man löse 1 Drachme Calomel in 1 Unze verdünnter Salzsäure, nöthigen Falls mit Zusatz von 1 Drachme Salpetersäure auf, und setze diese Solution der Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit (S. 121) unter fleißigem Umrühren so lange zu, bis die entstandene dickliche und undurchsichtige Flüssigkeit sich plötzlich aufgeklärt und eine grüne Farbe angenommen hat, wo zu 2 Unzen der letztern $\frac{1}{2}$ Unze und 5 Scrupel der erstern benöthiget werden.

Da sich beim Zusammenkommen von Calomel mit salpetersäurehaltiger Salzsäure (denn in Salzsäure allein löset sich solcher nicht auf) sogenannter Quecksilberähsublimate bildet, so hat Ewertz dieses Präparat derart zu bereiten angegeben, daß man schwefelsaures Kupferoxyd, Salmiak und Quecksilberähsublimate von jedem 1 Theil in 16 Theilen destillirtem Wasser auflöset, oder nach einer anderen Vorschrift, daß man in 1 Unze der einfachen Kupfersalmiakflüssigkeit 30 Gran Aehsublimate auflöset.

Dieses Präparat bildet ein blaugrünes, klares, durchsichtiges Fluidum von scharfmetallischem, lange anhaltendem Geschmack, das sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen läßt, und mit 80 Theilen des ersteren das quecksilberhaltige antimiasmatische Wasser, *Aqua antimiasmatica composita* liefert.

Ueber die Anwendung dieser Mittel sehe man *Nieck's* neuere Arzneimittel, 3. Aufl. S. 268.

k) *Cuprum oxydatum subaceticum.*

Aerugo, Viride aeris, basisch essigsaures Kupferoxyd, Grünspan.

Derselbe ist als pharmaceutische Waare in der ersten Abtheilung des Commentars S. 12 nach den nöthigen Beziehungen erörtert; dasselbe ist der Fall vom:

Cuprum aceticum crystallisatum, Aerugo crystallisata oder dem krystallisirten Grünspan, *neutrales essigsaures Kupferoxyd.* S. 16. — Da jedoch solcher meist oberflächlich verwittert vorkommt; so dürfte eine Umkrystallisirung desselben nothwendig seyn, welche vorgenommen wird, wenn man das käufliche Salz in einer hinreichenden Menge heißem destillirten Wasser, dem etwas concentrirte Essigsäure zugesetzt worden, auflöset, die Solution filtrirt und in einem irdenen Gefäße dem Krystallisiren überläßt; da aber dieses Salz sich leicht nur an fremde Körper absetzt, so ist es nöthig, in die Lauge einige bis über die Hälfte gespaltene und ausgespreizte dünne Holzstäbchen zu stellen, an welchen sich die Krystalle ablagern, die dann von selbst abgenommen, die Mutterlauge aber durch Abdampfen, nöthigen Falls unter neuerlichem Zusatz einer geringen Menge concentrirter Essigsäure concentrirt, und wie früher behandelt wird.

Die erhaltenen, schön dunkelgrünen, prismatischen Krystalle von den, im ersten Bande S. 17 angegebenen Eigenschaften werden dann in die Standgefäße, diese gut geschlossen, aufbewahrt.

Der Grünspan wird zur Darstellung nachbezeichneter Präparate verwendet:

α. *Liquor ophthalmicus coeruleus,*

Aqua ophthalmica coerulea s. saphirina, Collyrium coeruleum. Solutio acetatis cupri et muriatis ammoniae, blaues Augenwasser.

Die neueste österreichische Pharmacopöe gibt zu dessen Bereitung nachstehende Vorschrift:

Grünspan 5 Gran,
Salmiak 1 Drachme,
Kalkwasser 1 Pfund

werden 24 Stunden lang in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit aufbewahrt.

Die beiden obbenannten Salze werden zu diesem Zwecke jedes einzeln in einem Glasmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, in eine Glasflasche gebracht, mit dem Kalkwasser übergossen, durch anhaltendes Umschütteln in gegenseitige Berührung gesetzt, dann durch die angegebene Zeit stehen gelassen, wornach man wie angegeben verfährt.

Erklärung. Nachdem der Kalk auf den Salmiak zerlegend einwirkt und Ammoniak frei macht, so wirkt dieses wieder auf den Grünspan, verbindet sich mit einem verhältnißmäßigen Antheil Kupferoryd, wornach die Flüssigkeit Kupferoryd-Ammoniak, essigsaures Kupferoryd und salzsauren Kalk in Wasser aufgelöst enthält, ein schön dunkelblaues Fluidum darstellt, das ganz schwach ammoniakalisch riecht, und die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit besitzt, in vollen Flaschen dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt, entfärbt, aber unter Einwirkung der Luft wieder blau zu werden, was anzeigt, daß durch eine eigenthümliche Reaction das Kupferoryd zu Drydul reducirt worden, das eine farbenlose Verbindung liefert, dann aber auf Kosten des Sauerstoffes der Luft wieder höher oxydirt wird.

Die übrigen Pharmacopöen weichen sehr in dem Verhältniß der Zuthaten ab, wie auch manche derselben dieses Präparat noch nach der ältern bei uns officinell gewesenen Vorschrift, nämlich mittelst Kupferfeile, Salmiak und Kalkwasser bereiten lassen, wobei der S. 121 angegebene Vorgang mit Berücksichtigung der Wirkung des Kalkes auf den Salmiak Statt findet.

Wie die Bezeichnung angibt, wird solches als Augenmittel angewendet.

β. Lapis divinus s. ophthalmicus,

Cuprum aluminatum, Lapis divinus St. Ivi, Augenstein, göttlicher Stein, Wundstein, Kupferalaun.

Die österreichische Pharmacopöe gibt nachstehende Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates:

Grünspan,

Alaun,

Salpeter, von jedem 3 Unzen, werden zu Pulver

zerrieben und in einem Gefäße von Steingut oder Porzellan bei sehr gelinder Hitze geschmolzen, dann der erkalteten und gepulverten Masse durch anhaltendes Reiben 1½ Drachme Kampfer zugefetzt, und in einem gut vermachten Gefäße aufbewahrt.

Da durch die Schmelzung die Vereinigung der Ingredienzien ohne chemische Einwirkung beabsichtigt wird, so ist diese nur bei gelinder Wärme vorzunehmen und nicht weiter fortzusetzen, um keine Entmischung derselben zu bewirken, wornach die schmelzende Masse auf einen kalten Stein auszugießen u. s. w. ist.

Die meisten übrigen Pharmacopöen lassen Kupfervitriol, Salpeter und Alaun (von jedem 16 Theile) zusammenschmelzen, dann vor dem gänzlichen Erfalten (1 Theil) Kampfer zusetzen, welche Masse in Stücke zerbrochen aufbewahrt wird; diese Vorschrift hat in so ferne einen Vorzug, weil man ein in Wasser gänzlich lösliches Produkt erhält, was nach unserer Vorschrift nicht der Fall, da der Grünspan ein basisches Salz ist.

Daselbe hat eine grünliche Farbe, ist matt, gleichsam erdig anzusehen, besitzt einen Kampfergeruch und löset sich wie gesagt in Wasser mit Rücklassung eines grünlichen Pulvers auf.

Die Anwendung desselben geschieht entweder in Pulverform oder als Auflösung äußerlich, meist als Augenwasser, wozu nämlich zum:

Collyrium resolvens s. detergens.

Wundstein 1 Drachme in

Rosenwasser 1 Pfund aufgelöst, und die Solution filtrirt wird.

γ. Unguentum aeruginis,

Unguentum aegyptiacum, Oxymel aeruginis, Linimentum acetatis cupri; Melitum de cupro acetatum, Acetas cupri melilitus, ägyptische Salbe, Grünspanсалbe, Mundfäulsalbe, Grünspan-sauerhonig.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Mittels lautet:

Grünspan 6 Unzen,

Essig 2 Pfund, werden unter fortwährendem Umrühren mit einer hölzernen Spatel durch eine halbe Stunde hin-

durch gekocht, die so erhaltene Flüssigkeit filtrirt, und mit 16 Unzen Honig bis zur Syrupsconsistenz eingedickt, dann aufbewahrt.

Bei Anfertigung dieses Mittels ist darauf zu sehen, daß keine große Hitze, Anlegen der Masse an den Rand und Boden des Gefäßes, welches von Kupfer, zweckmäßiger aber von Steingut zu wählen ist, Statt finde, daher Alles sorgfältig eingerührt werde, endlich die Aufbewahrung desselben in Flaschen mit weiter Mündung geschehe, worin das Umschütteln des Grünspanfauerhonigs vor dem Einfüllen *z.* zweckmäßig vorgenommen werden könne.

Der Grünspan mit Essig gekocht verwandelt sich, unter Abscheidung der unlöslichen Beimengungen, in neutrales essigsaures Kupferoxyd, das jedoch durch die eigenthümlich desoxydirende Wirkung des Zuckers auf Kupfersalze bei höherer Temperatur, je nach dem Grade derselben und der Dauer wieder verhältnismäßig zersetzt wird, indem das Oxyd in den Zustand des Oxyduls versetzt wird, das sich als braunrothes Pulver, zugleich mit den etwa vorhandenen Wachstheilen, wie auch in Verbindung mit der, einen Bestandtheil des Honigs ausmachenden Humusäure absondert, während Essig- so wie gebildete Kohlensäure entweichen; durch fortgesetztes Erhitzen wird das Kupferoxydul ganz reducirt und als feines, schön rothes Metallpulver (S. 111) abgetrennt, in welchem Verhältnisse sich dann auch der Zucker des Honigs immer mehr verändert, in Schleimzucker und Humusäure übergeht, so daß, wenn man unzweckmäßig verfährt, fast alles essigsaure Kupfer zersetzt, und so auch der größte Theil des Zuckers verändert, so wie die Essigsäure ausgeschieden worden, woraus sich die angegebene Nothwendigkeit der Vermeidung jeder unnöthigen Erhitzung ergibt.

Entsprechend beschaffener Grünspanfauerhonig hat eine grünbraune Farbe, säuerlich-süßen Geruch, ekelhaften Geschmack, verhältnismäßig wenig braunen Bodensatz, der sich vorzüglich abscheidet, wenn man selben mit Wasser verdünnt.

Die übrigen Pharmacopöen weichen mehr oder weniger von dem angegebenen Verhältnisse der Ingredienzien ab.

Bei dem Umstande, als durch das Erhitzen der Mischung das gebildete Kupferacetat größtentheils wieder zersetzt und Kupferoxydul, ja selbst Kupfer abgeschieden wird, wäre es wohl ent-
Präparatenkunde.

sprechender, statt Grünspan essigsaures Kupferoryd zu nehmen, dieses in warmen Wasser aufzulösen, und diese Solution dem dick eingekochten Honig genau beizumengen, wo man ein stets gleichförmiges, unveränderliches und auch mehr angemessen wirksameres Mittel erhielt; denn bei jenem kann der Erfolg nie sicher seyn, besonders wenn man bald wenig, bald wieder viel vom Bodensatze bekommt.

Die Anwendung geschieht äußerlich, besonders bei Geschwüren im Munde der Kinder, was aber mit Vorsicht geschehen soll.

6. Ferrum.

Das Eisen (Mars) ist ein in technischer und pharmaceutischer Beziehung sehr wichtiges Metall, welches rücksichtlich seines Vorkommens, Gewinnung und Beschaffenheit, in soweit dieses vom pharmaceutischen Standpunkte aus, nämlich als Waare wichtig in der ersten Abtheilung des Commentars S. 57 u. f. w. besprochen, sohin auch angeführt worden, daß behufs der medicinischen Anwendung das Draht- oder Blecheisen ausschließlich anzuwenden, da solches reiner als die übrigen noch im Handel vorkommenden Sorten ist; selbes findet theils mittelbare — zur Darstellung einer bedeutenden Anzahl chemischer und pharmaceutischer Präparate — theils unmittelbare Anwendung; und zwar:

a) Limatura ferri,

Ferrum limatum, Eisenfeile, gefeiltes Eisen, welches erhalten wird, wenn man möglichst reines Stabeisen mit einer eigends hierzu bestimmten Feile feilt, und das so zerkleinerte Metall in wohl zu verschließende Glasflaschen aufbewahrt.

Die den Schlossern und anderen Arbeitern abfallende Eisenfeile darf zum medicinischen Gebrauche nicht verwendet werden, da das von selben bearbeitete Eisen nicht genug rein, insbesondere da nicht selten dasselbe mit Kupfer oder Messing gelöthet und dann gefeilt wird, welche fremde metallische Beimengungen mittelst eines Magnetes nicht abgefordert werden können, da auch legirte Eisentheilchen von solchem angezogen werden; außerdem ist solches häufig rostig und zum Theil oxydulirt, wie auch mit Staub und anderen fremden Substanzen verunreiniget.

Keine Eisenfeile muß demnach grauweiß, metallisch glänzend, in Salzsäure gänzlich auflöslich seyn und die Solution, wie beim nachstehenden Artikel angegeben, die Proben der Reinheit aushalten.

b) Pulvis ferri.

Ferrum pulveratum s. praeparatum, Limatura martis alcoholisata, Pulvis ferri alcoholisatus, Eisenpulver, alkoholisirte Eisenfeile.

Um dieses zu erhalten, wird die auf vorbezeichnete Weise erhaltene Eisenfeile in einem reinen blanken eisernen Mörser mit eben solchem Pistille, an einem möglichst lufttrockenen Tage und trockenem Orte mit aller Vorsicht, damit das Eisen nicht rostig oder sonst verunreiniget werde, und ohne Anwendung unpassender Mittel, um diese Operation zu erleichtern, zu einem sehr feinen Pulver zerstoßen, dann durch Tasset gebentelt, endlich in einer trockenen Flasche wohl vermacht aufbewahrt.

Das alkoholisirte Eisen muß schwarzbläulich, metallisch glänzend, zart und fein anzufühlen seyn, sich in verdünnter Schwefelsäure ohne allen Rückstand unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas auflösen, und die Solution mit überschüssigem liquiden Ammoniak versetzt, nicht blau werden, was sonst einen Kupfergehalt anzeigt; der in besagter Säure bleibende Rückstand ist gewöhnlich Eisencarbonid, von einem minder reinen angewendeten Eisen herrührend, in welchem Falle auch das sich entwickelnde Wasserstoffgas unangenehm riechen wird, und selbst Hydrothiongas zc. enthalten kann; ist das Eisenpulver schwarz, so ist es durch unzumuthliche Behandlung größtentheils in Oxidul übergegangen, in welchem Falle dasselbe mit einem Polierstahle auf einer harten Unterlage gerieben, wenig oder gar keinen Metallglanz annimmt; eine rothbraune zusammengebackene Beschaffenheit deutet auf eine Umwandlung des Eisens durch Einfluß der feuchten Atmosphäre in Rost, in welchen das fein zerkleinerte Metall besonders leicht übergeht, wenn es vor deren Einwirkung nicht sorgfältig geschützt worden; — das käufliche Eisenpulver ist nicht selten aus Gußeisen bereitet, das bei dem Auflösen in Salzsäure die obangegebenen Erscheinungen zeigen wird.

c) Oxydulum ferri.

Ferrum oxydulatum nigrum, Protoxydum ferri, Oxydum ferrosium nigrum, Aethiops martialis s. ferricus, Eisenorydul, schwarzes oxydulirtes Eisen, Eisenmohr.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

Künstlich bereitetes schwefelsaures Eisenorydul eine beliebige Menge; man löse solches in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser auf und gieße nach und nach so lange aufgelöstes, einfach kohlen-saures Kali hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, welcher vollkommen ausgefüßt, getrocknet, dann mit Weinöhl zu einem dicken Brei angemacht, bei gelindem Feuer bis zur vollständigen Verbrennung des Oehles ge-
glüht, dann aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist hierbei: Die Auflösung des reinen Eisenvitriols bewirkt man in dem 30fachen Gewichte warmen destillirten Wassers, welche Solution filtrirt, in ein geräumiges Cylinderglas gebracht, und nun die Fällung, jedoch am zweckmäßigsten mit einfach kohlen-saurem Natron in dem fünffachen Gewichte destillirten Wassers aufgelöst vorgenommen wird, und zwar indem man letztere Auflösung unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe jener in abgetheilten Portionen so lange zusetzt, bis keine Trübung mehr bemerkbar, wornach man Alles, das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, zur Ablagerung des Niederschlages ruhig stehen läßt, die über selbem befindliche Flüssigkeit möglichst abgießt, oder zweckmäßiger mittelst eines hydrostatischen Hebers absondert, auf solchen reines heißes Wasser aufgießt, durch anhaltendes Umrühren mit dem Bodensage in Berührung bringt, dann wenn sich der Präcipitat wieder abgesondert hat, die über solchem befindliche Lauge neuerlich abgießt und auf diese Weise noch so oft verfährt, bis das zuletzt aufgegoßene Wasser keinen merklich salzigen Geschmack mehr annimmt und so auch eine Probe desselben mit salzsaurem Baryt versetzt, kaum mehr getrübt wird, in welchem Zeitpunkte man den so behandelten Niederschlag auf ein Filtrum sammelt, und wenn die Flüssigkeit abgelassen, solches in mehrfach übereinander gelegtes Löschpapier einschlägt, und an einem warmen Orte dem Trocknen überläßt.

Der Inhalt des Filtrums wird jetzt in einem Glasmörser zerrieben und so viel Lein- oder auch Olivenöhl zugetropft, daß daraus eine weiche Pillenmasse entsteht, die man in einen irdenen Ziegel bringt, selben mit einem aus Eisenblech geformten passenden Deckel bedeckt und solchen in einen Windofen oder auch eine Gluthpfanne gestellt, mit Kohlen umgeben, allmählich so lange erhitzt, bis der zwischen den Fugen des Ziegels und Deckels hervordringende Dampf sich entzündet und mit einer ziemlich langen spizigen Flamme verbrennt, welche Temperatur gleichförmig unterhalten wird, bis nichts Gasförmiges sich entwickelt, wornach man noch einige Zeit lang den Ziegel im Feuer läßt, dann aber solchen herausnimmt und ihn, ohne den Deckel abzunehmen, zum Erkalten hinstellt, darauf den Inhalt nach Entfernung der oberen nicht ganz reinen Schichte in einem erwärmten Porzellanmörser ohne weitem Verzug zerreibt und das Pulver alsobald in einem ganz trockenen Glasgefäße, wohl vermacht, aufbewahrt. — Man kann übrigens auch die mit Oehl angemachte Masse in ein Medicinglas bringen, dieses mit einem Kreidestöpsel leicht verschließen, darauf in einen Ziegel mit Sand umschüttet stellen, und darin die Erhizung bis zur vollständigen Zerlegung des Oehles vornehmen, sonst wie angegeben verfahren.

Erklärung. Wird schwefelsaures Eisenorydul mit einem kohlenfauren Alkali zusammengebracht, so erfolgt eine gegenseitige Zerlegung, indem die Schwefelsäure des erstbenannten Salzes vermöge näherer Affinität an das Alkali, die Kohlenäure aber an das Eisenorydul übergeht, welches gebildete Eisenorydulcarbonat als in der Flüssigkeit unlöslich und zwar wenn der angewendete Eisenvitriol oxydfrei war, als weißes, gleichsam käseartiges Pulver, sonst aber mehr oder weniger mit grünlicher Farbe und mehr pulverig gefällt wird, während das neu entstandene Sulfat im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt; der jenem anhängende Antheil des Salzes muß durch Auslangen entfernt werden. Die Anwendung des kohlenfauren Natrons hat vor jenem des Kalicarbonats einen doppelten Vorzug, denn nimmt man gereinigte Pottasche, die meist kieselensäurehaltig ist, so wird der Präcipitat dadurch verunreiniget, und dann ist das gebildete schwefelsaure Natron leichter als das gleiche Kalisalz in Wasser löslich, folglich das Ausfüßen um so eher zu bewirken. Obgleich man nun auf

die beschriebene Weise kohlenfaures Eisenorydul erhält, so ist es doch ungemein schwierig, solches unverändert zu erhalten, denn schon während dem Ausfüßen, vorzüglich mit lufthaltigem Wasser, wird dasselbe verändert, indem es unter Abgabe von Kohlenensäure Sauerstoff aufnimmt, und in diesem Verhältnisse die Farbe verändert, nämlich zuerst wie gesagt dunkelgrün, weiters rothbraun wird, und dann nur ein Gemenge von mehr oder weniger Eisenorydulcarbonat mit Eisenorydhydrat ist. Das Erhitzen mit Del hat sonach den Zweck, durch den, während dessen Zersetzung, bildenden Carbonwasserstoff — oder die Bestandtheile desselben — das gebildete Dryd in Drydul überzuführen, während auch die noch vorhandene Carbonensäure theils ausgeschieden, theils zu Kohlenoxydgas reducirt und entwickelt wird; im Rückstande bleibt eine poröse, braunschwarze, stellenweise auch pfauenschweifartig glänzende, zerreibliche, ein schwarzes Pulver gebende Masse, die aber keineswegs reines Eisenorydul ist, sondern, wenn die Erhitzung nicht genugsam Statt gefunden, so bleibt noch ein Theil des Drydes unverändert nebst der vom Oehle abgeschiedenen Kohle*) dem Drydul beigemengt, woraus das Präparat in der Regel bestehend, in den Apotheken angetroffen wird; wird dagegen die Erhitzung sehr gesteigert, so wird durch den vorhandenen Kohlenstoff das Eisenoryd selbst zu Metall reducirt, wornach die Darstellung eines reinen Eisenoryduls eine der schwierigsten Aufgaben der pharmaceutischen Praxis ist.

100 Theile des trockenen rothbraunen Präcipitates liefern 54 Theile des sogenannten Eisenmohres.

Man hat mehrere andere Methoden dieses Präparat darzustellen, die theils nach mehreren Pharmacopöen officinell sind, theils als Verbesserungen in Vorschlag gebracht wurden; so wird nach Lemeray als Einführer desselben als Heilmittel, eine beliebige Menge Eisenpulver in einem gläsernen oder irdenen Gefäße mit reinem Wasser zu einem Brei angemacht, den man etwas angehäuft 2 bis 3 Tage lang der Einwirkung der Luft überläßt, darauf

*) Wird dieses kohlenhaltige Präparat noch heiß aus dem Tiegel genommen und in Berührung der feuchten Luft gebracht, so zeigt es sich ungemein pyrophorisch, nämlich erhitzt sich — bei größeren Mengen — bis zum Glühen, wobei es größtentheils in Dryd übergeht.

demselben noch so viel Wasser unter fleißigem Umrühren zumischt, daß solches etwa einen Quersfinger hoch über dem Pulver stehe, und in diesem Zustande Alles der gegenseitigen Berührung an einem warmen Orte unter öfterem Umrühren noch mehrere Tage lang, wenn nöthig unter Ersatz des verdampften Wassers überläßt, den während diesem in Form eines schwarzen leichteren Pulvers gebildeten Eisenmoor von dem unverändert gebliebenen Eisenpulver durch Schlemmen trennt, letzteres weiters auf gleiche Weise behandelt, bis es größtentheils verändert worden, jenes aber dem Sedimentiren überläßt, das obenanstehende Wasser abgießt, auf das rückständige Pulver eine Portion Weingeist aufgießt, dann auf ein Filtrum sammelt, dieses zwischen Fließpapier eingeschlagen, bei mäßiger Wärme trocknet, endlich das Pulver wie angegeben aufbewahrt.

Gepulvertes Eisen mit Wasser angefeuchtet und der Luft ausgesetzt, nimmt leicht Sauerstoff sowohl aus letzterer, wie auch vermöge partieller Wasserersetzung, daher unter Hydrogenentwicklung auf, wobei, wenn eine größere Menge desselben angewendet worden, auch eine Erhitzung wegen Contactwirkung bemerkbar, daher um diese zu mäßigen, wie auch um die Bildung von Eisenoxyd zu hindern, mehr Wasser zugesetzt, und die fernere Reaction durch Wärme unterstützt, so wie um dem gebildeten Eisenmoor um so schneller das anhängende Wasser zu entziehen, mit Weingeist übergossen u. s. w. behandelt werden muß; allein trotz aller Vorsicht wird man kein reines Oxydul erhalten, sondern solches eine ungleiche Menge Oxyd, ja selbst etwas gleichzeitig gebildetes Ammoniak enthalten.

Nach *Wauquelin* und anderen Angaben soll das Eisenoxyd durch Eisen partiell reducirt und beide in den Zustand des Oxyduls versetzt, zu welchem Zwecke, da 100 Theile Eisenoxyd 10,22 Sauerstoff abgeben und dadurch 34 Theile Metall oxydulirt werden, man 34 Theile alkoholisirte Eisenfeile mit 100 Theilen Eisenoxyd durch anhaltendes Reiben in einem Porzellanmörser unter Befechten von etwas Weingeist genau vermengt, dann das Gemenge in einen irdenen feuerfesten Schmelztiegel eindrückt, solcher gut bedeckt, bis zum Rothglühen erhitzt wird, einige Zeit lang darinnen erhält, sodann dem Erkalten überläßt und den Inhalt nach dem Zerreiben aufbewahrt; allein auch auf

diesem Wege erreicht man nicht sein Ziel, denn die Umwandlung des Oxydes findet wohl leicht in den Zustand einer Mittelstufe: Eisenoryd-Drydul genannt, aber nur schwierig vollständig im Drydul Statt, demnach man auf diese Weise nur ein Gemenge von dieser und einer unbestimmten Menge Eisen erhält.

Merkwürdig ist das Verhalten des Eisenorydhydrats gegen metallisches Eisen auf nassem Wege, welches von Preuß (Annalen der Pharmacie 26 Bd. S. 96) zufällig wahrgenommen und von demselben eine neue Methode Eisenorydul, resp. Eisenmohr darzustellen darauf gegründet worden, die darin besteht: 5 Theile Eisenoryd und 4 Theile Eisenpulver in einem Kolben mit der dreifachen Menge reinem Wasser einige Zeit hindurch in Digestion zu setzen, zuletzt auch die Hitze bis zum Sieden zu steigern, und in dieser Temperatur zu erhalten, bis der Kolbeninhalt eine durchaus schwarze Farbe zeigt, wie auch keine Gasentwicklung mehr bemerkbar, wornach man das schwarze Pulver von dem beigemengten metallischen Eisen durch Schlemmen absondert, jenes auf ein Filtrum sammelt, und in Löschpapier eingewickelt, schnell trocknet.

Wöhler (Annalen der Pharmacie, 28 Bd. S. 92) bestätigte zwar die Reaction zwischen Eisenoryd und metallischem Eisen, berichtete aber die Ansicht des Preuß, welcher die Meinung aussprach, daß durch selbe Eisenorydul hervorgehe, dahin, daß sich vielmehr eine Verbindung von Eisenoryd-Drydul *) bilde, welche den fraglichen Eisenmohr darstelle, wogegen Artus in dessen pharm. Zeitschrift, 2. Heft, S. 37, von dieser Darstellungsweise der leicht veränderlichen Beschaffenheit des Präparates wegen abräth, welcher Umstand den Herausgeber bewog, die besagten Versuche in mehrfachen abgeänderten Verhältnissen zu wiederholen, und er glaubt nachstehender Weise ein, allen Anforde-

*) Ein analog beschaffenes Präparat hat derselbe derart zu bereiten angegeben, daß man 1 Theil Eisenvitriol in Wasser aufgelöst $\frac{1}{4}$ Theil Schwefelsäure zusetzt, darauf durch Erhitzen mittelst Salpetersäure in Oxydsulfat umwandelt; einen gleichen Antheil desselben Salzes in reinem Wasser auflöst, beide Solutionen vermengt, dann durch Ueberschuß von Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet; jedoch ist solcher meist etwas ammoniakhaltig.

rungen der medicinischen Anwendung entsprechendes Arzneimittel dargestellt zu haben, und die dießfällige Bereitungsweise bestens empfehlen zu können.

Ein Theil des auf die S. 140 beschriebene Weise dargestellten Eisenoxydhydrates und 3 Theile reines Eisenpulver werden in einem Glasmörser genau vermengt, das Gemenge in einen Kolben oder bei kleineren Quantitäten in ein Medicinglas gebracht, mit 6 Theilen destillirtem Wasser zusammen geschüttelt, dann in ein Sandbad gestellt, einer bis $+ 50^{\circ}$ R. gesteigerten Hitze unter öfterem Umschütteln ausgesetzt, bis das Pulver eine tief schwarze Farbe angenommen hat, wornach man, wie früher angegeben, die Temperatur bis zum gelinden Sieden steigert, und diese so lange, nöthigenfalls unter Ersatz des verdampften Wassers unterhält, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken, nun alles erkalten läßt, darauf das schwarze Pulver von den specifisch schwereren, unverändert gebliebenen Eisentheilen durch Schlemmen absondert, und jenes, wenn es sich durch ruhiges Stehen der Flüssigkeit abgelagert hat, zuerst mit Weingeist (S. 135) übergießt, dann auf ein Filtrum sammelt, dieses in mehrfaches Fließpapier eingeschlagen, an einem warmen Orte dem Trocknen überläßt, endlich den Inhalt zu Pulver zerrieben, in Glasgefäßen, wie angegeben, aufbewahrt.

Die bei der gegenseitigen Reaction der zusammengebrachten Ingredienzien Statt findende Gasentwicklung zeigt an, daß durch Wasserzersehung das Eisen (S. 135) oxydulirt worden, welches gebildete Eisenorydul dann mit dem vorhandenen Eisenoryd sich vereinigt, so daß letzteres gegen ersteres sich gleichsam als Säure verhält; um aber ein mehr haltbares, der Bezeichnung und Beschaffenheit des officinellen Eisenmohrs (Aethiops martialis) entsprechendes Eisenpräparat zu gewinnen, ist es nothwendig, daß sich eine verhältnißmäßig größere Quantität Orydul — wenigstens 3 Atome — gegen (1 Atom) Eisenoryd bilde, sohin das Eisenpulver in viel größerer Menge anzuwenden, als Preuß angegeben, da solches sonst in der That, wie Artus bemerkte, leicht veränderlich, insbesondere durch den bedeutenden Gehalt an freiem Eisenoryd vom eigentlichen Eisenmohr verschieden ist, wie daraus zu erkennen, daß das nach obbeschriebener Methode bereitete Präparat an die verdünnte Salzsäure selbst ohne Anwendung von Wärme einen großen Theil Eisenorydul leicht

abgibt, während eine verhältnißmäßig kleine Menge schwerer, d. h. mit Hilfe der Wärme löslichen Rückstandes bleibt, der dann mit besagter Flüssigkeit eine intensiver grüne Solution gibt, sohin in solcher Eisenoryd - Drydul enthalten, wie auch durch Reaction mittelst Blutlaugensalz erkennbar; sonst kommt noch zu bemerken, daß man diese Operation auch in einer Porzellanschale, diese an einen warmen Ort oder über eine Weingeistlampe gestellt, unter häufigem Umrühren, Ersetzen des verdampften Wassers, bis keine Gasentwicklung und keine braune Theilchen mehr bemerkbar, vornehmen, und so weiter, wie angegeben, verfahren kann.

Man hat noch mehrere Bereitungsarten des Eisenoryduls vorgeschlagen, die aber in der Ausführung mehrseitige Schwierigkeiten darbieten, so das Erhitzen von kohlensaurem Eisenorydul aus einer Retorte, in deren Hals eine rechtwinkelig gebogene pneumatisch abgesperrte Röhre eingekittet ist (Buchners Repertorium 48 Bd. S. 269); oder Erhitzen des Eisenorydulhydrates mit Zusatz von etwas Aether in einer, auf gleiche Weise hergerichteten Retorte, unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoffgas (Annalen der Chemie 36. Bd. S. 101) u. s. w.; die größte Schwierigkeit hierbei ist, ein von allem Drydgehalt freies Eisenorydulhydrat oder kohlensaures Eisenorydul darzustellen.

Der officinelle Eisenmohr bildet ein schwarzes, wenig glänzendes, zartes Pulver, das geruch- und geschmacklos, an trockener Luft unveränderlich ist, an feuchter Atmosphäre aber leicht in Dryd übergeht, eben so, wenn man solches in offenen Gefäßen erhitzt: sonst wird es vom Magnete angezogen und löset sich in Säuren nur langsam, leichter wenn zugleich Wärme einwirkt, und die Säuren ziemlich concentrirt sind, mit Rücklassung von mehr oder weniger kohligen Rückstandes auf.

Fehlerhaft erscheint dieses Präparat, wenn dessen Farbe mehr braun ist, dem Wasser salzige Theile abgibt, sich in Salzsäure unter Gasentwicklung wegen vorhandenem metallischen Eisen oder mit Hinterlassung einer verhältnißmäßig bedeutenden Menge eines kohligen Rückstandes (der jedoch auch kieselerdehaltig vom angewandten unreinen kohlensauren Kali seyn kann) auslöset, und die Solution gleich nach deren Bereitung, statt eine grünliche eine mehr dunkle oder gar rothe Farbe hat und mit Alkalien versetzt, einen eben so gefärbten Niederschlag liefert, in welchem Falle es größtentheils in Eisenoryd übergegangen ist; endlich darf die salzsaure Auflösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, keine

blaue Farbe annehmen, was auf die Anwendung eines kupferhaltigen Eisenvitriols zu dessen Darstellung deutet.

d) Oxydum ferri rubrum,

Ferrum oxydatum rubrum, Crocus martis adstringens; rothes Eisenoryd, zusammenziehender Eisensafran, Eisenperoryd. Diese Verbindung kommt als Naturprodukt unter der Bezeichnung Eisenglanz krystallisirt, so wie in derben krystallinisch faserigen Massen als sogenannter Roth-eisenstein, rother Glaskopf auch Blutstein genannt, schon gebildet vor, unter welcher letzterer Bezeichnung solche in der ersten Abtheilung dieses Commentars S. 69 u. s. w. beschrieben worden, da solche auch für sich im gepulverten Zustande medicinisch angewendet wird, zu welchem Zwecke derselbe nach dem Pulverisiren mit einer reichlichen Menge Wasser angerührt, nach kurzem Stehen aber die rothe Flüssigkeit abgegossen und so von den gröberem Theilen durch Schlemmen befreit, darauf auf ein Filtrum gesammelt und auf diesem getrocknet werden muß, in welchem Zustande derselbe das präparirte natürliche Eisenoryd darstellt. Durch die Kunst kann und wurde das Eisenoryd auf verschiedene Weise dargestellt, so durch Glühen des Eisenpulvers in offenen Gefäßen unter gleichzeitigem Besprengen mit Wasser; durch Erhitzen mehrerer Eisensalze, deren Säure flüchtig oder leicht zersezbar, besonders des salpetersauren oder kohlsauren Eisens; ferner durch Zerlegung besagter Salze durch Alkalien und Erhitzen des Niederschlages, um das Hydratwasser zu entfernen; weiters durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter und Auslaugen der rückbleibenden Masse, wobei sich je nach dem Grade der Hitze Eisenoryd allein, oder auch eisensaures Kali bildet, das sich in Wasser mit schön rother Farbe, sonst nur Kali auflöst; auch durch Erhitzen von Eisenvitriol und Salpeter hatte man dieses Präparat dargestellt, wobei auf Kosten der Säure leßtenannten Salzes das Eisenorydul des erstern höher oxydirt wird, das Kali aber sich der Schwefelsäure bemächtigt, wo dann beim nachfolgenden Auskochen der geglühten Masse schwefelsaures Kali aufgelöst, Eisenoryd, jedoch immer einen Rückhalt von Schwefelsäure *) besitzend, aber im Rückstande bleibt; jedoch

*) Dasselbe ist mehr der Fall, wenn Eisenvitriol für sich calcinirt wird,

kann hierbei gleichfalls die Bildung von eisenfaurem Kali Statt finden.

Gegenwärtig wird in der Regel das Eisenoryd derart dargestellt, daß man den aus dem reinen Eisenvitriol durch kohlenfaures Natron auf die S. 132 beschriebene Weise erhaltene wohl ausgefüßten Niederschlag, ohne ihn mit Oehl zc. anzumachen, in einem offenen Tiegel bis zum Glühen erhitzt, wobei das vorhandene Wasser und die Carbonsäure entweicht, während das in selben noch befindliche Eisenorydul höher oxydirt wird, so daß Eisenoryd im Rückstande bleibt, das nach dem Erkalten zerrieben aufbewahrt wird.

Das Eisenoryd bildet ein dunkelrothes, geruch- und geschmackloses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, das nur durch längere Einwirkung der Säuren mit Hilfe der Wärme von selben aufgenommen wird, sonst geht es durch anhaltendes Glühen zum Theil in Drydul (Dryd-Drydul) über; dessen Zusammensetzung ist:

1 Atom Eisen	69,34	} in 100 Theilen.
1 1/2 » Sauerstoff	oder . 30,66	

Daselbe wird selten mehr als Pulver innerlich, so wie als Zusatz zu Latwergen, Pillen, dann als Bestandtheil eines Pflasters zc. medicinisch, der schweren Löslichkeit im Magensaft wegen, angewendet.

e) Oxydum ferri fuscum.

Ferrum oxydatum fuscum, Crocus martis aperitivus, eröffnender Eisensafran, Eisenorydhydrat.

Daselbe wird erhalten, wenn man, wie S. 132 umständlich beschrieben, aufgelöstes schwefelsaures Eisenorydul durch kohlenfaure Natronsolution, oder um gleich reines Drydhydrat zu erhalten, durch Aegnatronlauge, solche im geringen Ueberschusse angewendet, zersetzt, den gebildeten Niederschlag nach Absonderung der über solchem befindlichen Flüssigkeit wohl mit heißem

wo nach Entweichung der Schwefelsäure ein rothes Pulver zurückbleibt, das unter den besondern Namen: Crocus martis vitriolatus, Chalcitis, Coleothar vitrioli, Terra vitrioli dulcis, Caput mortuum vitrioli nach mehreren Pharmacopöen officinell war und zum Theil noch ist.

Wasser auswäscht, solchen dann auf ein Filtrum sammelt, darauf bei gelinder Wärme trocknet, endlich zu Pulver zerrieben aufbewahrt.

Erklärung. Wie gleichfalls S. 133 näher auseinandergesetzt, wird Eisenvitriolauflösung durch kohlensaures Natron so zersetzt, daß anfangs Eisenorydulcarbonit in Gestalt eines weißen flockigen Niederschlages gefällt wird, das aber unter Einfluß der Atmosphäre, wenn keine sonstigen Vorkehrungen getroffen werden, unter Verlust von Kohlenensäure in Eisenorydhydrat übergeht, das demnach je nach dem Verfahren, besonders wenn die Einwirkung der Luft gar nicht abgehalten und man keine große Quantität angefertigt hat, fast kein kohlensaures Eisenorydul enthält; ohne letztere Beimengung wird das Präparat erhalten, wenn, wie gesagt, dessen Fällung gleich mit Aetzatronlauge vorgenommen, wo anfangs Eisenorydulhydrat gefällt wird, das aber um so schneller unter Einfluß der atmosphärischen Luft in Drydhydrat übergeht; um jedoch ein entsprechend beschaffenes Präparat zu erhalten, ist es nöthig, die Zersetzung der Eisensolution nicht in die Länge zu ziehen, denn der anfangs gefällte Niederschlag löset sich beim längern Stehen in der über solchem befindlichen Flüssigkeit theilweise wieder auf, und weiterhin kohlensaures Natron zugesetzt, bewirkt einen natronhältigen Präcipitat, der sich nur nach lange anhaltendem Auswaschen mit heißem Wasser rein darstellen läßt; hieraus ergibt sich auch, daß es am besten ist, gleiche Gewichtsmengen krystallisirten Eisenvitriol und kohlensauren Natron jedes für sich in 15 Theile heißem Wasser aufzulösen, und dann auf einmal in einem feinguternen Topfe unter beständigem Umrühren zusammen zu mischen, sonst wie angegeben zu verfahren, wobei nur noch zu bemerken, daß nachdem der Niederschlag durch Einfluß der Luft roth und die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden, solcher eine Zeit lang mit Wasser gekocht, seine gleichsam gallertartige Beschaffenheit verliert, und sich dann um so leichter auswaschen etc. läßt.

Die meisten Pharmacopöen lassen Eisenorydhydrat aus der verdünnten salzsauren Eisenorydsolution mit Natronlauge oder Aetzammoniak-Flüssigkeit abscheiden, welche letztere aber nicht im merklichen Ueberschusse zugesetzt werden darf, da Ammoniak auf das Eisenorydhydrat lösende Wirkung hat; sonst kommt noch zu bemerken,

daß der aus der Eisenorydsolution gefällte Niederschlag, je nach dem Grade der Verdünnung, dann der Art der Präcipitation, eine verschiedene Beschaffenheit rücksichtlich der äußern Form, Zusammensetzung und Löslichkeit in Säuren besitzt, nämlich solcher ist mehr oder weniger gallertartig, daher von ungleichem Wassergehalte, dann frei vom Fällungsmittel oder solches enthaltend; um sonach ein entsprechend beschaffenes, in Säuren leicht lösliches Eisenorydhydrat auf die obbesagte Weise darzustellen, verdünnt man die salzsaure Eisenorydsolution nur mit dem fünffachen Gewichte destillirtem Wasser und setzt die Natriumcarbonatlauge ohne abzusehen, im geringen Uebermaße, d. i. bis zur schwach alkalischen Reaction der Flüssigkeit hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen, gießt die ober demselben befindliche Lauge ab, trägt solchen in siedendes destillirtes Wasser ein, laugt ihn vollends aus u. s. w. (Man sehe auch: Tinet. ferri acetici aetherea.) Nach der sächsischen Pharmacopöe und dem Anhang der ungarischen Arzneitaxe ist nachstehende Vorschrift zur Darstellung des

Oxydum ferri hydratum,

Ferrum oxydatum hydricum gegeben:

Reines schwefelsaures Eisen 3 Unzen werde in siedendem destillirtem Wasser 24 Unzen aufgelöst, der noch kochend heißen Solution so viel concentrirte Salpetersäure zugesetzt, als nöthig um die grüne Flüssigkeit ins Braunrothe umzuändern, welche man nun erkalten läßt, dann flüssiges reines Ammoniak 9 Unzen oder so viel zusetzt, als zur vollständigen Zerlegung nöthig; der Niederschlag werde mit destillirtem Wasser ausgefüßt, und in diesem Zustande mit so viel destillirtem Wasser angerührt, daß das Gewicht der Mischung 18 Unzen betrage, welche als Gegenmittel der Arsenikvergiftung vorrätzig gehalten und in vorkommenden Fällen jede halbe Stunde 1 Unze davon verabreicht werde.

Das Eisenorydhydrat bildet ein rothbraunes, lockeres, geruch- und geschmackloses luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, das aber von Salzsäure ziemlich leicht, und wenn es frei von Kohlensäure war, ohne Aufbrausen aufgenommen wird, sonst in der Hitze Wasser verliert und in Eisenoryd übergeht.

Solches besteht aus:

1 Atom Eisenoxyd oder . . . 85,29 }
1 1/2 » Wasser oder . . . 14,71 } in 100 Theilen.

Dasſelbe wird in Pulverform mit anderen Zuſätzen, ſo wie unter Latwergen, Pillen ꝛc. medicinisch angewendet; in neuerer Zeit wird es auch als verläßliches Antidotum gegen Arſenikvergiftung (man ſehe das Neueste der Pharmacie, 6. Heft, S. 33) angewendet und zu dieſem Zwecke auch auf höhere Anordnung einiger Länder, wie auch oben angeführt, in feuchtem Zuſtande in Glasgefäßen gut verſtopft, vorräthig gehalten.

f) Ferrum carbonicum.

Ferrum subcarbonicum, Carbonas ferri, Carbonas ferri cum ferrum oxydatum hydratum, Hydras ferri cum carbonate ferroso; kohlenſaures Eisen, baſiſch kohlenſaures Eisenoxydul-Eisenoxydhydrat, Eisenoxydhydrat mit kohlenſaurem Eisenoxydul.

Dieſes Präparat, häufig auch mit der vorbeſchriebenen Verbindung, nämlich als eröffnender Eiſenſafran (Crocus martis aperitivus) in mehreren Pharmacopöen unter einer Rubrik aufgeführt, iſt nichts deſto weniger unter den gehörigen Vorſichten bei der Darſtellungsweiſe von ſelbem verſchieden, daher ſolches hier beſonders in Betracht kommt, obgleich in der That, wie es in manchen Apotheken vorkommt, von dieſem nicht verſchieden, da es faſt nichts anderes als Eisenoxydhydrat iſt, das mehr oder wenig Eisenoxydulcarbonat enthält.

Die öſterreichiſche Pharmacopöe gibt zu deſſen Darſtellung nachſtehende Vorſchrift:

Kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Eisenoxydul eine beliebige Menge werde in einer hinreichenden Menge heißem deſtillirten Waſſers aufgelöſt, der erkalteten Solution ſo viel aufgelöſtes kohlenſaures Natron zugeſetzt, als zur vollkommenen Präcipitation nöthig; der ſo gebildete Niederſchlag werde mit deſtillirtem Waſſer ausgeſüßt, auf ein Filtrum geſammelt, durch Preſſen vom Waſſer befreit, dann in eine gut gereinigte, getrocknete Ochſenblaſe eingeſchloſſen, darin bei gelinder Wärme getrocknet, und in einem wohl vermachten gläſernen Gefäße aufbewahrt.

Um ein zweckmäßig beschaffenes Präparat darzustellen sind mehrere Punkte genau zu befolgen, und zwar:

Man löse den gehörig beschaffenen Eisenvitriol (krystallisirtes schwefelsaures Eisenorydul) 10 Theile in 120 Theilen heißem destillirtem Wasser auf, und bringe die nöthigenfalls filtrirte Solution in eine zuvor erwärmte Glasflasche, zu welcher man alsobald die mittlerweile bereitete Auflösung von 11 Theilen gereinigtem krystallisirten kohlensaurem Natron in 120 Theilen heißem destillirtem Wasser auf einmal hinzugießt, dann Alles durch tüchtiges Umschütteln vermischt, den noch übrigen leeren Raum der Flasche mit warmen destillirten Wasser anfüllt, so daß die Flasche bis an den Stöpsel möglichst von der Flüssigkeit voll werde, welche man gut verstopft so lange stehen läßt, bis der gebildete Niederschlag sich gehörig abgesetzt hat, ohne aber aus der, bei Erklärung des dießfälligen Vorganges angegebenen Ursache länger zu warten, wornach man die ober demselben befindliche Flüssigkeit möglichst abgießt, oder mittelst eines Hebers abzieht, und alsogleich ohne weitem Verzug die Flasche mit warmen reinem Wasser (etwa 35 — 40° R.) anfüllt, durch Umschütteln mit dem Präcipitate in Berührung bringt, und solchen neuerlich dem Sedimentiren überläßt, dann wie früher verfährt, was man noch zweimal oder so lange wiederholt, bis das lezt aufgegoßene Wasser keinen merklich salzigen Geschmack annimmt; ist solches der Fall, so bringt man nach abgegossenem Fluidum den Bodensatz in eine kleinere Flasche, so daß selbe bis $\frac{2}{3}$ oder wenig darüber damit angefüllt werde, welchen übrigen Raum man durch höchstrectificirten Weingeist ergänzt, letzteren mit jenem zusammenschüttelt, wieder absetzen läßt, das über dem Niederschlage befindliche Fluidum ab-, und noch zwei- bis dreimal Weingeist aufgießt und wie eben angegeben verfährt, wornach man den Inhalt der Flasche auf ein, in einem Glasrichter, — der darnach mit einer Glasplatte bedeckt wird — befindliches Filtrum von weißem Druckpapier überleert, die Flüssigkeit vollkommen abtropfen läßt, solches darauf zusammenschlägt, in ein feines leinenes Tuch einwickelt, dieses wieder mit Fließpapier umgeben, unter die Presse bringt, und ganz vorsichtig den Druck einwirken läßt, und wenn nichts mehr auf diese Weise abtropft, das Fließpapier wechselt, was man so oft wiederholt, bis solches nicht mehr feucht wird,

Sodann den Inhalt des Filtrums mit aller Sorgfalt sammelt, und, wie vorgeschlagen, in eine gereinigte, etwas angefeuchtete Ochsenblase eingeschlossen, an einem warmen Orte aufgehängt, einige Wochen lang dem Trocknen überläßt, wornach man das Präparat schnell zu Pulver zerrieben und zwar am besten in kleine, zuvor erwärmte Flaschen vertheilt, bringt, solche gut verstopft und überdieß sorgfältig verbunden aufbewahrt. — Sonst kann man den mit Weingeist behandelten Niederschlag, nachdem ersterer so weit möglich abgegossen worden, in einen Glastrichter, dessen Abflußrohr verstopft worden, bringen, selben mit einer Glasplatte bedeckt, so lange ruhig stehen lassen, bis sich solcher wieder abgesondert hat, den man nun durch den Tubulus in eine kleine Retorte ablaufen läßt, aber die Mündung gleich wieder verschließt, wenn der ober dieser befindliche Weingeist nach kommt; auf den Inhalt der Retorte gießt man eine Schichte Hoffmannsgeist und trachtet alle Theile von jenem unter die Flüssigkeit zu bringen; ist solches geschehen, so legt man eine früher erwärmte Worlage genau an, und erhitzt nach dem Erkalten der letzteren die Retorte ganz gelinde, damit die Masse kein Aufstoßen und Sprigen bewirke, während man die Worlage kühl erhält, was man so lange fortsetzt, bis das in der Retorte befindliche Präparat sich herausbeuteln läßt, das man in ein erwärmtes Cylinderglas überleert, dieses mit feuchter Blase verbindet und an einem warmen Orte dem vollständigen Austrocknen überläßt, dann wie angegeben damit verfährt. — Man erhält, entsprechend verführend, etwas über $4\frac{1}{2}$ Unzen an Produkt.

Erklärung. Wie S. 133 angegeben, wird Eisenvitriol mittelst kohlsaurem Natron durch Austausch der Bestandtheile so zerlegt, daß sich schwefelsaures Natron und kohlsaures Eisenorydul bildet, welch letzteres, wenn jener von entsprechender Beschaffenheit war, in Form eines weißen flockigen Pulvers sich absondert, während das Natronsulfat vom Wasser aufgenommen wird; eben so wurde obangegebenen Ortes bemerkt, daß der gebildete Niederschlag äußerst veränderlich ist, und zwar durch Aufnahme von Sauerstoff und Verlust an Kohlensäure sich um so mehr in Eisenorydhydrat umwandelt, je mehr die atmosphärische Luft zu selbem Zutritt hat, weshalb alle die vorangegebenen Maßregeln den Zweck haben, den Einfluß derselben abzuhalten, nament-

Präparatentunde.

lich darf zur Auflösung der Salze und zum Auswaschen des Niederschlages nur warmes reines Wasser *) angewendet werden, einestheils, um die vom letzteren absorbirte Luft wieder auszutreiben, andererseits weil kaltes Wasser schon an und für sich, besonders bei längerer Berührung auf den Präcipitat selbst derart einwirkt, daß es demselben Kohlensäure entzieht, und dann einen Antheil von jenem selbst aufnimmt; denn erhitzt man dann das abgegoßene Fluidum, so bemerkt man Entwicklung von Kohlensäure, während sich die Oberfläche desselben mit einer rothbraunen Haut von Eisenorydhydrat überzieht; ja die anhaltende Einwirkung der Flüssigkeit selbst scheint auf den Niederschlag nachtheiligen Einfluß zu haben, denn man bemerkt, daß unter diesen Umständen derselbe in diesem Verhältnisse seine weiße Farbe ins Grüne umwandelt, wenn auch die Flasche noch so sorgfältig verstopft worden; weshalb, wie angegeben, mit Absonderung der Flüssigkeit nicht länger zuzuwarten ist, als bis sich der Präcipitat gänzlich abgelagert hat. Die nachfolgende Behandlung mit höchstrectificirtem Weingeist hat wieder den Zweck, das anhängende Wasser zu entziehen, denn die Absonderung desselben auf ein Filtrum ist immer mit einer nicht unbedeutenden Veränderung des Salzes verbunden, indem nie der Zutritt der atmosphärischen Luft gänzlich abgehalten werden kann, daher man bemerkt, daß sich anfangs die Oberfläche desselben bräunt, und bei längerem Einflusse derselben sich diese Veränderung durch die ganze Masse erstreckt, daher wenn man auch glaubt die obere braungewordene Schichte dann abnehmen zu können, doch der unter dieser sich befindliche Antheil mehr oder weniger verändert erscheint; auch hat dieses Verfahren noch eine andere wesentliche Schwierigkeit, nämlich der fast gelatinöse Niederschlag hält durch Adhäsion viel Wasser in seine Zwischenräume, das er nur ganz langsam, hauptsächlich durch Verdunstung abgibt, zu dessen schnellerer Entfernung man das Pressen vorgeschlagen hat; wer

*) Wall et schlägt vor, zum Ausflüßen des Niederschlages zuerhaltiges destillirtes warmes Wasser zu verwenden, eben so den Pressbeutel mit Zuckersyrup oder gereinigtem Honig zu imprägniren, was alle Beachtung aus der weiterhin angegebenen Ursache verdient, da der Zucker hier der Veränderung des Präcipitates vorzugsweise entgegenwirkt.

es versuchte, wird das Mißliche des Verfahrens wissen, denn die gleichsam breiartig-schmierige Masse veranlaßt beim Drucke ein Zerreißen des Filtrums und dringt dann durch das Einschlagetuch, wodurch der Zweck des Verfahrens vereitelt wird; denn man hat dann Mühe, die Substanz von der Umhüllung los zu machen, vorzüglich die zwischen selber befindliche Papiermasse herauszulösen und solche gänzlich zu beseitigen, was natürlich nicht ohne Ausschluß der atmosphärischen Luft geschehen kann, wornach jene unter den Händen wesentlich verändert wird, weshalb das Pressen der feuchten wasserhältigen Masse zu umgehen von Wichtigkeit ist, was wie angegeben durch die nachfolgende Behandlung mit Weingeist erzwengt wird, der das Wasser aufnimmt, wornach der Niederschlag mehr pulverig, so wie minder veränderlich wird, so daß dann das Pressen und Austrocknen des Präparates um so schneller erfolgt. Das vollständige Austrocknen des Präparates trägt wesentlich zur unveränderlichen Erhaltung während dem Aufbewahren bei, denn ist solches feucht, so wird es selbst in gut verschlossenen Gefäßen verändert, nämlich nach und nach ganz braun.

Allein trotz aller Vorsicht wird es nicht möglich seyn, den aus dem Eisenvitriol gefallten Niederschlag weiß zu erhalten, sondern derselbe nimmt eine mehr oder weniger grüne Farbe an, was anzeigt, daß verhältnißmäßig ein Theil des Dryduls unter Verlust von Kohlensäure in Eisenorydhydrat übergegangen, weshalb dieses Präparat keineswegs in allen Apotheken eine gleiche chemische Zusammensetzung zeigt, sondern je mehr es eine dunkle Farbe besitzt, um so weniger kohlen-saures Eisenorydul, dagegen mehr Eisenorydhydrat es enthält.

Die Schwierigkeit, ein stets gleichförmig und entsprechend beschaffenes Eisenpräparat von der angegebenen Zusammensetzung darzustellen, hat Veranlassung zur Angabe zahlreicher Vorschriften gegeben, die sämtlich hier aufzuführen nicht der Ort ist, weshalb auf das 6. Heft des Neuesten aus dem Umfange der Pharmacie S. 20 u. s. w.; auf *Chermann's Handbuch der pharm. Chemie* S. 806, weiters *Annalen der Pharmacie*, 10. Bd. S. 88, und *Buchner's Repertorium*, 41. Bd. S. 279 u. s. f. verwiesen wird; nur dürfte es interessant seyn, nachstehende Bereitungsart speciell zu erwähnen, da selbe von den gewöhnlichen Methoden mehrfach abweicht; nämlich: *Schmid* (*Annalen der Pharmacie*, 36. Bd. S. 96), gibt an, eine oxydfreie Auflösung des schwefelsauren

Eisenoxydulß derart darzustellen, daß man die Solution des Eisenvitriols längere Zeit mit Eisenfeile kocht, nach dem Erkalten filtrirt, sodann wieder bis zum Sieden erhitzt, und nun mit der nöthigen Menge doppelt kohlensaurem Natron, in gut ausgekochten und bis zu 60° R. wieder erkaltetem Wasser gelöst, zu versehen, sonst wie früher angegeben zu verfahren; nur daß man den gehörig ausgefüßten Niederschlag in eine Retorte bringt, worin sich bereits etwas Aether befindet, mit dieser, mittelst eines Kautschukbandes eine über 28 Zoll hohe Glasröhre luftdicht verbindet, deren abwärts reichendes Ende in Quecksilber getaucht wird, das sich in einem Cylinderglase befindet, was den Zweck hat, durch den Aether die im Apparate befindliche Luft auszutreiben, die durch das Quecksilber — nach stattgefundener Erwärmung der Retorte im Sand- oder Wasserbade — entweicht, wornach, wenn die Röhre durch einen, solche treffenden Wasserstrahl abgekühlt wird, das Quecksilber durch den äußern Luftdruck in die Röhre steigt, während innen, vermöge des entstandenen leeren Raumes Wasserdämpfe gebildet und condensirt werden, bis eine Art Gleichgewicht eingetreten ist, wo dann bei Unterbrechung der Abkühlung die vorhandenen Dämpfe das gebildete Wasser durch das Quecksilber treiben; wird nun wieder gelinde erhitzt und dann neuerlich abgekühlt, so erfolgt das vorige Spiel, das man bis zur vollendeten Austrocknung der Masse fortsetzen muß; abgesehen von der erforderlichen Aufmerksamkeit während dem Austrocknen des Niederschlages, wird bei nur mäßig starker Erhitzung der Zweck des Verfahrens schon durch das stattfindende Aufstoßen des Retorteninhaltes vereitelt; außerdem hat diese Methode noch eine andere wesentliche Unzulänglichkeit, nämlich beim Vermischen der beiden Auflösungen findet eine heftige Entwicklung von Kohlensäure Statt, die längere Zeit hindurch dauert, so daß es nicht möglich ist, die Flasche verstopft zu halten, da der Stöpsel sonst mit Gewalt weggeschleudert wird; endlich bildet sich eine bedeutende Menge der auflösblichen sauren kohlensauren Eisenoxydulverbindung, die der weitern Benützung entgeht, und daher die Ausbeute vermindert.

Klauer (Annalen der Pharmacie 19. Bd. S. 129) hat in Folge der Beobachtung Dr. Veers, daß sich der aus dem Eisenvitriol durch kohlensaures Natron hervorgehende Niederschlag bei einem Zusaze von Zucker in viel minderem Grade veränderlich zeige, eine medicinisch beachtenswerthe Bereitungsart eines Arzneimittels gegeben, das unter der Bezeichnung:

Ferrum carbonicum saccharatum,

Carbonas ferri saccharatus, zuckerhaltiges kohlensaures Eisenoxydul bereits mehrseitigen Eingang gefunden und auch in den Anhang der neuesten ungarischen Arzneitaxe aufgenommen.

men wurde, weßhalb es nöthig, diese Vorschrift hier mitzutheilen. — Nach selber werden:

Reiner Eisenvitriol 4 Unzen in einer hinreichenden Menge de stillirtem Wasser aufgelöst, die Solution bis zum Sieden erhitzt und in eine geräumige hohe, früher erwärmte, Glasflasche filtrirt, derselben alsogleich eine gleichfalls kochend heiße Auflösung von 4 Unzen, aus Weinstein bereitetes kohlen-saures Kali in einer genugsamen Menge de stillirtem Wasser bewirkt hinzugesetzt, und die Flasche mit demselben voll angefüllt, welche man darauf gut verstopft so lange ruhig stehen läßt, bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, von welchem man die obenanstehende Flüssigkeit abgießt, oder mittelst Hebers abzieht, dafür eine gleiche Quantität kochendes de stillirtes Wasser aufgießt und wie früher verfährt, was man so oft wiederholt, bis das lezt abgegossene Fluidum mit salzsaurem Baryt versetzt, nicht mehr getrübt wird; das nach möglichst vollständiger Absonderung des Wassers mittelst eines Hebers im Rückstande bleibende kohlen-saure Eisen wird in eine Porzellanschale überleert und alsogleich mit:

Gepulvertem weißen Zucker 8 Unzen versetzt, welche Mischung schnell so weit abgedampft wird, bis eine dicke Masse zurückbleibt, die dann weiters im Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit erhitzt wird, welchen Rückstand man nun zu feinem Pulver zerrieben, in wohl-zuschließende Gefäße aufbewahrt, welches geruchlos und in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure mit starkem Aufbrausen löslich seyn muß.

Diese Vorschrift weicht von der Klauer'schen Bereitungsart darin ab, daß nach letzterer die Fällung mit kohlen-saurem Natron geschieht, der ausgewaschene Niederschlag zwischen Leinwand auszupressen, dann auf 1 Theil desselben 2 Theile Zucker zu nehmen ist.

Dr. Buchner (Repert. der Pharmacie 9. Bd. S. 145), welcher mehrfache Versuche mit diesem neuen Präparate anstellte, nimmt auf 4 Theile krySTALLIRTEN Eisenvitriol, — auf die gewöhnliche Weise mit kohlen-saurem Natron zersetzt und den Niederschlag in der hydraulischen Presse scharf ausgepreßt — 2 Theile Zuckerpulver und bewirkt das Austrocknen bei einer + 40° nicht übersteigenden Temperatur.

Die Gegenwart des Zuckers hindert, wie früher gesagt, auffallend den sonst kaum zu vermeidenden Uebergang des Eisenoryduls in Drydhydrat, obgleich ein verhältnißmäßiger Antheil desselben dennoch diese Umwandlung erleidet, da gleich anfangs die Luft einwirkt; jedoch weiterhin bildet sich aller Wahrscheinlichkeit nach, eine dreifache Verbindung von Zucker und dem Eisenpräparate, welche es hauptsächlich ist, die eine größere Beständigkeit besitzt, und sich nur im geringern Grade hygroskopisch erweist.

Daß eine Reaction zwischen Zucker und dem Niederschlage vor sich geht, beweist nicht allein, daß während dem Zusammenmengen die Masse breiartig, also mehr liquid wird, als sie früher war, sondern auch die sonstige Beschaffenheit des Productes, nämlich der süßlich und zugleich eisenartig, keineswegs unangenehme Geschmack des bräunlich-grünen, geruchlosen Pulvers, dann das Verhalten gegen Wasser, worin es sich theilweise auflöst, eine ungefärbte süß eisenhaft schmeckende Solution gibt, wenn gleich der Niederschlag auf das sorgfältigste ausgewaschen worden, wodurch es sich vorzugsweise als Arzneimittel-eignet, da es um so leichter vom Magensaft aufgenommen wird und in dessen Mischung eingeht. Man vergleiche auch das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 6. Heft, S. 29.

Auf die gleichsam conservirende Eigenschaft des Zuckers auf das Kohlensaure Eisenorydul gegen dessen, unter den gewöhnlichen Umständen Statt findende Veränderung hat Brandes (Archiv der Pharm. 25. Bd. S. 66) nachstehendes Verfahren zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates angegeben: Man bereite sich auf die gewöhnliche Weise schwefelsaures Eisenorydul, das man in etwas mehr als gleichen Theilen heißem destillirten, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Wasser auflöst, die Solution filtrirt und mit Weingeist schüttelt, worin sich das etwa noch vorhandene Eisenorydsalz auflöst, das Drydulsalz aber als weißes Pulver gefällt wird, das man auf ein Filtrum sammelt, noch mit etwas Weingeist auslaugt und dann trocknet. 4 Unzen von diesem Salze werden in 20 Unzen gekochtem destillirten Wasser, dem 1 Unze gereinigter weißer Honig zugesetzt worden, mit Hilfe der Wärme aufgelöst, eben so 4 Unzen gereinigtes Kohlensaures Natron und 1 Unze Honig in heißem Wasser aufgelöst, beide Solutionen in eine Flasche gebracht, so daß selbe von der Flüssigkeit möglichst voll werde, welche gut verstopft bis zur Absetzung des gebildeten Niederschlages ruhig stehen gelassen wird, welchen man dann, wie S. 144 beschrieben, mit ausgekochtem destillirten

Wasser gehörig ausfüßt, nur daß man demselben immer 1 Unze Honig zusetzt, und wenn solches erfolgt ist, in einen leinenen, mit Honig imprägnirten Beutel sammelt, diesen zwischen zwei große trockene Badeschwämme legt, damit diese die Feuchtigkeit einsaugen, weßhalb, wenn selbe bereits eine größere Menge von solcher aufgenommen haben, diese ausgedrückt und wie früher benützt werden müssen; während diesem läßt man 2 Unzen gereinigten weißen Honig möglichst eindicken, setzt solchem den oberhaltenen Niederschlag nebst $\frac{1}{2}$ Unze Cibischwurzelpulver zu, trocknet Alles bis zur Pillenconsistenz ein, welche so erhaltene Masse in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Man erhält meistens 3 Unzen 5 Drachmen eines Präparates, das 47 pCt. kohlensaures Eisenorydul, 1,6 Eisenoryd und 51,4 Honig und Cibischpulver enthält und sich in Salzsäure unter starkem Brausen größtentheils auflöset, sonst aber, wenn solches nicht gut getrocknet, leicht schimmelt, weßhalb Prof. Dr. Pleischel's Vorschlag zweckgemäß scheint, der darin besteht, aus der eingedickten Masse gleich 2 Gran schwere Pillen zu bereiten, diese mit Zimmt- oder Süßholzpulver zu conspergiren oder auch mit einem Gallertüberzug (man sehe das Neueite aus der Pharmacie, 7. Heft, S. 110) zu versehen, welche sich lange unverändert erhalten, und deren jede nahe 1 Gran Eisenpräparat enthält.

Das kohlensaure Eisenorydul bildet, mit aller Vorsicht bereitet, das heißt, die möglichst geringste Menge Eisenorydhydrat, enthaltend, ein blaß graugrünes, geruch- und geschmackloses, an trockener Luft unveränderliches, in reinem Wasser unlösliches Pulver, das erhitzt, Kohlensäure und etwas Wasser verliert, während Eisenorydul im Rückstande bleibt; in Säuren sich unter starkem Aufbrausen auflöset und damit eine hellgrüne Flüssigkeit liefert, welche mit eisenblausaurem Kali einen um so hellern Niederschlag gibt, je weniger Eisenorydhydrat in dem, in Rede stehenden Präparate enthalten war. — Wenn solches entsprechend beschaffen, so müssen 100 Grane desselben beim Uebergießen mit einer genau abgewogenen Menge Salzsäure auf eine Wage gestellt, wenigstens 24 bis 30 Gran Kohlensäure verlieren, in welchem Falle der Gehalt an kohlensaurem Eisenorydul $\frac{2}{3}$, das Drydhydrat aber $\frac{1}{3}$ dem Gewichte nach ungefähr ausmacht, welches das gewöhnliche Verhältniß des schon ins Bräunliche übergegangenen Präparates*) ist.

*) Ein gewisses und unbezweifeltes das obangegebene Verhältniß zwischen kohlensaurem Eisenorydul und Eisenorydhydrat scheint zur bessern Erhaltung des Präparates unumgänglich nothwendig zu seyn, wenigstens weiß man, daß es ungemein schwer ist, dasselbe

Das einen größern Eisenorydgehalt besitzende Präparat (kohlen- saures Eisenorydul-Eisenorydhydrat) hat eine mehr gelbbraune Farbe, und löset sich in Säuren ungleich langsamer, jedoch jedenfalls unter lebhaftem Aufbrausen auf; die Solution ist mehr oder weniger gelbroth und gibt mit blausaurem Eisenkali versetzt einen vielmehr dunklern blauen Niederschlag.

Als fehlerhaft erscheint solches, wenn es ganz dunkel- braun ist, dem damit geschüttelten Wasser salzige Theile wegen unvollständig stattgefundenem Auslaugen abgibt, in Salzsäure schwer und mit geringem oder ohne alles Brausen sich auflöset, in welchem Falle es größtentheils oder auch alle Kohlenensäure verloren hat, und in Eisenorydhydrat übergegangen ist.

Die Anwendung des obbeschriebenen Eisenpräparates ge- schieht in Pulver- oder Pillenform mit mehreren Zusätzen, die natürlich keine Reaction auf die besagte Verbindung haben dür- fen, um dessen Mischungsverhältniß nicht zu ändern, weshalb solche unter Latwergen zu geben unzweckmäßig erscheint, da durch die Gegenwart von Feuchtigkeit die vorangeführte Entmischung rasch fortschreitet, so daß die veränderte Beschaffenheit derselben auffallend wird und den Patienten zc. bedenklich machen könnte.

Aqua carbonica ferri acidula.

Aqua ferri aerata, Aqua chalybeata, saures kohlen- saures eisenorydulhältiges Wasser, Eisenwasser, Stahlwasser.

In der Natur kommen eine große Anzahl Wässer vor, die saures kohlen-saures Eisenorydul enthalten; da aber Fälle vor- kommen, wo diese nicht, oder von minder zusagender Beschaffenheit zu haben, so war die Kunst darauf bedacht, solche nach Erfor- derniß darzustellen, und zwar, was oft erwünscht ist, ein der- gleichen Facitium ohne allen Gehalt an salzigen Bestandtheilen,

von blaßgrünlicher Farbe, selbst in kleinen Gefäßen vertheilt, un- verändert zu erhalten, besonders wenn es nicht ganz trocken und in luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt ist, dessen Farbe sich, wie gesagt, ins Bräunliche ändert, wogegen, wenn es dunkelgrün, ja selbst bräunlich geworden, dessen Mischungsverhältniß sich mehr unverändert erhält. (Man vergleiche Buchners Repertorium, 1. Bd. S. 137.)

oder auch zugleich mit selben; ersteres wird erhalten, wenn man Wasser auf die, unter der Rubrik »Kohlensäure« beschriebene Weise mit Kohlensäure imprägnirt, dann in den Stöpsel, womit die, besagtes Wasser enthaltende Flasche zugestopft wird, einen spiralförmig gewundenen dünnen Eisendrath, der bis an den Boden des Gefäßes reicht, steckt, letzteres mit solchem gut verstopft, einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen läßt, während welchem die merkwürdige Umwandlung eines Theiles Eisen in Oxydul und die Auflösung desselben in kohlensaurem Wasser erfolgt, wornach, wenn keine merkliche Auflösung desselben wahrzunehmen, man den unverändert gebliebenen Drath herausnimmt, und die Flasche mit einem andern Stöpsel wohl verschließt und solche an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Man kann zwar auch Eisenpulver mit kohlensäurehaltigem Wasser in Berührung bringen, da aber solches stets am Boden bleibt, so ist der spiralförmige Drath der viel größern Berührung mit der Flüssigkeit vorzuziehen, sonst kann man auch nach *W a n n o n s* frisch gefälltes kohlensaures Eisenorydul mit kohlensaurem Wasser zusammenbringen, oder auch die Bildung desselben derart vornehmen, daß man 20 Gran reinen gepulverten Eisenvitriol und 15 Gran künstlich bereiteten kohlensauren Baryt zusammenmengt, mit etwas Wasser anrührt, dann in eine Flasche bringt, worin sich 1 Pfund mit Kohlensäure imprägnirtes Wasser befindet, das aus der Zersetzung des Eisenvitriols durch das Barytsalz hervorgegangene kohlensaure Eisenorydul aufnimmt, während der gebildete schwefelsaure Baryt abgeschieden wird, demnach nach 24stündiger Ruhe die klare Flüssigkeit in eine andere gut zu verstopfende Flasche abgegossen werden muß.

Aqua mineralis ferrata.

Aqua chalybeata salina, Aqua ferruginosa salina, fünftlich eisenhaltiges Mineralwasser, salinisches Stahlwasser.

Nach besonderem Bedarf läßt sich nach ärztlicher Anordnung eine Flüssigkeit von beliebigem Salz- und Eisengehalte darstellen, so wird eine aus schwefelsaurem Natron und saurem kohlensauren Eisenorydul bestehende Flüssigkeit erhalten, wenn man reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenorydul 10 Gran, dann 9 Gran

doppelt kohlensaures Natron in gepulvertem Zustande in eine Flasche mit 1 Pfund warmem Wasser übergießt, solche gut verstopft und bis zur vollständigen Auflösung stehen läßt, welche Flüssigkeit zum unmittelbaren Gebrauche anwendbar ist; eben so lassen sich nach Umständen andere Salze, z. B. Bittersalz, Kochsalz etc. damit verbinden, wie auch besondere Mischungen bewerkstelligen; eine dergleichen ist:

Kohlensaurer Kalk 5 Drachmen

Magnesia 10 »

Eisenoxydulhydrat 2 »

Bittersalz 6 »

Kochsalz 1 »

werden mit 50 Pfund Wasser zusammengebracht und 1000 Kubitzoll Kohlen säure - Gas eingeleitet nach deren Condensirung und erfolgten Auflösung der Zuthater: die Flüssigkeit in kleinere Flaschen überleert und diese gut verstopft, aufbewahrt.

Zuweilen wird auch eine eisenhaltige Flüssigkeit zum Bade (Aqua chalybeata pro balneo) auf besondere Anordnung bereitet, welche meist aus einer Eisenvitriolauslösung besteht, die dem zum Bade bestimmten Wasser, dann eine Solution des kohlensauren Natrons — die doppelte Quantität vom erstern — zugefegt wird, wo es das fein zertheilte und zum Theil aufgelöste kohlensaure Eisenoxydul ist, das mit der Haut in Berührung kommend; die beabsichtigte Wirkung zu äußern bestimmt ist; sonst hat Artus (allgemeine pharmaceutische Zeitschrift 1 Heft, S. 10 u. f. w.) eine Vorschrift zur Darstellung eines kohlensauren eisenhaltigen Wassers zum Badegebrauche bestimmt, gegeben, die darin besteht, daß man 3 Pfund gutes Malz mit 20 bis 25 Pfund Wasser eine halbe Stunde lange kocht, das so erhaltene durchgeseigte Malzdekokt in ein hölzernes Gefäß bringt, und wenn solches auf etwa + 16° R. abgekühlt ist, mit einer angemessenen Menge guter Bierhese versetzt, dann einen zuvor mit schwacher Salzsäure kurze Zeit in Berührung gesetzten Eisendrath einstellt, so daß solcher unter der Flüssigkeit sich befindet, wornach das Gefäß bedeckt, der Gährung überlassen wird, wobei Kohlen säure entwickelt wird, die gleichzeitig auf das Eisen einwirkt und von selben verhältnißmäßig (jedoch auch die meist sich bildende Milchsäure) auflöst,

welches Fluidum nach Verlauf von etwa 24 Stunden dem Badeswasser zugemischt wird.

Auch zum innerlichen Gebrauche schlägt Artus ein durch Gährung gebildetes kohlensaures eisenorydhaltiges Wasser vor, das dargestellt werden soll, wenn man 1 Pfund Zucker in 8 Pfund Wasser v. 24° auflöset, zu dieser Solution 4 bis 5 Eßlöffel voll gute Bierhefe zusetzt, und in Berührung mit einem Eisendrathe der Gährung überläßt, dann wenn solche beendet, die Flüssigkeit mit einer geringen Quantität kleiner Rosinen, Ingber und Citronenschalen so lange stehen läßt, bis sich solche geklärt hat, und sie dann auf Flaschen überleert, die man wohl verstopft an einen kühlen Ort bringt; ganz natürlich, daß solches auch alkoholisch seyn wird, und eine Art eisenhaltigen Wein darstellt.

Schließlich wird noch eine Vorschrift zur Bereitung einer Aqua chalybeata nach Bewley und Evans in Dublin mitgetheilt, die darin besteht, 13 Gran citronensaures Eisenoryd in 6 Unzen kohlensaurem Wasser aufzulösen, welches gleich angenehm und leicht verträglich seyn soll.

Hieher gehört auch:

Tinctura martis alcalini Stahlii.

Liquor ferri alcalini, Tinctura elastica, Carbonas potassae et ferri liquidus, Stahl's alkalische Eisentinktur, zu welcher die österreichische Pharmacopöe vom Jahre 1794 nachstehende Vorschrift gab:

In 2 Unzen Scheidewasser werde so viel Eisen eingetragen, als sich welches auflöset, zu welcher Eisensolution 6 Unzen zerflossenes Weinstein Salz zugefetzt, darauf filtrirt und aufbewahrt wird.

Da nach dem ältern Apothekerbuche die Stärke des Scheidewassers nicht genau angegeben ist, so wird sie, von veränderlicher Concentration angewendet, eine verschiedene Menge Eisen auflösen im Stande seyn; auch kommt es darauf an, in welchem Zustande das Eisen in der Solution enthalten, worüber die Vorschrift keine nähere Nachweisung gibt; ohne Zweifel soll solches größtentheils oxydirt werden, denn ist solches als Orydul vorhanden, so erhält man keine braune, sondern mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, die in nicht vollen Glasgefäßen aufbewahrt,

nach und nach fast alles Eisen als Drydhydrat fallen läßt; endlich kommt noch in Betracht, daß unsere gewöhnliche kohlenfaure Kali-Auflösung zur Vereitung nicht geeignet, welche nämlich einfach kohlenfaures Kali ist, nur in großem Uebermaße angewendet, den anfangs entstandenen Niederschlag auf kurze Zeit auflöset, denn die Weinsteinsalzlöslichkeit ist ihrer Wesenheit nach hauptsächlich anderthalbfach, zum Theil auch doppelt kohlenfaures Kali im concentrirtesten Zustande, welche, wie aus dem früher Gesagten zu entnehmen, auf den zuerst gebildeten Präcipitat ungleich größere auflösende Wirkung hat, aus welchen angeführten Punkten sich nun die entsprechende Vereitungsart des in Rede stehenden, obgleich nur selten mehr in Anwendung kommenden Präparates heraus stellt, die dahin lautet:

Eine beliebige Menge Eisenfeile werde in verdünnter Salpetersäure mit Hilfe gelinder Wärme aufgelöst, der bewirkten noch warmen Solution soviel einer concentrirten Auflösung des doppelt kohlenfauren Kalis zugesetzt, bis der anfangs entstandene braune Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, welcher Flüssigkeit man noch vorsichtig so viel destillirtes Wasser zusetzt, daß sie das zwölffache Gewicht des verwendeten Eisens beträgt.

Bezüglich der Bestandtheile dieser Flüssigkeit, so kommt in Betracht, daß beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salpetersäure mit Hilfe einer nur wenig erhöhten Temperatur sich sowohl salpetersaures Eisenoxydorydul, als auch etwas salpetersaures Ammoniak bildet; das Ammoniak ist es vorzugsweise, welches das Eisenoxydhydrat aufnimmt, während das gebildete kohlenfaure Eisenoxydul in der überschüssigen zweifach kohlenfauren Kalislösung sich auflöset, demnach die Stahl'sche Eisentinktur, weil sich gleich anfänglich der Präcipitation salpetersaures Kali bildete, auch aus diesem, kohlenfauren Eisenoxydul in zweifach kohlenfaures Kali gelöst, aus Eisenoxyd-Ammoniak und Wasser besteht, eine braunrothe Flüssigkeit darstellt, die einen alkalisch-metallischen Geschmack besitzt, beim Verdünnen und Erwärmen, so wie beim Zusatz von Säuren Eisenoxydhydrat fallen läßt, ja selbst durch längeres Aufbewahren nach und nach entmischt wird.

Man hat dieses Präparat in der Bleichsucht, Wassersucht und ähnlichen Krankheiten als tonisch einwirkendes Mittel mit Erfolg anzuwenden gerühmt.

g) Ferrum muriaticum.

Das salzsaure Eisen wird von mehrfacher Beschaffenheit und Form medicinisch, und zwar unmittelbar, dann in weiterer Verbindung angewendet, und zwar:

a. Ferrum oxydulatum muriaticum,

Murias ferri oxyduli, Chloruretum ferri, salzsaures Eisenoxydul, auch wasserhaltiges Eisenchlorür genannt, welches erhalten wird, wenn man in einen Kolben mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salzsäure bringt, dann so lange reine Eisenfeile einträgt, bis von solcher nichts mehr aufgelöst wird, mit welchem ungelösten Antheile man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, solche noch heiß durch ein mit Salzsäure benetztes Filtrum filtrirt, und alsobald in einer Porzellanschale, zuletzt bei gelinder, besonders gegen Ende mäßiger Wärme bis zur Trockenheit abdampft, und das Salz alsogleich in wohl zu verschließende Glasgefäße aufbewahrt.

Wird Eisenfeile in wasserhältiger Salzsäure derart eingetragen, daß ein Antheil derselben ungelöst bleibt, so wird durch partielle Wasserzersetzung, sohin unter Ausscheidung von Hydrogen-gas das Eisen in Drydul umgewandelt, das sich mit der Salzsäure verbindet und in dem noch vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, das durch Verdünsten entfernt wird, so daß, wenn solches entsprechend vorgenommen und das gebildete Dryd durch Aufschütten der Flüssigkeit vollkommen entfernt worden, nur salzsaures Eisenoxydul im Rückstande bleibt; nach anderseitiger Annahme geht das Chlor der Salzsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas an das Eisen über, das demnach in Eisenchlorür umgewandelt wird, und nach dem Verdünsten der Salzlauge mit einem Antheil Wasser verbunden im pulverigen Zustande zurückbleibt, oder auch mit 36,6 pCt. desselben zu Krystallen anschließen kann.

In letzterer Form bildet es blaßgrüne rhombische Prismen, sonst aber ein bläulichgrünes Salzpulver, das geruchlos ist, herbmetallisch schmeckt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, dann durch Sauerstoffaufnahme dunkler grün wird, und endlich in die bräunlichgelbe basische Drydverbindung übergeht, sich übrigens in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether auflöst, einer höhern Temperatur in einer Glasretorte ausgesetzt, entweicht zuerst Wasser nebst

etwas Salzsäure, dann sublimirt sich eine geringe Menge Eisenchlorid, weiters aber Eisenchlorür, während eine basische Verbindung von dunkelgrüner Farbe und schuppiger Form zurückbleibt. Um daher die wasserfreie Verbindung:

Chloruretum ferri,

Murias ferri sublimatus, Ferrum muriatum solidum, oder das Eisenchlorür, Eisenprochlorid zu erhalten, wird eine beliebige Menge der zur Trockenheit abgedampften pulverigen Salzmasse in einen Glascolben oder auch in ein geräumiges Medicinglas gebracht, so daß solches nur höchstens bis auf den vierten Theil des Rauminhaltes angefüllt seyn darf, welche Gefäße man in einen Ziegel oder Sandkapelle stellt und einer allmählig gesteigerten Hitze aussetzt, wo, wenn die Sublimation beginnt, man die Mündung der Gefäße mit einem Kreidestöpsel versieht, dann über selbe einen Ziegel umgekehrt aufstürzt, damit sich der Sublimat gehörig absetzen könne; nach ungefähr zweistündiger Feuerung läßt man den Apparat erkalten, sammelt den Sublimat und bringt ihn in wohl zu verschließende Glasgefäße.

Das so erhaltene Eisenchlorür bildet fast ungefärbte oder blaßgrüne rhombische Schuppen, die an der Luft gleichfalls Feuchtigkeit anziehen, sich verändern und im Allgemeinen wie die krystallisirte Verbindung verhalten. Die chemische Zusammensetzung ist

1 Atom Chlor	oder . 56,61	}	in 100 Theilen.
1 » Eisen	oder . 43,39		

Die Krystalle bestehen aus

1 Atom Eisenorydul	35,67	1 Atom Eisen,
1 » Salzsäure	36,95 oder .	1 » Chlor,
3 » Wasser	27,38	4 » Wasser,

beim Erhitzen derselben entweichen 36,5 Wasser, wornach, wenn keine Zersetzung vor sich ginge, 63,5 pCt. Eisenchlorür erhalten würden; das zur Trockenheit abgedampfte Salz enthält einen veränderlichen Wassergehalt, der meist bei 10 pCt. beträgt. — Dasselbe wird befußs der medicinischen Anwendung meist nur im aufgelösten Zustande benützt, wozu nämlich, um den

Liquor ferri muriatici oxydulati,

Murias ferri oxydulati liquidus, Liquor ferri s. martis salitus, oder das aufgelöste salzsaure Eisenoxydul, auch flüssiges Eisenchlorür genannt, zu erhalten, nach der preussischen Pharmacopöe, 1 Theil des zur Trockenheit abgedampften Salzes in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst und die filtrirte Flüssigkeit, welche ein spec. Gewicht von 1,250 bis 1,260 haben muß, in wohl zu vermachende Gläser aufbewahrt wird. — Die übrigen Pharmacopöen weichen im Verhältniß des Wassers zum trockenen Salze sehr ab, so daß einige derselben 4, andere bis 8 Theile des erstern gegen 1 Theil des letztern nehmen und auch als Reagens vorrätzig halten lassen.

Die Solution hat eine grünliche Farbe, ist klar und durchsichtig, jedoch in Berührung der Luft, sohin auch in nicht vollen Gefäßen aufbewahrt, erleidet sie eine Veränderung, wird dunkler gefärbt und setzt einen bräunlichen Bodensatz ab, weshalb sie auch nicht auf längere Zeit im Voraus dargestellt werden soll.

β. Ferrum oxydatum muriaticum.

Murias oxydi ferri, Hydrochloras ferri, Sal martiatum, Chloretum ferri, salzsaures Eisenoxyd, hydrochlorsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid, anderthalb Chloreisen.

Auch diese Verbindung kann in zweifacher Form und in mehrfacher Weise dargestellt werden. Am leichtesten löset sich das Eisenoxydhydrat in mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salzsäure nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, während wenn man Eisenoxyd, insbesondere sogenannten (gepulverten) Blutstein (1. Bd. S. 69) anwendet, man die Auflösung durch Wärme unterstützen, die zuletzt bis zum Sieden gesteigert, zu welchem Ende diese Operation in einem Kolben vorgenommen, und die Erhitzung so lange fortgesetzt werden muß, bis keine Einwirkung auf das vorhandene Oxyd mehr Statt findet, damit dasselbe, besonders zuletzt, um so sicherer aufgelöst werde, wie auch, daß die Flüssigkeit keine freie Salzsäure enthalte, weshalb auch darauf zu sehen, daß ein Theil des Eisenoxydes ungelöst bleibe; gewöhnlich rechnet man auf 1 Theil Eisenoxyd 4 Theile concentrirte Salzsäure, welche zur vollkommenen Auflösung des erste-

ren hinreichen, wenn vermöge der nothwendigen Erhizung keine Säure entweichen würde, so daß dann 2,6 salzsaures Eisenoxyd sich bildeten.

Sonst wird noch salzsaures Eisenoxyd erhalten, wenn man Eisenfeile 1 Theil in einem geräumigen Kolben in 6 Theilen oder der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure mittelst Digestion auflöset, der Solution dann noch 2 Theile Salzsäure zufügt und fast bis zum Sieden erhigt, in welchem Zeitpunkte man in kleinen Portionen so lange concentrirte Salpetersäure zusetzt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, was aber mit Vorsicht geschehen muß, weil leicht ein heftiges Aufschäumen Statt findet, weshalb es auch nöthig erscheint, eine Schale *rc.* zur Hand zu haben, um die übersteigende Flüssigkeit aufzufangen. Ist der besagte Zeitpunkt herangekommen, so muß die stärkere Erhizung noch einige Zeit lang fortgesetzt werden, um die noch beigemengte Salpetersäure auszutreiben, wornach die Verdampfung der Flüssigkeit, besonders wenn sie bis auf die Hälfte verdunstet ist, bei minderer Hitze vorzunehmen, wie selbst vor dem weitem Abdampfen solche zu filtriren nöthig ist, weil sich meist eine nicht unbedeutende Menge Eisenoxydhydrat abgeschieden hat.

Die österreichische Pharmacopöe läßt zur Darstellung des salzsauren Eisenoxydes 2 Theile Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure im verdünnten Zustande in einen Kolben zusammenbringen, erwärmen und so lange Eisenfeile eintragen, als noch welche unter Gasentwicklung aufgenommen wird, wornach die nöthigenfalls filtrirte, oder durch ruhiges Absetzen geklärte und dann rein abgeseigte Flüssigkeit in einem Kolben oder einer Porzellanschale bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz oder so weit abgedampft wird, bis ein auf einen kalten Körper gebrachter Tropfen erstarrt, in welchem Zeitpunkte man die Porzellanschale mit einer Glasglocke bedeckt, an einen kühlen Ort stellt, den Inhalt des Kolbens aber in ein weitmündiges Glasgefäß überleert, dieses verstopft, wenn sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und dann vollends erkalten läßt; die in der Schale fest gewordene Masse aber in kleinere Stücke zerbrochen, auf gleiche Weise in wohl vor dem Zutritt der Luft vermachten Gefäßen aufbewahrt.

Nach der sonst allgemeineren Ansicht verbindet sich Eisenoryd mit Salzsäure zusammengebracht unmittelbar zu salzsaurem Eisenoryd, das nach dem Verdampfen des größten Theiles Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Atomen desselben eine dunkelrothe krystallinische Masse darstellt; wenn jedoch das Abdampfen nur zur schwachen Syrupconsistenz vorgenommen, und die Flüssigkeit dem langsamen Erkalten an einem ruhigen Orte überlassen bleibt, so erhält man eine gelbrothe krystallinische Masse, die aus undeutlich strahligen Gestalten besteht und salzsaures Eisenoryd $4\frac{1}{2}$ Atomen Wasser enthaltend, ist. — Bei unverhältnismäßig starker Erhitzung entweicht aber nebst Wasser Salzsäure, und das zurückbleibende Salz ist dann im Wasser nicht mehr vollständig löslich, weshalb, wie gesagt, das Abdampfen der Flüssigkeit, vorzugsweise zu Ende der Operation nur langsam geschehen muß.

Nach der gegenwärtig allgemeinen chemischen Theorie geht Salzsäure mit Eisenoryd zusammengebracht nicht in Verbindung, sondern es findet eine gegenseitige Reaction Statt, indem die Salzsäure ihr Hydrogen an das Oxygen des Oxydes abgibt, wornach sich, und zwar $1\frac{1}{2}$ Atom Chlor mit 1 Atom Eisen zu Eisenchlorid vereinigt, das aber beim Festwerden gleichfalls Wasser bindet, und zwar besteht dann die dunkelrothe Salzmasse aus

1 Atom Eisen	26,41	} in 100 Theilen.
$1\frac{1}{2}$ » Chlor oder . .	51,69	
$2\frac{1}{2}$ » Wasser	21,90	

Die hellere krystallinische Substanz aber aus

1 Atom Eisen	20,21	} in 100 Theilen.
$1\frac{1}{2}$ » Chlor oder . .	39,57	
6 » Wasser	40,22	

Löst man Eisen in Salzsäure mit mäßiger Wärme, so bildet sich meist salzsaures Eisenorydorydul, das nach Zusatz von Salzsäure und Zutropfen von Salpetersäure in salzsaures Eisenoryd übergeht; welches letzteres unmittelbar, oder das Eisenchlorid auf analoge Weise wie das Goldchlorid (S. 85) sich bildet, wenn man Eisen in Königswasser mit Hilfe der Wärme auflöst; jedoch kann man kaum verhindern, daß sich auch etwas salpetersaures Eisenoryd bildet, das während dem Verdünsten der gewöhnlich schon mehr dunkelbraunen Flüssigkeit zerfällt und eine oft beträchtliche Menge Eisenorydhydrat sich absondert,

Präparatentunde.

wie schon früherhin angegeben, was dessen Entfernung vor dem weitern Verdünsten nothwendig macht; — schließlich wird noch bemerkt, daß die nicht sehr stark abgedampfte noch feuchte Salzmasse bei längerer Aufbewahrung oft ganz trocken und hellroth wird, weil das anhängende Wasser in krystallinisch festen Zustand übergeht, oder sich das Hydrat des Eisenchlorids mit dem größeren Wassergehalte bildet, wobei vermöge der stattfindenden Ausdehnung der krystallinischen Masse, wenn solche in bedeutender Menge vorhanden, die Glasgefäße zuweilen zersprengt werden.

Das bis zum Erstarren eingedickte salzsaure Eisenoryd bildet eine dunkelrothe, fast braune krystallinische Masse, die einen starken zusammenziehenden Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und später auch ganz zu einem dunkelrothen Fluidum zerfließt, das Eisenöl (Oleum martis) genannt wird, sich in Wasser, Weingeist und Aether auflöst, einer höhern Temperatur ausgesetzt schmilzt dieselbe zuerst, stößt dann Wasser und salzsaures Gas aus, wornach sich Eisenchlorid in Gestalt von schönen rothglänzenden krystallinischen Blättchen sublimirt, während eine basische Verbindung aus Eisenoryd und Chlorid bestehend oder Eisenoryd-Chlorür im Rückstande bleibt. Im Falle also Eisenchlorid:

Chloridum ferri,

Sesquichloretum ferri, Flores s. Sublimatum ferri, nach Verlangen darzustellen, wird das trockene salzsaure Eisenoryd in einen Kolben oder ein Medicinglas gebracht, so daß selbes kaum zum vierten Theile damit angefüllt ist, das man in ein Sandbad, etwas tiefer als der Inhalt reicht, stellt, dann die Hitze allmählig bis zu dem Punkte steigert, wo man im Glase krystallinische Flitter herumschweben sieht, zu deren Condensirung man, wie S. 158 angegeben, nun einen Ziegel umstülpt, nachdem man die Mündung des Gefäßes mit einem Kreidestöpfel leicht verstopft hat und die Hitze je nach der Menge des zu sublimirenden Salzes noch längere Zeit unterhält, endlich den Sublimat nach geendigter Operation sammelt und wohl verschlossen aufbewahrt.

Das Eisenchlorid bildet dunkelrothe, halb metallisch glänzende Blättchen, die an der Luft gleichfalls Feuchtigkeit anziehen und

sich im Uebrigen wie das krystallinische salzsaure Eisenoryd verhalten.

Das salzsaure Eisenoryd so wie das Eisenchlorid findet nur selten der hygroskopischen Eigenschaft wegen unmittelbare medicinische Anwendung, sondern nur als Bestandtheil anderweitiger Zusammensetzungen, namentlich ersteres in flüssiger Form als:

Liquor ferri oxydati muriatici,

Murias ferri solutus, Oleum martis, Liquor muriatis ferri, Liquor stypticus Loohi, welche salzsaure Eisenorydauflösung, auch flüssiges salzsaures Eisenoryd, Eisenchloridflüssigkeit, Eisenöhl genannt, erhalten wird, wenn man 1 Theil des trockenen Salzes in 2 Theile destillirtem Wasser auflöst. Nach mehreren Pharmacopöen (Pharm. bavar.) wendet man jedoch 8 bis 9 Theile Wasser zur Auflösung an, wie auch selbst durch unmittelbares Auflösen des Eisenorydes in Salzsäure solche nach einigen Vorschriften dargestellt werden soll; was aber minder zweckmäßig, da sie dann meist einen Gehalt an freier Säure besitzt.

Die besagte Solution ist dunkelroth, besitzt den bezeichneten Geschmack des Salzes, ein spec. Gewicht von 1,490 und nimmt mit gerbestoff- und gallussäurehaltigen Substanzen zusammengebracht, eine dunkelblauschwarze Farbe an.

Sonst dient das salzsaure Eisen noch zur Darstellung der

a. Tinctura ferri oxydulati muriatici,

Tinctura muriatis ferri oxydulati, salzsauren Eisenorydul - Tinktur, die nach der preussischen Pharmacopöe erhalten wird, wenn man 1 Theil des trockenen salzsauren Eisenoryduls in 7 Theile rectificirten Weingeist auflöst, welche Solution eine grünlichgelbe Farbe, den Geruch nach Weingeist, aber einen herben Geschmack besitzt, durch Einfluß der Luft getrübt wird, weil sich Eisenorydhydrat absondert, weshalb solche in kleine Fläschchen vertheilt, diese voll angefüllt und wohl vermacht werden müssen.

β. Solutio muriatis ferrici spirituosa,

Tinctura ferri oxydati muriatici, Tinctura martis aperitiva, salzsaure Eisentinktur; eröffnende Eisentinktur;

selbe wird erhalten, wenn man 1 Theil des trockenen salzsauren Eisenorydes in 4 Theilen Weingeist von 0,850 spec. Gewicht auflöst, dann die durch ruhiges Absetzen geklärte Flüssigkeit aufbewahrt.

Selbe hat eine dunkelgelbe Farbe, einen stark zusammenziehenden Geschmack und eigenen Geruch, wird durch Einfluß des Lichtes blässer, läßt sich mit Wasser unverändert mischen, und erhibt als Ganzes verflüchtigen.

h) *Liquor muriatis ferrici spirituoso-aethereus.*

Spiritus aetheris ferratus, Spiritus sulfurico-aethereus martiatus, Tinctura nervino-tonica Bestuscheffii, Tinctura nervino-tonica martialis, Liquor anodynus Klaprothii, Alcohol aethereus ferratus, Guttæ nervinae, Liquor anodynus martialis de Lamotte, Tinctura nervina Halensis, Elixirum aureum; eisenhaltiger Schwefeläthergeist, Bestuscheffs Nerventinktur, Klaproths schmerzstillende Tropfen, Lamottes Goldtropfen, Goldelixir, Nerven-Liquor. Dieses nach den verschiedenen Pharmacopöen nach sehr abweichenden Vorschriften darzustellende Präparat (dessen Geschichte im Lehrbuche der Chemie des Herausgebers S. 780 angegeben) wird nach Angabe des österreichischen Apothekerbuches nachstehender Weise bereitet: In eine Mischung von 4 Unzen verdünnter Salzsäure und 1 Unze verdünnter Salpetersäure werde so viel reine Eisenseile eingetragen, als zur Sättigung derselben erforderlich, welche Auflösung in einer Glas- oder Porzellanschale zur vollständigen Trockenheit abgedampft und das erhaltene Salz in der gleichen Menge destillirtem Wasser aufgelöst wird.

Zu 1 Unze dieser salzsauren Eisenlösung werden 6 Unzen Schwefeläther durch Schütteln in einer Glasflasche in gegenseitige Berührung gebracht; der oben schwimmende, mit salzsaurem Eisen imprägnirte Aether getrennt, dann hierzu 4 Unzen Weingeist von 0,830 spec. Gewicht gemischt, und in einem gut verschlossenen Glasgefäße so lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden ist, in welchem Zustande sie aufbewahrt wird.

Bei Darstellung desselben ist vorzugsweise Folgendes zu bemerken, und zwar in Bezug auf die Darstellung des salzsauren Eisenoxydes, was S. 160 dießhalb angeführt, demnach das Eintragen des Eisens in das zuvor in einem Kolben erhitzte Säuregemisch nach und nach unter häufigem Umschütteln an einem dem Luftzuge ausgefetzten Orte und das Abdampfen der bewirkten Solution nur bei mäßiger Wärme und zuletzt unter beständigem Umrühren vorgenommen werden muß, um dadurch die Entfernung der überschüssigen Säure so wie der beigemengten Gase zu begünstigen und zugleich die Zersetzung des gebildeten Salzes zu vermeiden.

Die Auflösung des Salzes bewirkt man, indem man dasselbe in einem Glasmörser zerreibt und unter stetem Umrühren die gleiche Gewichtsmenge destillirtes Wasser zusetzt, die durch ruhiges Absetzen oder Filtriren geklärte Solution nun mit dem Aether derart zusammenbringt, daß man zuerst den dritten Theil der vorgeschriebenen Menge, also zwei Unzen Aether, mit selber in einer gut verstopften Flasche eine Zeit lang zusammenschüttelt, dann so lange ruhig stehen läßt, bis die beiden Schichten sich gehörig abgesondert haben, welche mittelst eines Scheidetrichters getrennt, die ätherische in ein anderes Glasgefäß, die wässrige aber in die Flasche zurückgebracht, mit dem zweiten, und darauf nach dem gleichen Verfahren mit dem letzten Drittheile Aether zusammengebracht wird; denn setzt man solchen auf einmal hinzu, so geschieht es leicht, besonders wenn man bedeutend alkoholhaltigen Aether (welcher aber hierzu wenig geeignet, sondern möglichst rein (S. 35) anzuwenden ist) anwendet, daß sich dieser gänzlich mit der salzsauren Eisenauflösung vermischt und keine Absonderung mehr erfolgt. — Die Ausbleichung des gelben eisenhaltigen, mit dem Weingeiste versetzten Aethers geschieht in starken weißen, nicht ganz vollen, gut verstopften Flaschen, wornach die entfärbte Flüssigkeit in kleinere Flaschen vertheilt, diese voll angefüllt, wohl verstopft an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Erklärung des Vorganges. Kommt zu einer Mischung von Salz- und Salpetersäure Eisen, so wird letzteres, wie S. 161 erörtert, zuerst unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas oxydirt und dann in salzsaures Eisenoxyd umgewandelt; das nachfolgende Abdampfen hat den Zweck, nebst dem überschüssigen

Säureantheil zu entfernen, auch eine gesättigte, vorzugsweise salpetersäurefreie Verbindung zu erhalten, denn lezt bezeichnete Beimengung hat auf die Beschaffenheit des Präparates einen höchst nachtheiligen Einfluß, da die eine solche enthaltende ätherische Flüssigkeit dem Lichte ausgesetzt, anstatt auszubleichen, sich grün färbt, und eine bedeutende Menge Eisenoryd abscheidet, das sich an die Wände der Gefäße absetzt, wie selbst auch ein dunkelfärbiger Bodensatz sich bildet, weshalb, um diesem Uebelstande zu entgehen, es zweckmäßiger erscheint, zu diesem Behufe sich durch Auflösen des Eisenorydhydrates in Salzsäure und Abdampfen der Solution das erforderliche Eisensalz zu bereiten, das dann vom Aether aufgenommen wird, der unter den obbesagten Bedingungen von dem wässerigen Fluidum sich trennt; durch den zugesetzten Weingeist beabsichtigt man die ätherische Solution mit wässerigen Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar zu machen, ohne solchen findet der sogenannte Aether ferratus, Naphta vitrioli martialis nur selten medicinische Anwendung.

Durch den Einfluß der Sonnenstrahlen findet eine eigenthümliche chemische Umwandlung in dem ätherischen Fluidum Statt, nämlich das Licht veranlaßt eine Desoxydation des Eisenorydes in Oxydul, wodurch Sauerstoff, jedoch auch Salzsäure frei wird, die weiterhin auf einen Antheil Alkohol einwirken, in dessen Folge sich leichter Salzäther und Essigsäure bilden, die dem Präparate beigemengt bleiben, jedoch entweicht auch eine geringe Menge einer noch nicht näher untersuchten Gasart; in der entfärbten und specifisch leichter gewordenen Flüssigkeit sind demnach als wesentliche Bestandtheile: salzsaures Eisenorydul (oder Eisenchlorür), Aether und Weingeist enthalten, was um so merkwürdiger erscheint, als ersteres in Aether gar nicht, in Aetherweingeist ziemlich schwer löslich ist; jedoch scheint der Erfolg des einwirkenden Sonnenlichtes nach dessen Intensität und Dauer mehr oder weniger abweichend zu seyn, indem, wie gesagt, sich beim längeren Einflusse die Flüssigkeit auch bei Anwendung der reinsten salzsauren Eisenorydlösung trübt, einen Bodensatz gibt, der nicht selten aus öligen Tropfen besteht, die späterhin krySTALLINISCH erstarren, wodurch der Eisengehalt der Flüssigkeit in diesem Verhältnisse immer mehr vermindert, ja sogar endlich ganz abgeschieden wird, woraus sich die Nothwendigkeit ergibt,

nur so lange die Flüssigkeit dem Lichte auszusetzen, als zur Entfärbung derselben erforderlich. Sonst bemerkt man auch, daß im Verhältnisse der stattgefundenen Veränderung der Flüssigkeit eine harzige Substanz sich bildet, die nach Abdestillirung der Flüssigkeit zurückbleibt, und auf Bildung von Aldehyd hinzudeuten scheint. Man sehe das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 4. Heft, S. 5, dann Kerner in Annalen der Pharmacie, 29. Bd. S. 68, so wie John, 19. Bd. S. 314 und 321.

Die übrigen Pharmacopöen weichen in Verhältniß des salzsauren Eisenorydes zum Aether und zum Weingeist sehr ab, so wird nach der preussischen, baierischen, hanoverschen, schwedischen, hessischen und anderen auswärtigen Pharmacopöen 1 Theil der salzsauren Eisenorydsolution mit 2 Theilen Aether zusammengebracht, und diese ätherische Solution mit der doppelten Menge Weingeist vermischt; das sächsische Apothekerbuch läßt 1 Theil trockenes salzsaures Eisen mit 9 Theilen Schwefeläther digeriren, und die in kleine Gläschen vertheilte Solution durch das Licht ausbleichen; die französische und badische Pharmacopöe läßt unmittelbar Hoffmann'schen Geist auf das salzsaure Eisenoryd einwirken, und zwar jene auf 1 Unze des letztern 7 Unzen des erstern, die andere aber auf 1 Theil Salz 12 Theile besagter Flüssigkeit anwenden, was nicht unzweckmäßig erscheint, da ein mehr gleichförmig eisenhaltiges Präparat erzielt wird, was bei dem veränderlichen Wasser- und Alkoholgehalt des Aethers minder der Fall ist; nur die russische und Hamburger Pharmacopöe lassen 3 Drachmen Eisenöl in 1 Pfund Weingeist auflösen und die im Lichte gebleichte Solution als Bestuscheffsche Nerventinktur anwenden, welche sonach mehr mit der Originalvorschrift übereinkommt, welche zur Bereitung des in Rede stehenden Mittels Franzbranntwein nehmen ließ. — Dasselbe bildet im entfärbten Zustande eine wasserhelle oder nur ganz wenig gelbliche Flüssigkeit, die schwach sauer reagirt, den Geruch nach Aether und einen gleichen neßbei zusammenziehenden Geschmack besitzt, und mit vegetabilisch-gerbestoffhaltigen Substanzen zusammengebracht, mehr oder weniger dunkel gefärbt wird.

Fehlerhaft ist solches, wenn der Geschmack stark sauer, die Flüssigkeit bedeutend gefärbt ist, einen Bodensatz hat, mit Alkalien versetzt statt einen grünen, einen rothen Niederschlag gibt,

in welchem Falle das Eisen nur als Dryd vorhanden wäre, endlich wenn ein hineingestelltes blankes Eisenblech nach stattgefundener schwacher Ansäuerung sich mit einem röthlichen Häutchen von vorhanden gewesenem Kupfer überzieht.

Die Anwendung geschieht innerlich in Form von Tropfen auf Zucker, oder andern Flüssigkeiten zugesetzt.

i) Ferrum muriaticum ammoniacale.

Murias ferri ammoniacalis, Flores salis ammoniaci martiales, Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum, Hydrochloras ammoniacus cum sesquichloreto ferri, Chloretum ammonii cum sesquichloreto ferri, Sal ammoniacum martiatum, Aroph Paracelsi, Eisensalmiak, eisenhältige Salmiakblumen, salzsaures Eisenoxyd Ammoniak, Eisen-Ammoniumchlorid. Die österreichische Pharmacopöe gibt zu Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Eine Unze reines Eisen werde in einer hinreichenden Menge einer Mischung von 2 Theilen verdünnter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure aufgelöst, die Solution zur vollständigen Trockenheit abgedampft, und hierzu 1 Pfund gepulverter Salmiak genau gemengt, welche Mengung aus einem Glaskolben sublimirt, dann zu einem gleichförmigen Pulver zerrieben und in einem Glas- oder Porzellangefäße aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Bezüglich des beim Auflösen des Eisens und Abdampfen der gebildeten salzsauren Eisenoxydflüssigkeit zu beobachten Nöthigen, wird auf S. 160 und 165 verwiesen, daher hier noch anzuführen kommt, daß das Vermengen des erhaltenen Salzes mit dem gepulverten Salmiak in einer Porzellanreischale genau vorzunehmen, mit diesem Gemenge der Kolben nur auf ein Drittel seines Rauminhaltes anzufüllen ist, welcher dann in ein Sandbad so einzusetzen kommt, daß der Sand Anfangs von außen etwas höher anzuhäufen ist, als der Inhalt beträgt, ferner daß man zuerst gelindes Feuer gibt, das, wenn alles gleichförmig erhitzt worden, bis zum schwachen Glühen der Kapelle verstärkt wird, während welchem man die Mündung des Kolbens mit einem Kreidestöpsel versteht, den Sand wieder zurückschiebt und

die Operation so lange unterhält, bis beinahe alles sublimirt ist, wornach man das Feuer ausgehen läßt, dann nach Zersprengen des Kolbens den Sublimat herausnimmt, ihn unverweilt in einem Glasmörser zusammenreibt, und das so gleichförmig gewordene Pulver in wohl zu verschließende Gefäße aufbewahrt.

Erklärung. Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, bildet sich beim Auflösen des Eisens in Königswasser vorzugsweise — nämlich nebst etwas salpetersaurem — salzsaures Eisenoryd, das beim Erhitzen (nach anderweitiger Annahme alsogleich sich bildend) in Eisenchlorid übergeht, und sammt dem Salmiak sich sublimirt, jedoch nicht gleichzeitig, sondern zuerst nur Salmiak allein, welcher um so mehr Eisenchlorid enthält, je weiter die Operation fortgeht, demnach der sich ablagernde Sublimat eine ungleiche Beschaffenheit besitzt, nämlich die obersten Schichten sind fast weiß und nach abwärts immer mehr gelb und die untersten roth, weshalb das Zusammenreiben zu einem gleichförmigen Pulver nöthig; hieraus ergibt sich auch, daß der nach Vorschrift bereitete Eisen-Salmiak keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Eisenchlorid und Salmiak ist; um eine mehr constante krystallisirbare Verbindung zu erhalten, würde nachstehende Vorschrift sich bestens eignen: 2 Theile Eisenorydhydrat wird in verdünnter Salzsäure mittelst Digestion aufgelöst, so daß eine möglichst neutrale Solution sich bilde, in der man 12 Theile Salmiak auflöset, dann abdampft und zum Krystallisiren bringt, die von dem abgesetzten Salze gesonderte Flüssigkeit auf gleiche Weise concentrirt und so noch weiter verfährt, als sich noch Krystalle von gleicher Form und Beschaffenheit, nämlich von dunkelorange gelber Farbe absetzen, die man in Glasgefäßen aufbewahrt; selbe bilden undeutlich kubische Gestalten von besagter Farbe, glasartigem Glanz und eisenhaft salzigem Geschmack, sind ziemlich luftbeständig, in Wasser leicht löslich und bestehen aus: 23,25 salzsaurem Eisenoryd,
68,75 » Ammoniak,
8,0 Wasser.

Um ein minder kostspieliges, gleichförmiges Eisenpräparat darzustellen, kann man auch $3\frac{1}{2}$ Theile trockenes salzsaures Eisenoryd, nach dem S. 160 beschriebenen Verfahren dargestellt,

mit 24 Theilen gepulvertem gereinigten Salmiak durch inniges Verreiben in einem Glasmörser vereinigen und das so erhaltene gelbrothe Pulver in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren, denn da 2 Theile Eisen $3\frac{1}{2}$ Theile des obbesagten Salzes liefern und solches mit einer der Vorschrift entsprechenden Menge Salmiak zusammengebracht werden, so muß sich das Verhältniß der Zuthaten immer gleich bleiben, was auf dem vorgeschriebenen Wege zu erreichen nicht möglich, da beim Erhitzen des salzsauren Eisenorydes, wie gesagt, anfangs der gesteigerten Erhitzung nebst Wasser auch ein Antheil Salzsäure entweicht und eine diesem äquivalente Menge basische Verbindung, außerdem auch verhältnißmäßig freies Eisenoryd zurückbleibt, je nach Menge des gebildeten salpetersauren Eisenorydes.

Die übrigen Pharmacopöen weichen im Verhältnisse des Salmiaks zum Eisensalze ungemein ab, wie auch dieses Präparat auf sehr abweichende Weise darzustellen vorgeschrieben wird; so sollen nach der Dubliner und Edinburger Pharmacopöe gleiche Theile Eisenoryd und Salmiak, nach der Würtemberger Pharmacopöe aber 1 Theil Salmiak und $\frac{1}{2}$ Theil kohlen-saures Eisen einer Sublimation unterworfen werden, wobei eine theilweise Zersetzung des Salmiaks, Entwicklung von Ammoniak, Wasser und selbst von Stickstoff, dann Bildung von einfach und $1\frac{1}{2}$ fach Eisenchlorid Statt findet, welche sich mit dem übrigen Salmiak sublimiren; nach der preussischen und sächsischen Pharmacopöe werden $1\frac{1}{2}$ Theil salzsaures Eisenoryd und 8 Theile Salmiak in Wasser aufgelöst und die Solution zur Krystallisation befördert, welche mit der obangegebenen Vorschrift nahe übereinkommt; die baierische und einige andere Pharmacopöen lassen 1 Theil Eisen in Salpetersalzsäure auflösen, die Solution abdampfen, das erhaltene Salz nebst 15 Theilen Salmiak in Wasser auflösen und abermalen zur Trockenheit abdampfen, da jedoch während dem Verdünsten obiger Auflösung, wie S. 161 angegeben, eine bedeutende Menge Eisenorydhydrat sich abscheidet, das dann durch das vorgeschriebene Filtriren des salzsauren Eisens und salmiakhaltigen Fluidums auf dem Filtrum bleibt, so ist auch auf diese Weise kein gleichförmiges Präparat zu erwarten; nach der Pharm. danica und lippiac. soll Eisen in flüssige Salzsäure aufgelöst, das durch Abdampfen der Solution erhaltene Salz mit 12 Theilen

Salmiak vermengt und sublimirt werden, in welchem Falle das Präparat sowohl Eisenchlorür als Chlorid erhalten wird; eben so ungleich beschaffen wird dasselbe seyn, wenn man nach einigen andern Vorschriften die salzsaure Eisenoxydorydul-Auflösung mit 12 Theilen Salmiak versetzt und zur Trockenheit abdampft, von welcher Vorschrift die russische Pharmacopöe wieder darin abweicht, daß sie die Salzmasse einer zweimaligen Sublimation unterwerfen läßt.

Das officinelle Präparat bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, das einen salzig-stechend zusammenziehenden Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in 3 Theilen Wasser und schwachem Weingeist auflöst; Aether nimmt, obgleich nur schwer und unvollständig, bloß das Eisenchlorid auf und läßt minder eisenhaltigen Salmiak ungelöst; in der Hitze läßt es sich, obwohl ungleichförmig, verflüchtigen, und mit gerbestoffhaltigen Substanzen zusammengebracht, veranlaßt es gleichfalls eine dunkle Färbung.

Man verlangt von diesem Präparate, daß es die angegebene Farbe besitze, trocken sey, keinen safranartigen Geruch besitze, sich in Wasser vollkommen auflöse, keine freie Salzsäure enthalte, welche man erkennt, wenn man einen mit Ammoniak benetzten Glasstab darüber hält, wo weiße Dämpfe zum Vorschein kommen, endlich kupferfrei sey, was ein in die Auflösung gestellter Eisenstab S. 168 anzeigt.

Die Anwendung desselben geschieht in Pulverform, wie auch in Auflösung und mit anderen Zusätzen.

Selten mehr findet nachstehendes Präparat:

Tinctura ferri muriatici ammoniati,

Tinctura florum salis ammoniaci martialium, Aroph Paracelsi medicinische Anwendung, welches nach mehreren Pharmacopöen und Vorschriften erhalten wird, wenn man 1 Theil des vorbeschriebenen Eisensalmiaks mit 6 Theilen Weingeist von 0,850 spec. Gewicht digerirt, die Flüssigkeit dann filtrirt und aufbewahrt.

Weingeist löset, wie oben gesagt, nur im Verhältnisse des Wassergehaltes den Eisensalmiak auf, daher höchstrectificirter nur wenig; jedoch wird keineswegs salzsaures Eisenoxyd allein aufgelöst, daher die gelbgefärbte, eisenhaft-salzig schmeckende Flüssig-

keit mit Aether versetzt, stark durch sich abscheidenden Salmiak gerührt wird. Auch nur selten findet jene Verbindung medicinische Anwendung, die aus salzsaurem Eisenorydul und Salmiak besteht, als:

Sal ammoniacum martiatum oxydulatum,

Chloruretum ferri et ammoniae bezeichnet und erhalten wird, wenn man auf die S. 157 beschriebene Weise sich salzsaures Eisenorydul bereitet, dann 1 Theil des zu Pulver zerriebenen Salzes nebst 6 Theilen Salmiak in 12 Theilen kochendem destillirten Wasser auflöst, die Solution filtrirt, rasch auf zwei Drittel ihres Volumens concentrirt, dann in einem bedeckten Gefäße an einem kühlen Orte dem Krystallisiren überläßt, die erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge trennt, diese weiters noch durch schnelles Abdampfen concentrirt und auf daselbe Salz benützt, als dieses noch ungefärbt erhalten wird, das ohne allen Verzug zwischen Fließpapier sorgfältig getrocknet und in diesem Zustande in luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt wird.

Man erhält auf diese Weise ungefärbte, glasglänzende, ziemlich regelmäßig ausgebildete Rhomboeder, die geruchlos sind, einen salzig süßlich-zusammenziehenden Geschmack besitzen, an der Luft sich gelblich färben, was auch in verschlossenen Gefäßen Statt findet, wenn das Salz noch etwas feucht war, sonst sich im Wasser leicht auflöst, welche Solution mit Reagentien versetzt die Anwesenheit von Eisenorydul zu erkennen gibt. Selbes besteht aus 12,69 salzsaurem Eisenorydul,
87,31 » Ammoniak.

Daselbe kann nur mit trockenen Pulvern gemengt, und diese nur auf kurze Zeit vor der unmittelbaren Anwendung bereitet, medicinisch verwendet werden.

k) Ferrum nitricum.

Das salpetersaure Eisen wurde in neuern Zeiten als ein in Diarrhöen, weißem Fluß, Blutflüssen und ähnlichen Leiden sehr wirksames Mittel empfohlen und hierzu zwei von einander abweichende Vorschriften gegeben, nämlich:

a. Nach Kerr übergieße man in einem irdenen oder gläsernen Gefäße $1\frac{1}{2}$ Unze zerstückelten Eisendraht mit 3 Unzen

Salpetersäure, früher mit 15 Unzen destillirtem Wasser verdünnt, und lasse alles so lange stehen, bis die Wirkung der Säure auf das Eisen aufgehört hat, wornach man die Flüssigkeit von den ungelöst gebliebenen Theilen abgießt, selben 1 Drachme Salzsäure und so viel destillirtes Wasser zusetzt, daß die ganze Flüssigkeit 30 Unzen beträgt, welche man filtrirt und unter der Bezeichnung *Liquor ferri nitrici*, *Nitras ferri solutum* aufbewahrt.

Das Mangelhafte dieser Vorschrift besteht darin, daß weder die Stärke der anzuwendenden Salpeter- noch der Salzsäure angegeben worden, wornach das Präparat einen verschiedenen Eisengehalt und freie Säure enthalten kann, demnach zu wünschen wäre, eine verdünnte Säure von bestimmtem spec. Gewicht anzuwenden, welche eine immer gleiche Menge Eisen aufzunehmen vermag, das durch jene größtentheils in den Zustand des Drydes, zum Theil auch in Drydul unter partieller Zersetzung derselben umgewandelt wird, das sich dann mit der übrigen Säure verbindet und im vorhandenen Wasser nebst einem Antheil gebildeten Ammoniaks (S. 156) aufgelöst bleibt.

Diese Flüssigkeit ist für sich angesehen fast schwarz, gegen das Licht gehalten aber mehr dunkelroth, besitzt einen herben, unangenehmen metallischen Geschmack, und läßt, wenn sie nicht bedeutend sauer, wozu der spätere Zusatz von Säure bestimmt ist, nach einiger Zeit einen gelbrothen Niederschlag fallen, bevor sie sich auch trübt, weshalb sie in kleine Fläschchen vertheilt und diese wohl verstopft werden müssen.

β. Nach Kopp werden 2 Drachmen eines feinen zerbrochenen Eisendrathes in einem geräumigen steingutenen Topfe an einem luftigen Orte mit 20 Drachmen Salpetersäure von 33° Beck übergossen, nach beendeter Einwirkung die Flüssigkeit in einen Kolben oder Porzellan- Schale überleert, bis zum Sieden erhitzt, dann nach dem Erkalten 10 Gran derselben Säure und so viel destillirtes Wasser zugesetzt, daß das Ganze 15 Unzen betrage; nach dem Filtriren werde das Fluidum gut aufbewahrt.

Da eine Säure von 33° Beck ein spec. Gewicht von 1,240 besitzt, so wird beim Zusammenkommen derselben eine heftige Reaction unter häufiger Entwicklung von rothen Dämpfen (salpetriger Säure) und starker Erhitzung Statt finden, wobei jedoch viel von

jener zersezt wird; um dieses zu vermeiden, kann man unbeschadet der Beschaffenheit des Productes so viel Wasser zusehen, daß nur eine schwache Entwicklung von gelbrothen Dämpfen wahrzunehmen, während welchen das Eisen fast ausschließlich in Dryd umgewandelt wird, das sich mit der unzersezt gebliebenen Säure verbindet und im vorhandenen Wasser nebst etwas gebildetem salpetersauren Ammoniak auflöset, der weitere Zusatz von Säure hat den Zweck, daß die Flüssigkeit die Verdünnung mit Wasser vertrage, denn eine concentrirte Solution von salpetersaurem Eisenoxyd läßt beim Zusatz von Wasser ein basisches Salz fallen, eben so bis zum Sieden erhitzt, weßhalb, falls beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser eine Trübung erfolgen sollte, noch von derselben Säure zugetropft werden muß, bis solche verschwindet, ohne aber mehr von solcher zuzusehen, um jeden unnöthigen Ueberschuß zu vermeiden.

Diese Flüssigkeit ist dunkelroth, hat einen höchst zusammenschrumpfenden Geschmack, und läßt sich gehörig bereitet mit Wasser weiters verdünnen, was nöthig, weil sie sowohl in Form einer Potion, wie auch als Klystier Anwendung findet; man sehe Buchner's Repertorium 18. Bd. S. 234, dann Niecke, die neuern Arzneimittel S. 310.

1) Ferrum phosphoricum.

Zum medicinischen Gebrauche wendet man zwei Eisenphosphate an, und zwar:

a Ferrum phosphoricum oxydulatum,
Phosphas oxyduli ferri, phosphorsaures Eisenoxydul, richtiger phosphorsaures Eisenoxydul = Dryd (Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum), welches nach der Hamburger Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet wird:

Schwefelsaures Eisenoxydul werde in der sechsfachen Menge destillirtem Wasser gelöst, der filtrirten Solution so lange eine Auflösung des phosphorsauren Natrons, gleichfalls in destillirtem Wasser bewirkt, so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der gehörig ausgefüßt, getrocknet und aufbewahrt wird.

Beim Zusammenkommen beider obgenannten Salze bildet sich vermöge Austausch der Bestandtheile schwefelsaures Natron,

das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, dann phosphorsaures Eisenorydul, das als weißes Pulver gefällt wird, jedoch durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blaßblau wird, und in ein basisches Dryd-Drydulphosphat übergeht, das ein zartes lockeres luftbeständiges, in Wasser unlösliches, in Salz- und Salpetersäure mit Hilfe der Wärme aber lösliches Pulver darstellt, und in Pulverform medicinisch angewendet wird. Man sehe *Rieck's* neuere Arzneimittel, 3. Aufl. S. 319.

β. Ferrum phosphoricum oxydatum,

Phosphas ferri s. ferricus, phosphorsaures Eisenoryd. Die österreichische Pharmacopöe gibt im Anhang zur neuesten Ausgabe derselben nachstehende Vorschrift: In einem Glaskolben werde eine Mischung von 10 Unzen destillirtem Wasser 1 Unze und 5 Drachmen concentrirte Schwefelsäure, dann $3\frac{1}{2}$ Unze concentrirte Salpetersäure bis zum Aufwallen erhitzt, und in selbe nach und nach $8\frac{1}{2}$ Unze krystallisirtes, aber zu Pulver zerriebenes schwefelsaures Eisenorydul eingetragen; nach stattgefundener Auflösung werde der Flüssigkeit 5 Pfund destillirtes Wasser zugesetzt, darauf filtrirt und ihr nun so lange aufgelöstes phosphorsaures Natron zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit destillirtem Wasser vollkommen ausgewaschen, getrocknet und aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Das zur Darstellung dieses Präparates verwendete Schwefelsäurehydrat muß rein, daher nicht käusliches Vitriolöhl, sondern frei von feuerbeständigen Beimengungen, insbesondere nicht arsenithältig seyn; diese so wie auch die concentrirte Salpetersäure wird jede besonders mit 5 Unzen destillirtem Wasser verdünnt, dann erst die sauren Fluida in einem geräumigen Kolben zusammengemischt, wornach die Erhitzung im Sandbade und das Eintragen des zerriebenen künstlich bereiteten Eisenvitriols vorgenommen und in dieser Temperatur so lange unterhalten wird, bis keine Entwicklung von salpetrigen Dämpfen mehr zu bemerken, worauf erst nach geschehener Verdünnung die Solution filtrirt, in ein geräumiges Cylinderglas gebracht, und mit aufgelöstem phosphorsauren Natron — dessen freies Natron man früher mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt hat — die Fällung des Präparates vorgenommen wird, das man nach ge-

höriger Ablagerung und Abgießen des überstehenden Fluidums mehrmals mit reinem warmen Wasser übergießt, durch anhaltendes Umrühren mit dem Bodensatz in Berührung bringt, dann, wenn sich das Pulver vollkommen abgesetzt hat, wieder abgießt, endlich solches auf ein Filtrum sammelt, vollends ausfüßt und bedeckt an einem warmen Orte dem Austrocknen überläßt.

Erklärung. Da man die Absicht hat, ein phosphorsaures Eisenoryd darzustellen, so muß der Eisenvitriol zuerst in schwefelsaures Eisenoryd verwandelt werden, welches dergestalt erfolgt, daß die zu diesem Zwecke angewendete Salpetersäure Sauerstoff an das Eisenorydul abgibt, das dadurch in den Zustand des Drydes versetzt wird; da aber dieses mehr als das Drydul Schwefelsäure benöthiget, um eine neutrale Verbindung zu bilden, so muß von solcher noch eine verhältnismäßige Menge zugegeben werden, ansonst sich basisch schwefelsaures Eisenoryd als rothgelbes Pulver absondert. Das nach Entweichung der durch Desorydation entstandenen salpetrigen Säure in der Flüssigkeit vorhandene schwefelsaure Eisenoryd und das hinzugebrachte phosphorsaure Natron erleiden eine gegenseitige Zersetzung, in dessen Folge, nämlich durch Austausch der Bestandtheile, sich auflösliches schwefelsaures Natron und phosphorsaures Eisenoryd bildet, das als beinahe unlöslich sich im pulverförmigen Zustande absondert. — Statt des schwefelsauren Eisenorydes kann man auch zweckgemäß eine Auflösung des salzsauren Eisenorydes anwenden, und dieses, wie angegeben, durch phosphorsaures Natron zersetzen, wo dann Kochsalz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

100 Theile des hierzu verwendeten Eisenvitriols geben bei 74 pCt. des Produktes, das aus

1 Atom Eisenoryd	32,70	} in 100 Thl. besteht.
1 1/2 » Phosphorsäure oder	44,76	
3 » Wasser	22,54	

Daselbe bildet ein weißes lockeres Pulver, das geruch- und geschmacklos, luftbeständig, in Wasser beinahe unlöslich ist, in der Hitze Wasser verliert und dann braun erscheint, in Salpeter- und Salzsäure sich auflöst, und mit Auflösungen der Alkalien digerirt, an diese einen Theil der Phosphorsäure abgibt, wornach ein braunes, gleichfalls geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt, das zuweilen unter der Bezeichnung:

Subphosphas ferri,

medizinische Anwendung findet, und wie aus dem Gesagten hervorgeht, ein basisches Eisenphosphat ist; digerirt man dagegen das neutrale phosphorsaure Eisenoxyd mit liquider Phosphorsäure, so bildet sich ein saures phosphorsaures Eisenoxyd, das unter der Bezeichnung:

Liquor ferri phosphorici Schobelti,

gleichfalls arzneiliche Anwendung findet, zu dessen Darstellung die Hamburger Pharmacopöe nachstehende Vorschrift gibt:

Flüssige Phosphorsäure 1½ Unze werde bis ungefähr auf die Hälfte ihres Umfanges abgedampft, dann so viel von dem, durch Zusammenbringen von 6 Drachmen schwefelsauren Eisen und 1 Unze phosphorsauren Natron entstandenen Niederschlage, der nach dem vollständigen Ausfüßen nur zwischen Filtrirpapier abgetrocknet worden, eingetragen, als die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, aufnehmen kann, wozu ungefähr eine halbe Unze erforderlich seyn wird, das Gewicht des so bereiteten Schobeltschen Liquors betrage 10 Drachmen, welcher ein bräunlichgelbes, klares Fluidum darstellt, das einen unangenehm salzig-sauern Geschmack, ein spec. Gewicht von 1,330 besitzt und in der Drachme 30 Gran trockenes saures phosphorsaures Eisenoxyd enthalten soll.

Derselbe wird gegen Caries der Zähne empfohlen und als Zusatz zu Mundwassern verordnet.

m) Ferrum sulfuricum.

Sulfas ferri purus, Sulfas oxyduli ferri, Ferrum oxydulatum sulfuricum, Vitriolum martis purum artefactum, Vitriolum viride purum, Ferrum vitriolatum crystallisatum, Sulfus ferricus cum Aqua, Sal martis purum s. factitium, schwefelsaures Eisenoxydal, reiner grüner Vitriol, krystallisirter Eisenvitriol, reines Eisensulfat.

Wie im ersten Bande des Commentars S. 139 gesagt, macht der Eisenvitriol zwar einen Handelsartikel aus, der aber zum medicinischen Gebrauche nicht geeignet ist, und da die Reinigung

desselben zu umständlich, so wird derselbe zweckgemäß im Wege der Kunst dargestellt, wozu die österreichische Pharmacopöe nachstehende Vorschrift gibt:

Reine Eisenfeile 2 Unzen werden in verdünnter Schwefelsäure 1 $\frac{1}{2}$ Pfund aufgelöst und nach dem Aufhören des Aufbrausens bei gelinder Wärme in Digestion gestellt, darauf die Solution filtrirt, durch Abdampfen und Erkalten zum Krystallisiren gebracht, welche Krystalle getrocknet und aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Die Auflösung des Eisens wird dergestalt vorgenommen, daß man die verdünnte Schwefelsäure in einen Kolben bringt, und um die zu heftige Gasentwicklung zu vermeiden, die Eisenfeile (auch kleine Schuhnägel) nach und nach in kleinen Quantitäten einträgt, bis ein Theil derselben ungelöst zurückbleibt; ist dieser Zeitpunkt herangekommen, so setzt man den Kolben in ein Sandbad und erhitzt den Inhalt allmählig bis zum Sieden, worin man solchen etwa eine halbe Stunde unterhält, dabei aber darauf sieht, daß immer ein Antheil Eisen ungelöst vorhanden sey, denn meist findet beim Erhitzen eine neuerliche Gasentwicklung Statt, während welcher das in geringer Menge vorhandene Eisen vollkommen aufgelöst wird; nach stattgefundener Erhitzung der Eisensolution durch die angegebene Zeit schreitet man zur Filtration, die man zweckgemäß derart vornimmt, daß man ein Filtrum von weißem Druckpapier in einen Porzellantrichter, der auf ein zuvor erwärmtes Steingutgefäß ruht, ausgebreitet, und dieses mit ungefähr 6 Drachmen verdünnter Schwefelsäure (bei Anwendung von der obangegebenen Menge derselben zur Auflösung) beneht, mit dem durchgegangenen Fluidum das Gefäß ausschwenkt, dann in angemessener Menge den Kolbeninhalt aufgießt, und wenn Alles durchgegangen, das Gefäß bedeckt, an einen kühlen Ort bringt, wo sich meist schon nach dem Erkalten der Lauge eine Quantität des Salzes abgesetzt haben wird, von dem man die überstehende Flüssigkeit abgießt, in den Kolben zurückbringt, und darin die Concentration weiter mit Zusatz von etwas Eisenfeile bei einer bis zum Siedepunkte gesteigerten Temperatur so weit vornimmt, bis solche beim Umschütteln zu schäumen beginnt, dann ganz so wie oben angegeben und so weiters verfährt, — nur daß man jetzt je nach der Menge der abgeschiedenen Kry-

stalle 2 bis 4 Drachmen verdünnte Schwefelsäure nimmt — als sich noch schön ausgebildete Krystalle von entsprechender Beschaffenheit bilden *), die man auf einen Glastrichter sammelt, und nach abgelaufener anhängender Mutterlauge zwischen Fließpapier eingeschlagen, an einem mäßig warmen Orte dem schnellen Abtrocknen überläßt, endlich in Glasgefäßen mit weiter Mündung und diese gut vermachet aufbewahrt.

Aetiologie. Eisen kann sich mit der Schwefelsäure nicht eher verbinden, als bis es Sauerstoff aufgenommen hat, den es dem vorhandenen Wasser entzieht, demnach eine partielle Zersetzung des letzteren erfolgt, dessen Sauerstoff solches in den Zustand des Dryduls versetzt, das Hydrogen aber entweicht, welches, falls das Eisen nicht vollkommen rein war, ein eigenthümliches, aus Carbon, Wasserstoff und Sauerstoff bestehendes Del enthält, das solchem einen unangenehmen eigenthümlichen Geruch mittheilt, während etwas gekohltes Eisen und selbst eine geringe Menge Kieselsäure in Form eines schwarzen Pulvers ungelöst bleibt; da das entweichende Hydrogen entzündlich und mit atmosphärischer Luft gemengt, Knallgas bildet, so darf man während der Auflösung des Eisens nicht mit einem brennenden Lichte in die Nähe des Kolbens kommen; die nachfolgende Behandlung hat zum Zwecke, das gebildete Drydsalz zu zersetzen, und dafür die Drydulverbindung zu bilden, was bei der Siedhize vollständig bewirkt wird, wobei zugleich die Lauge in soweit concentrirt wird, daß sie meist schon während dem Erkalten Krystalle absetzt; bezüglich des Benehens des Filtrums *re.*, überhaupt des Zusatzes von wenig verdünnter Schwefelsäure zur Salzlauge, so gründet sich solche auf eine Beobachtung von *Wonsdorff*, daß nämlich dieselbe in vollkommen neutralen Zustande leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wodurch sich wieder eine verhältnißmäßige Menge Dryd-

*) Will man das bei Darstellung des Hydrothiongases aus Eisensulfurid und verdünnter Schwefelsäure sich bildende schwefelsaure Eisenorydul benutzen, so muß die erhaltene Flüssigkeit in einen Kolben gebracht, nöthigenfalls Eisenfeile zugesetzt, bis zum Sieden erhitzt, und in dieser Temperatur eine halbe Stunde oder überhaupt so lange erhalten werden, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken, dann noch heiß filtriren, und wie oben gesagt weiter verfahren.

salz bildet, was im säuerlichen Zustande minder leicht erfolgt; dampft man jedoch die angesäuerte Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise ab, so bilden sich zuletzt keine regelmäßige Krystalle, sondern nur eine Salzkruste, weshalb es nöthig, wie oben beschrieben, zu verfahren, besonders um weiterhin ordentliche Gestalten zu erhalten, auch etwas Wasser zuzusetzen, was zur Bildung derselben erforderlich.

Man kann auch derart verfahren, daß man Eisenfeile in einem Kolben zc. mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte destillirten Wassers übergießt und reines Schwefelsäurehydrat in abgetheilten Portionen nach und nach, wenn nämlich keine Einwirkung mehr erfolgt, eintropft, bis noch ein kleiner Antheil jener ungelöst vorhanden ist, die Solution in einem eisernen Kessel bis zum Krystallisationspunkte (bis eine Probe auf einen kalten Körper getropft krystallinische Nadeln zeigt) abdampfen, dann in eine Steingutschale überleeren, worin sich $\frac{1}{50}$ der verwendeten Säure bereits mit dem fünffachen Gewicht Wasser verdünntes Vitriolöl befindet, und dem Erkalten überlassen, die Mutterlauge mit Zusatz von Eisenfeile concentriren und solche abermals verhältnißmäßig angesäuert, wieder dem Krystallisiren überlassen und so weiter verfahren; die erhaltenen Krystalle zerdrücken, mit Weingeist übergießen, auf ein Filtrum bringen, und wenn nichts mehr abtropft, das Salz zwischen Fließpapier abtrocknen und alsogleich aufbewahren; oder nach *Berthelot* die bis zum Krystallisationspunkte abgedampfte Salzlauge noch heiß in ein Steingutgefäß filtriren, worin sich eine angemessene Menge mit Schwefelsäure versetzter Weingeist befindet, wodurch der Eisenvitriol als bläulich krystallinisches Pulver gefällt wird, während das demselben beigemischt gewesene Drydsalz aufgelöst bleibt; gießt man nach dem vollständigen Erkalten die Flüssigkeit ab, so erhält man ohne weiteres Concentriren der Mutterlauge zc. alsogleich sämtliches Salz, das dann nur auf ein Filtrum gesammelt und, wie angegeben, zwischen Fließpapier getrocknet werden darf, wie selbst die Aufbewahrung des Salzes mit einem Antheil des angesäuerten Weingeistes geschehen kann, um dessen Veränderung durch Einfluß der Luft zc. zu verhindern. 100 Theile Eisen erfordern 180 Theile Schwefelsäurehydrat, um nach stattgefundenener Bildung von Drydul und Aufnahme von Wasser bei 500 Theile Eisenvitriol zu liefern, der aus:

1 Atom Schwefelsäure	29,09	} in 100 Thl. besteht.
1 » Eisenorydul oder	25,43	
7 » Wasser	45,48	

Der Eisenvitriol bildet sehr blaß bläulich-grünliche, krystallisirte, glasglänzende, durchsichtige rhombische Prismen, die geruchlos sind, aber einen metallisch zusammenziehenden Geschmack besigen, an warmer Luft verwittern, nämlich anfangs mit einem weißen, späterhin gelbrothen Pulver beschlagen und endlich ganz zerfallen; sie lösen sich in 2 Theilen kalten und $\frac{3}{4}$ Theilen heißem Wasser, nicht aber in Alkohol und Aether auf; die wässerige, gleichfalls sehr blaß grünlich gefärbte Solution, wenn sie keine freie Säure enthält, trübt sich nach kurzer Zeit, nimmt dadurch eine gelbliche Farbe an und setzt weiterhin einen rothen pulverigen Niederschlag ab, der ein basisches Drydsulfat ist, wornach die Flüssigkeit eine dunklere grüne Farbe, eine stark saure Reaction besitzt und nun schwefelsaures Eisenorydul-Dryd enthält, welches weiterhin durch Einfluß der Luft nicht mehr verändert wird. — Einer höhern Temperatur ausgesetzt schmilzt der Eisenvitriol, verliert dann sein Krystallwasser größtentheils, und trocknet zu einem weißen Pulver aus, das stärker unter Luftzutritt erhitzt, roth wird, dann gleichfalls basisch schwefelsaures Eisenoryd ist, das bei noch stärkerer Erhitzung Schwefelsäure abgibt, worauf sich die Darstellung des Nordhäuser Vitriolöles gründet.

Als fehlerhaft erscheint dieses Präparat, wenn dessen Farbe nicht wie angegeben, sondern mehr dunkelgrün ist, wo es Eisenorydsulfat, und zwar um so mehr enthält, je intensiver die Farbe ist, ferner die Auflösung mit einem Stückchen Kreide geschüttelt, diese gelb färbt, was gleichfalls die Anwesenheit von Dryd anzeigt, weiters mit kohlensaurem Natron versetzt, kein ganz weißer, sondern mehr schmutzig grünlicher Niederschlag erfolgt; weiters wenn in die mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzte Solution ein blankes Eisenstück eingestellt, sich mit einer rothen Kupferhaut überzieht. — Einen Zinkgehalt erkennt man daran, daß die mit flüssigem Ammoniak in Ueberschuß versetzte, dann eine Zeit lang erhitzte und filtrirte Solution nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure mit blausaurem Eisenkali versetzt, ein weißer Niederschlag erfolgt; ist solcher röthlich, so war auch Kupfer vorhanden. Noch eine Beimengung kommt in Betracht,

und zwar Arsenik, der im käuflichen oder mit arsenhaltiger Schwefelsäure bereiteten Eisenvitriol enthalten seyn kann, was man entdeckt, indem man die verdünnte Auflösung des Salzes mit sogenanntem Beguinsgeiste bis zur Abscheidung alles Eisens versetzt, die Flüssigkeit vom gebildeten Niederschlage abfiltrirt, dann Salzsäure im geringen Ueberschusse zutropft, wo arsenikhaltiger Schwefel gefällt wird, der vor dem Löthrohre behandelt, nebst schwefeligem auch einen knoblauchartig riechenden Dampf entwickelt.

Nach einigen Pharmacopöen ist auch der durch Schmelzen größtentheils entwässerte Eisenvitriol unter der Bezeichnung:

Sulfas ferri exsiccatus s. calcinatus,

Ferrum sulfuricum exsiccatum, Vitriolum martis siccatum, getrockneter oder calcinirter Eisenvitriol officinell, der erhalten wird, wenn man eine beliebige Menge des krystallisirten Salzes in einem Porzellan- oder Steingutgefäße schmilzt und dann noch unter beständigem Umrühren so lange erhitzt, bis er zu einer weißen Masse ausgetrocknet ist, die man in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Hierbei ist jede starke Erhitzung zu vermeiden, weil sonst leicht ein Theil des Salzes in Drydsulfat übergeht, und solches dann eine gelbe Farbe annimmt, wie auch zu einem festen Klumpen sich vermengt, in welcher noch Salztheile mit Krystallwasser verbunden, eingeschlossen sich befinden. — Ohne Mühe erhält man daher auch das wasserfreie Salz, wenn man den krystallisirten Eisenvitriol auf ein Papier ausgebreitet, an einem warmen Orte, im Trockenkasten zc. bringt, und das weiße Pulver von dem unverändert gebliebenen Salze durch Absieben trennt, jenes dann aufbewahrt.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, verliert der Eisenvitriol durch diese Behandlung den größten Theil seines Krystallwassers, wodurch es in Pulverform mit Zucker zc. sich zweckgemäßer, als mit solchem medicinisch anwenden läßt.

Solutio ferri sulfurici.

Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls in 8 Theilen destillirtem Wasser wird hauptsächlich als Reagens

benützt, und wird zu diesem Zwecke kurz vor der Anwendung bereitet, denn sie läßt sich nur im angesäuerten Zustande längere Zeit unverändert vorrätzig halten.

Außer den vorbeschriebenen Eisenpräparaten sind noch nachstehende Verbindungen theils unmittelbar, theils mittelbar medicinisch wichtig:

n) Ferrum aceticum,

und zwar:

α. Acetas oxyduli ferri liquidus,

Liquor ferri acetici oxydulati; die essigsaure Eisenoxydulflüssigkeit wird erhalten, wenn man eine beliebige Menge frisch bereitetes noch feuchtes kohlen-saures Eisenoxydul mit concentrirter Essigsäure in der Wärme in Berührung setzt, bis keine Auflösung mehr erfolgt, dann die Solution filtrirt, welche entweder in diesem Zustande oder mit Vorsicht abgedampft und 1 Theil des erhaltenen Salzes in 8 Theilen Weingeist aufgelöst, als:

Tinctura acetatis ferri,

Tinctura martis adstringens, medicinisch angewendet wird.

Da das kohlen-saure Eisenoxydul, wie früherhin umständlich besprochen, nie ganz frei von Eisenoxydhydrat dargestellt werden kann, so ist es nothwendig, demselben eine verhältnißmäßige Menge Eisenpulver zuzusetzen und das Gemenge häufig mit der Essigsäure umzuschütteln, damit sich möglichst essigsaures Eisenoxydul bilde, das sonst noch zweckmäßig dargestellt werden kann, wenn man Eisensulfurid (Schwefeleisen, siehe unter v der Eisenpräparate) mit concentrirter Essigsäure mäßig erwärmt, wo unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vorzugsweise obbesagtes Eisenoxydulacetat gebildet wird, das eine blaßgrüne, sonst aber mehr dunkelgrüne Auflösung darstellt, welche erstere durch längern Einfluß der Luft ebenfalls theilweise höher oxydirt und dann auch etwas basisches Salz absetzt; sonst liefert solche kleine prismatische, an der Luft veränderliche, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle.

β. *Acetas ferri oxydati liquidus.*

Liquor ferri acetici, essigsaure Eisenorydflüssigkeit; selbe wird erhalten, wenn man frisch gefälltes, gehörig ausgesüßtes und von dem größten Theile anhängender Feuchtigkeit — durch Auflegen des Filtrums auf einen Ziegel — befreites Eisenorydhydrat in concentrirter Essigsäure unter häufigem Umschütteln und gelindem Erwärmen, bis diese nichts mehr aufnimmt, auflöset, und die so bewirkte gesättigte Solution aufbewahrt.

Selbe ist rothbraun, riecht nach Essigsäure, wie sie auch stark sauer reagirt (da solche nicht vollständig mit Eisenorydhydrat gesättiget werden kann), einen stark zusammenziehenden Geschmack besitzt, durch starkes Erwärmen Essigsäure verliert, so daß dann nur ein braunrothes Magma zurückbleibt, das bei der Verdünnung mit Wasser ganz in Essigsäure und Eisenoryd zerfällt.

Diese essigsaure Eisenorydsolution wird hauptsächlich mit beigemengtem Eisenorydhydrat als ein um so sicheres Gegenmittel bei stattgefundenener Arsenikvergiftung angewendet, wo nämlich das Eisenorydhydrat allein, wegen einer großen Menge vorhandenen sauren Magensaftes, oder weil die arsenige oder Arsenikssäure an eine Basis oder überhaupt sonst an eine Substanz gebunden — über welche man in dergleichen Fällen nicht im Reinen ist — nicht die entsprechende Wirkung äußern kann, besonders, als solche vermöge ihrer Liquidität besser einzuwirken vermag, als das Eisenorydhydrat, welches von schleimigen und dergleichen Substanzen leicht eingehüllt, nicht immer bis zu dem Orte schnell genug gelangen kann, wo das Arsenik corrosiv einwirkt, zu welchem Zwecke vermöge der preussischen Ministerial-Verfügung vom 29. Juli 1839 das aus 4 Theilen salzsaurer Eisenorydauslösung (S. 163) durch kohlen-saures Natron gefällte Eisenorydhydrat mit 8 Theilen Essigsäure in Berührung zu setzen, dann so viel Wasser hinzu zu bringen ist, daß das Gewicht der Mischung 16 Theile betrage.

Das essigsaure Eisenoryd macht den wesentlichen Bestandtheil der:

Tinctura ferri acetici aetherea,

Tinctura martis Klaprothii, Liquor acetatis ferri aethereus, Spiritus acético-aethereus martiatus, Aether aceticus mar-

tialis, Klaproth's eisenhältige Essigäthertinktur, essigsaure Eisenätherflüssigkeit aus.

Selbe wird nach der preussischen und baierischen Pharmacopöe erhalten, wenn man frisch gefälltes Eisenorydhydrat wie oben angegeben in concentrirter Essigsäure auflöset, bis diese nichts mehr aufnimmt, dann zu 9 Unzen dieser Solution

Essigäther 1 Unze,

höchstrectificirten Weingeist 2 Unzen hinzusetzt und dann aufbewahrt.

Damit eine gesättigte essigsaure Eisensolution erhalten werde, ist es nöthig, das wohlausgewaschene Eisenorydhydrat mit der doppelten Menge (dem Gewichte nach) Essigsäure wenigstens 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln an einem warmen Orte in Berührung zu belassen, so daß immer noch ein Antheil des ersteren ungelöst bleibt, die rothbraune Flüssigkeit dann abzufiltriren und die beiden übrigen Ingredienzien hinzuzumischen, wo dann in jeder Unze dieser Flüssigkeit ungefähr 36 Gran essigsaures Eisenoryd = 25 Gran Dryd enthalten ist, welche Quantität jedoch veränderlich seyn kann, je nach dem Grade, bis zu welchem das in seinem Wassergehalte selbst veränderliche Eisenorydhydrat getrocknet worden; nach der preussischen Pharmacopöe ist solches so weit vorzunehmen, bis selbes zwischen Löschpapier gedrückt, dieses nicht mehr feucht macht; ist aber der Niederschlag feuchter, so ist mehr Wasser vorhanden, und ist er mehr trocken, so ist die Auflösung concentrirter, in welchem Falle, um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, nöthig, auf das spec. Gewicht desselben Rücksicht zu nehmen, welches 1,025 betragen sollte, zu welchem Ende man sich eine verhältnißmäßige Probe anfertigen, und dann die essigsaure Eisenauflösung entweder etwas zu concentriren oder nach Umständen auch mit etwas destillirtem Wasser verdünnen kann. — Sonst kommt es noch auf die Reinheit und Beschaffenheit des Eisenorydhydrates an; denn enthält es, wie S. 142 angegeben, einen Theil des Fällungsmittels, oder ist solches, wenigstens theilweise, eine basische (Eisenchlor-) Verbindung, so wird es schon minder leicht aufgelöst und dann bildet sich beim Hinzukommen der Essigsäure in der Wärme eine dickliche Flüssigkeit, die, wenn sie filtrirt wird, eine Art gelatinöse Masse auf dem Filtrum hinterläßt, die nur auf Zusatz einer größern Menge Wasser sich

vermindert. — Hat man essigsaure Eisenorydauslösung vorräthig, so läßt sich das in Rede stehende Präparat kurz vor dem Gebrauche in jeder beliebigen Menge darstellen und braucht daher nicht auf längere Zeit im Voraus angefertigt zu werden.

Daselbe bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die den Geruch nach Essigäther, und einen gleichen, nebstbei säuerlich eisenhaften Geschmack besitzt, der Luft ausgesetzt, nebst dem ätherisch-alkoholischen Bestandtheil auch Essigsäure verliert, weshalb sie wohl vermacht aufzubewahren ist; sonst läßt sie sich mit Wasser und Weingeist vermischen; durch Alkalien erfolgt Abscheidung des Eisenorydhydrates, daher, falls solches mit Ammoniak geschah, die von selbst abgesonderte Flüssigkeit dann abgedampft, keine fremdartigen Stoffe hinterlassen darf.

Die essigsaure Eisenäthertinktur wird theils für sich, theils mit anderen Zusätzen als ein in vielen Fällen, namentlich gegen Chlorose oder Bleichsucht sehr wirksames Mittel in Tropfenform, immer aber nur im flüssigen Zustande angewendet.

Ein hieher gehöriges obsoletes Mittel ist die:

Tinctura martis aperitiva Zwoelferi,

welche erhalten wird, wenn man 3 Theile trockenes essigsaures Kali und 2 Theile krySTALLIRTEN Eisenvitriol in einem Glasmörser zusammenreibt, bis ein gleichförmiges Magma hieraus geworden, das man in einen Kolben bringt, mit 24 Theilen Weingeist von 0,840 pCt. übergießt, und nach achttägiger Digestion die Flüssigkeit abfiltrirt. — Wie leicht zu entnehmen, bildet sich, oben besagte Salze zusammengebracht, durch Austausch der Bestandtheile essigsaures Eisenorydul und schwefelsaures Kali, welches letzteres aber in Weingeist unlöslich zurückbleibt, jenes aber nebst einem Theil unverändert gebliebenem essigsauren Kali aber von solchem aufgenommen wird, welche alkoholische essigsaure Eisenorydulflüssigkeit jedoch leicht durch Einfluß der Atmosphäre verändert, indem das Eisen höher oxydirt, zum Theil abgeschieden, während die anfangs grünliche Farbe jener immer mehr dunkler wird.

o) Ferrum arsenicum.

Arsenias ferri, Ferrum arsenicum oxydulatum, arseniksaures Eisenorydul, arsenisaures Eisen.

Dieses in neuern Zeiten als Arzneimittel eingeführte Präparat wird nach Glafer und dem Nachtrage der Hamburger Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet:

Eine beliebige Menge arseniger Säure werde mit Zusatz von Weingeist zu einem sehr feinen Pulver abgerieben, dann mit einem gleichen Gewichte gepulverten Salpeter genau vermengt, dieses Gemenge in einem geräumigen hessischen Ziegel, der nur zur Hälfte damit angefüllt werden darf, eingedrückt, welchen man mit einem andern, auf solchen genau passenden Ziegel umgekehrt, d. h. dessen Boden — in welchem sich eine Oeffnung befindet — nach aufwärts gerichtet bedeckt und mittelst Lehm von außen befestiget; so hergerichtet, bringt man die Vorrichtung in einen Windofen (den man auf einen ganz freien Orte aufstellt) und umgibt den untern Ziegel mit glühenden Kohlen, mittelst welchen man solchen allmählig bis zum Rothglühen erhitzt und diese Temperatur so lange unterhält, bis die Masse ruhig schmilzt, wornach man das Feuer ausgehen läßt, den untern Ziegel noch vor dem Erkalten in eine Porzellanschale bringt, eine ziemliche Quantität heißes destillirtes Wasser aufgießt und damit so lange kocht, bis die Salzmasse aufgelöst worden, die so erhaltene Solution wird nun filtrirt und zu einer mittlerweisen bereiteten klaren verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul unter fleißigem Umrühren in kleinen Portionen zugegossen, als noch ein Niederschlag erfolgt, der nach abgesondertem obenanstehenden Fluidum gehörig ausgewaschen, auf ein Filtrum gesammelt, im Schatten getrocknet und in wohl verschlossenen Gefäßen im Gistschranke aufbewahrt wird.

Erklärung. Arsenige Säure mit Salpeter erhitzt, wird auf Kosten der Säure des letzteren unter Stickstoffoxydgas-Entwicklung höher oxydirt und in Arsensäure verwandelt, welche sich mit dem Kali des angewendeten Salzes zu (zweifach) arseniksaurem Kali verbindet, das demnach in der bewirkten Auflösung der nach dem Glühen im Ziegel befindlichen Salzmasse enthalten; da aber mit dem entwickelten Gase auch Arsenikdämpfe entweichen, so darf die obbeschriebene Operation nicht im Laboratorium, sondern, um der Gefahr zu entgehen, an einen ganz freien Orte vorgenommen werden. Wird nun arsensaures Kali mit aufgelöstem Eisenvitriol zusammengebracht, so erfolgt ein Austausch der Bestand-

theile, nämlich es bildet sich schwefelsaures Kali, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, dann arsensaures Eisenorydul (zum Theile auch Eisenorydarseniat), das als unlöslich zu Boden fällt; da das gebildete arsensaure Kali keine neutrale Verbindung ist, so enthält die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit noch Arsensäure, weshalb solche zu beseitigen.

Das so dargestellte Präparat bildet ein blaßgrünlisches Pulver, das geruchlos, in Wasser fast unlöslich ist, von Salzsäure aber mit goldgelber Farbe aufgenommen wird und auf glühende Kohlen gestreut, knoblauchartig riechende Arsenikdämpfe entwickelt.

Das beschriebene Präparat wird hauptsächlich als äußerliches Mittel gegen Krebsgeschwüre mit großer Vorsicht mit Fett vermenget, in Salbenform für sich oder mit 4 Theilen phosphorsaurem Eisenoryd angewendet, und zwar mittelst eines Pinsels auf die betreffenden Stellen aufgestrichen.

p) Ferrum bromatum.

Brometum ferri, Ferrum hydrobromicum oxydatum, Eisenbromid, hydrobromsaures Eisenoryd.

Dieses nur wenig gebrauchte Eisenpräparat wird nach Magen die und andern Vorschriften erhalten, wenn man in ein geräumiges, mit einem genau passenden Glasstöpsel versehenes Fläschchen 1 Theil reine Eisenfeile und 4 Theile Wasser bringt, dann nach und nach 1 Theil Brom hinzusetzt, jedesmal aber das Fläschchen genau schließt; dann durch anhaltendes Umschütteln die Ingredienzien in Berührung bringt, so daß zuletzt eine grünliche Flüssigkeit erhalten wird, die man von dem unverändert gebliebenen Eisen mittelst Filtriren trennt, letzteres auswäscht, die Fluida schnell in einer Porzellanschale abdampft und die zurückbleibende Salzmasse in luftdicht zu verschließende, zuvor warm gemachte Gefäße aufbewahrt.

Nach der jetzt am meisten gangbaren Theorie verbinden sich Eisen und Brom unmittelbar, während nach andern Ansichten zuvor eine Wasserzersetzung Statt findet, so daß auf dessen Kosten das Eisen in Orydul, das Brom aber in Hydrobromsäure umgewandelt wird, wornach die über dem unverändert gebliebenen Eisen befindliche Flüssigkeit hydrobromsaures Eisenorydul enthält, welches

sich aber trotz aller angewandten Vorsicht, nicht unverändert abdampfen läßt; denn man bemerkt, daß im Verhältnisse der weiter fortschreitenden Concentration das Fluidum sich immer mehr dunkelgrün, endlich roth färbt, während sich oberhalb derselben und den Seitenwänden des Gefäßes auch Eisenorydhydrat abscheidet, demnach die zur Trockenheit gebrachte Salzmasse aus Eisenbromid (oder hydrobromsaurem Eisenoryd) nebst einem Antheil Wasser und beigemengten Eisenorydhydrat besteht, in welchem Zustande solche eine ziegelrothe Farbe hat, einen stark zusammenziehenden Geschmack besitzt, an der Luft äußerst leicht Feuchtigkeit anzieht, wie auch ganz zerfließt, in Wasser sich unter Rücklassung von mehr oder weniger Eisenoryd, eben so in Weingeist auflöst; weshalb, um dieses Präparat rein von dieser Beimengung zu erhalten, es nöthig ist, die Salzmasse in ganz wenig (warmen) destillirtem Wasser aufzulösen, und die durch dichte Leinwand gefeichte Flüssigkeit neuerlich schnell, am besten in einer kleinen Porzellanschale, über der Weingeistlampe zur Trockenheit abzdampfen.

Dieses auf den Organismus sehr heftig wirkende Präparat wird in kleinen Dosen zu 1 bis 2 Gran in Wasser oder Weingeist aufgelöst, zuweilen in Pillenform gegen Stropheln, Amenorrhoe zc. medicinisch angewendet, in welcher letzterer Form es sich aber der hygroskopischen Eigenschaft wenig eignet.

7) Ferrum citricum.

Citras ferri, citronensaures Eisen. Dieses von Béal in den Arzneischatz eingeführte Präparat wird erhalten, wenn man frisch gefälltes kohlensaures Eisenorydul, nachdem es gehörig ausgefüßt und von der Flüssigkeit so weit möglich getrennt, mit geklärtem Citronensaft übergießt und damit längere Zeit digerirt, so aber, daß zulezt noch ein Theil Eisensalz ungelöst vorhanden, von dem man die Flüssigkeit durch Abfiltriren trennt, und im Wasserbade bis zur Trockenheit abdampft, dann in wohl zu vermachenden Gefäßen aufbewahrt. Man erhält so eine schmutzig graugrüne Masse, die aus citronensaurem Eisenoryduloryd und den schleimigen Theilen des Citronensaftes besteht, einen säuerlich styptischen Geschmack besitzt und sich in Wasser unter Ablagerung von grauen Flocken, eben so in mäßig starkem Wein-

geist auflöset und als ein leicht assimilirbares Eisenpräparat, besonders mit einer gleichen Menge Zucker versetzt, und daraus Trochisken oder Täfelchen geformt, angerühmt wird.

Ein reines citronensaures Eisenoxydul wird erhalten, wenn man Eisenfeile mit einer nicht sehr concentrirten Auflösung krystallisirter Citronensäure längere Zeit bei einer Temperatur von $+50^{\circ}$ R. digerirt, bis nämlich keine Einwirkung auf das Eisen unter Hydrogengasentwicklung, das hierbei auf Kosten des Wassers oxydulirt wird, mehr Statt findet, wornach man die vom Eisen (dieses hinreichend ausgefüßt) abgetrennte Solution bei gelinder Wärme abdampft, wo wenig gefärbte, ziemlich schwer lösliche, schuppige Krystalle erhalten werden.

Eine dreifache, gleichfalls neuerlich von *Mowbray* empfohlene Eisenverbindung ist das

Ferrum citricum ammoniatum,

Citras ferri et ammoniae, Citronensaures Eisenoxydul-Ammoniak, welches erhalten wird, wenn man die auf oben beschriebene Weise erhaltene citronensaure Eisenoxydulauslösung mit überschüssigem liquiden Ammoniak versetzt, wo zuerst Eisenoxydul gefällt wird, das sich aber bei weiterer Berührung mit der obenanstehenden Flüssigkeit, indem sich diese immer mehr roth färbt, größtentheils auflöset. Um den Rückstand auch aufzulösen, muß man dann noch eine Quantität Citronensäuresolution zutropfen; dieselbe dann vorsichtig bei mäßiger Wärme abgedampft, liefert das verlangte Präparat, das aber, wie es scheint, keine unveränderte Citronensäure mehr enthält; denn während dem Verdünsten entwickelt sich ein besonderer, nach Essigsäure riechender Dampf, während sich Eisenoxydhydrat abscheidet, daher, wenn man lange damit zögert, auch alles Eisen als Oxydhydrat abgeschieden wird; übrigens erhält man, gehörig verfahren, eine dunkelrothe süßlich zusammenziehende, in Wasser unter Absetzung von mehr oder weniger bräunlichen Flocken lösliche Salzmasse, die stärker erhitzt, gänzlich zersezt wird, so daß solche dann gar keine Citronensäure enthält, indem sie Essigsäuredampf entwickelt.

r) Ferrum cyanogenatum.

Ferrum hydrocyanicum, Ferrum borussicum s. prussicum, Cyanuretum ferroso-ferricum, Ferrum hydrocyanicum oxydato-oxydulatum, Syderocyanas ferri, Cyanuretum ferricum cyanato ferri, Ferro-hydrocyanas oxydi ferri, Ferrum zooticum, Coeruleum herolinense s. parisiense purum, Blausstoffeisen, Eisencyanid=Cyanür, blausaures Eisenoxyduloxyd, eisenblausaures Eisenoxyd, reines Berliner- oder Pariserblau.

Diese von mehreren neueren Pharmacopöen aufgenommene und arzneilich verwendete chemische Verbindung wird nach der Pharm. hamburgensis nachstehender Weise bereitet:

Blausaures Eisenoxydalkali eine beliebige Menge werde in dem sechsfachen Gewichte destillirtem Wasser aufgelöst und diese Solution einer mit destillirtem Wasser verdünnten salzsauern Eisenoxydflüssigkeit (S. 159) so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der, nachdem er sich gehörig abgesetzt und von dem obenanstehenden Fluidum getrennt worden, gehörig ausgefüßt, darauf getrocknet und aufbewahrt wird. Die übrigen Vorschriften weichen hauptsächlich darin ab, daß sie erst auf die S. 175 beschriebene Weise schwefelsaures Eisenoxyd bereiten, und dieses dann, wie angegeben, durch blausaures Eisenoxydalkali zersetzen u. s. w. behandeln lassen.

Die Bildung dieses Präparates beruht auf dem Akte des wechselseitigen Austausch der Bestandtheile in der Art, daß die Säure des angewandten Eisenoxydsalzes an das Kali des hinzugesetzten sogenannten Blutlaugensalzes übergeht, während die als Pariserblau bekannte Verbindung gefällt wird; nur über die Art der Bildung desselben sind die Ansichten der Chemiker, somit auch über deren chemischen Constitution getheilt, nämlich nach Einigen ist das Blutlaugensalz ferrocyanwasserstoffsaures (eisenblausaures) Kali, das beim Zusammenkommen mit dem salz- oder schwefelsauren Eisenoxyd in salzsaures Kali (Kaliumchlorid) oder Kalisulfat, dann ferrocyanwasserstoffsaures (eisenblausaures) Eisenoxyd übergeht, welchem zu Folge das Pariserblau aus:

3 Atomen Ferrocyanwasserstoffsäure,
2 » Eisenoryd *) besteht; oder das Blutlaugensalz ist zusammengesetzt aus

- 1 Atom Eisencyanür,
- 2 » Kaliumcyanid,
- 3 » Wasser; beim Zusammenkommen mit

einem Eisenorydsalze vereinigen sich dann 3 Verhältnisse Eisencyanür und 2 Mischungsverhältnisse — aus der Wechselwirkung zwischen dem Eisenorydsalze und dem Kaliumcyanid hervorgegangenes — (Eisencyanid**) nebst 9 Atomen Wasser, wornach dessen Zusammensetzung sich darstellt aus

- 3 Atomen Eisencyanür,
- 2 » Eisencyanid,
- 9 » Wasser, wornach der Unterschied nur

darin besteht, daß nach letzterer Ansicht das Wasser als solches einen Bestandtheil der Verbindung ausmacht, während nach der früher angegebenen chemischen Constitution der Wasserstoff an das Cyan, der Sauerstoff aber an das Eisen gedacht werden muß, denn die Ferrocyanwasserstoffsäure kann man sich zusammengesetzt denken, aus:

- 3 Atomen Cyan,
- 1 » Eisen,
- 2 » Wasserstoff,
- 1 » Wasser, oder aus
- 3 » Blausäure,
- 1 » Eisenorydul, welche beide die so-

genannte Eisenblausäure constituiren. Man vergleiche Poggelt in den Annalen der Chemie 42. Bd. S. 103. — Nimmt man an, das Pariserblau enthalte 1 Atom Eisencyanür, so ist solches mit $1\frac{1}{3}$ Atom Eisencyanid (1 Atom aus 1 Thlt. Eisen und $1\frac{1}{2}$ M. G. Cyan bestehend) und 3 Atomen Wasser verbunden; jedoch ist zu bemerken, daß sich Pariserblau in zwei anderen atomischen Wasserverhältnissen verbinden kann, wie schon daraus zu entnehmen, daß der gebildete Niederschlag sich mehr oder weniger langsam absetzt und dann eine beziehungsweise mehr pulverige oder fast gelatinöse Masse bildet, die nur schwer aus-

*) 1 Atom Eisenoryd = 2 Atome Eisen + 3 Drygen.

***) 2 Atome Eisen, + 3 Atome Cyan.

zulaugen ist und viel langsamer als im andern Falle trocknet, insbesondere ist jenes Pariserblau verschieden, welches sich bildet, wenn man eine Eisenorydorydulsolution mit Blutlaugensalz versetzt, wo ein hellblauer, durch Einfluß der Luft dunkler werdender Niederschlag entsteht, der nebst einem veränderten Mischungsverhältnisse auch Kaliumcyanid enthält; um daher ein entsprechend beschaffenes Präparat zu erhalten, ist es nöthig, daß

a) das Eisensalz kein Drydul enthalte, sondern das Eisen vollkommen oxydirt sey, was man erkennt, wenn man eine Probe desselben mit Kalkhydrat schüttelt, bis solche entfärbt, wodurch das Dryd vollkommen abgeschieden wird, so daß dann reines flüssiges Ammoniak zugesetzt, keinen weißen Niederschlag mehr hervorbringt.

b) Das Blutlaugensalz muß rein, insbesondere kein freies Alkali enthalten, da sonst auch Eisenorydhydrat gefällt werden würde, demnach solches im gereinigten Zustande (siehe unter dem betreffenden Artikel unter den Kalisalzen) genommen werden muß;

c) müssen beide Auflösungen stark verdünnt; insbesondere die des Eisensalzes seyn;

d) muß die Blutlaugensolution unter fleißigem Umrühren, aber keineswegs im Ueberschusse, aber auch nicht in verhältnißmäßig unzureichender Menge zugesetzt werden, so daß ein bedeutender Antheil des Eisensalzes unzersezt bleibt; in beiden Fällen wird die Beschaffenheit des Niederschlages dadurch modificirt, insbesondere nimmt solcher leicht das mehr hinzugesetzte Blutlaugensalz auf, und laugt man solchen dann aus, so färbt sich das Waschwasser schön blau, weil die unter diesen Umständen gebildete Doppelverbindung sich in Wasser auflöst, was nicht allein Verlust an Produkt, sondern auch eine lange dauernde Proceedur zur Folge hat; am besten ist es daher, eine kleine Quantität des Eisensalzes unzersezt zu lassen, dann wenn sich der Niederschlag abgesetzt, und man die obanstehende Flüssigkeit möglichst absondert hat, selben anfangs mit salpetersäurehaltigem, dann reinem warmen Wasser auszuwaschen, sodann auf ein Filtrum zu sammeln und bei mäßiger Wärme zu trocknen.

Da das im Handel vorkommende Pariserblau nicht immer die gehörige Beschaffenheit hat, insbesondere aus einem unreinen Eisensalze dargestellt, nicht vollkommen ausgefüßt worden seyn

Präparatentunde.

kann u. d. g., so ist solches nie zum medicinischen Gebrauche zu verwenden; vorzüglich ist die blässere, als Berlinerblau bezeichnete Waare thonerdehaltig, demnach von um so minderere Qualität.

Das reine Ferrocyaneisen hat eine dunkelsammetblaue, oberflächlich kupferrothe Farbe, und bildet eine feste, aber leicht zerbrechliche und zerreibliche Masse, die geruch- und geschmacklos, an trockener Luft unveränderlich, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich ist; von Vitriolöl wird es zu einer kleisterartigen Masse aufgelöst, durch concentrirte Salpetersäure Chlor, Schwefelwasserstoff, Alkalien und Quecksilberoxyd aber entmischt, wie es auch unter Luftzutritt erhitzt verbrennbar ist, wornach Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Daselbe darf keine mattblaue Farbe, erdiges Ansehen haben, dem Wasser oder verdünnten Säuren Theile abgeben, und nach dem Verglimmen etwas anderes als Eisenoxyd hinterlassen.

Daselbe wird in Pulverform mit Zucker und andern Zusätzen innerlich, wie auch als Salbe äußerlich in mehreren Krankheiten angewendet. — Man sehe *Riecke*, »die neuern Arzneimittel S. 249.«

s) Ferrum jodatum.

Joduretum ferri, Ferrum hydrojodicum, Hydrojodas ferri, Ferri jodidum; Eisenjodür, Jodeisen, hydrojodsaures Eisenoxydul, jodwasserstoffsäures Eisenoxydul.

Obgleich sich Jod und Eisen unmittelbar unter starker Erhitzung vereinigen, so wählt man doch gewöhnlich hierzu als Vermittler einer mehr constanten Verbindung das Wasser, wodurch die Vereinigung zwar langsamer, aber ohne Verlust von Jod Statt findet, und jene Zusammensetzung erhalten wird, die dem einfachen atomischen Verhältnisse entspricht; aber so leicht es gelingt solche darzustellen, so schwer ist es, dieselbe von unveränderter Beschaffenheit zu erhalten, denn es treten dieselben Umstände ein, welche auf das Eisenchlorür (S. 157) und Bromür (S. 189) verändernd einwirken, was zur Angabe zahlreicher Vorschriften sowohl bezüglich des Verhältnisses der zu nehmenden Ingredienzien, als auch des zu befolgenden Verfahrens Veran-

lassung gab: die mehr oder weniger praktisch entsprechend sind, die sämmtlich hier anzuführen ohne Zweck wäre, weßhalb nur bemerkt wird, daß viele dieser Bereitungsarten darin fehlerhaft sind, daß sie ein zu großes Verhältniß Eisen gegen Jod, nämlich meist 2 oder 1 Theil des erstern gegen letzteres nehmen lassen, was ein langwieriges Auslaugen des überschüssig angewendeten Eisenpulvers, dann ein nicht minder nachtheiliges lange dauern- des Abdampfen der verdünnten Laugen zur Folge hat.

Ganz ohne Zweck ist die Vorschrift von *L a n d e r e r*, Weingeist hierbei anzuwenden; denn ist solcher sehr alkoholreich, so erfolgt die Einwirkung des Eisens auf das Jod nur sehr langsam, daher um solche zu beschleunigen, man sich genöthiget sieht, Wasser hinzu zu setzen; erprobtermaßen gelangt man nachstehender Weise am besten zum erwünschten Ziele:

In einen Kolben bringe man 1 Theil reine feine Eisenfeile, 12 Theile destillirtes Wasser und 3 Theile Jod, die man durch Umschütteln gehörig vermengt und die gegenseitige Einwirkung durch gelinde Erwärmung des Kolbens, indem man solchen in heißes Wasser stellt oder sonst geeigneter Weise erwärmt, während welchem man den Kolben öfters umschwenkt, begünstiget; ist durch diese Behandlung die anfangs braune Flüssigkeit beinahe ungefärbt geworden, so wird solche durch weißes Papier filtrirt und das auf dem in einem Glasstrichter befindlichen und während der Operation mit einer Glasplatte bedeckt gehaltenen Filtrum abgesonderte Eisenpulver mit warmen destillirten Wasser ausgelaut; die Fluida in eine verhältnißmäßig kleine tubulirte Retorte gebracht, deren Tubulus mit einem Korkstöpsel verschlossen wird, an dessen unterem Ende ein abwärts spiralförmig gewundener und bis nahe am Boden der Retorte reichender Eisendraht sich befestiget befindet, wornach man über der Weingeistlampe oder aus dem Sandbade nach angelegter Vorlage die Destillation behufs der Entfernung des Wassers rasch vornimmt, und so lange fortsetzt, bis solches größtentheils übergegangen und der Retorteninhalt ziemlich große Blasen aufwirft, in welchem Zeitpunkte man solchen in ein zuvor stark erwärmtes cylindrisches Glasgefäß überleert, und darin bei gemäßigtem Feuer noch weiters abdampft, bis alles b e i g e m e n g t e Wasser unter Aufschäumen verdampft ist, wornach man das Gefäß etwas überkühlen läßt, damit der

Inhalt erstarre, worauf man solches mit einem genau passenden Stöpsel verschlossen und mit einer Blase verbunden, an einem trockenen Orte aufbewahrt. — Man kann zwar die Destillation bis zur vollständigen Entwässerung in der Retorte vornehmen, doch ist es dann nicht möglich, die fest gewordene Salzmasse ohne jene zu opfern, ganz und unverändert heraus zu bekommen, da solche schon während diesem wieder aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; unternimmt man nach den meisten Angaben besagte Operation in einer Porzellanschale, wenn auch ziemlich rasch, so kann man doch nicht verhindern, daß sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Eisenoryd bildet, welches sich als eine Art Rahm absondert, der aber nicht leicht zu entfernen, besonders als sich ohnehin wieder neue Mengen von selbem bilden, welches selbst während der Destillation, aber nur im verhältnißmäßig geringen Grade, Statt findet, wornach die Darstellung eines reinen Eisenjodürs mit eben solchen Schwierigkeiten verbunden ist, als die des kohlen-sauren Eisenoryduls. — Im Nachtrage zur Hamburger Pharmacopöe wird vorgeschrieben die filtrirte Solution des Eisenjodürs in einer eisernen Schale, anfangs bei stärkerer, dann aber verminderter Hitze über freiem Feuer, bis sich ein graues Häutchen zeigt und eine Probe beim Erkalten erstarrt, abjudampfen, dann die Masse in mit Mandelöl ausgestrichenen eisernen Lapisformen einzugießen und die erhaltenen Strängelchen alsogleich in gut zu verschließende kleine Gläschen aufzubewahren.

In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit des Eisenjodürs während dem Abdampfen — was nie so weit fortgesetzt werden kann, um alles Wasser abzuschneiden, da nun im Verhältnisse der fortschreitenden Erhitzung Jod entweicht und zuletzt nur Eisenoryd im Rückstande bleibt, welche Veränderung selbst im Verlaufe der längern Aufbewahrung desselben Statt findet, nur mit dem Unterschiede, daß man in dem Standgefäße dann ein Gemenge von Jod und Eisenoryd vorfindet, wie solches schon an dem äußeren Ansehen, das durchaus schwarz von den eingemengten Jodkrystallen erscheint, welche von Weingeist und Aether leicht aufgenommen werden, während die Solution um so weniger Eisen enthält, je weiter besagte Zerlegung vorgeschritten — vorzüglich aber, da das in Rede stehende Präparat ohnehin nicht zweckmäßig in Pulver- oder Pillenform, sondern am entsprechendsten im

flüssigen Zustande medicinisch angewendet werden kann: so erscheint es am angemessensten, nur die frisch bereitete, kurz vor dem Gebrauche dargestellte wässerige Auflösung desselben zu benützen, welche

Solutio s. Liquor ferri hydrojodici,

erhalten wird, wenn man 3 Theile Jod, 1 Theil Eisenpulver, dann 6 Theile destillirtes Wasser in einem Fläschchen schüttelt, und durch Eintauchen in warmes Wasser die gegenseitige Reaction begünstiget, wo, wenn die Flüssigkeit eine nur blasgrünliche Farbe besitzt, sie von dem ungelöst gebliebenen Eisen schnell durch ein kleines Filtrum absondert, letzteres mit so viel, in kleinen Portionen aufgegoßnenem Wasser auslaugt, bis das Gewicht des Fluidums genau 12 Theile betrage, welches sich einige Zeit lang wohl vor dem Zutritte der Luft geschützt, aufbewahren läßt; 1 Unze desselben enthält ungefähr $2\frac{1}{2}$ Drachme Eisenjodür, und wird nach Bedarf noch mit destillirtem Wasser verdünnt; jedoch selbem gerbestoffhaltige Tinkturen, Extraktösungen, alkalische Salze, Säuren, stärkmehlhaltige Substanzen u. dgl. zuzusetzen, erscheint ganz unpassend, da die chemische Beschaffenheit der Jodeisensolution dadurch wesentlich verändert wird; am besten eignet sich, besonders zur längeren Conservirung des Eisenjodürs, Zucker, zu welchem Ende sowohl ein Eisenjodürsyrup in Vorschlag gebracht, besonders aber ein trockener Eisenjodürzucker als officinelles Präparat Eingang gefunden hat. Ersterer,

Syrupus jodureti ferri,

wird nach *Weiseler* (Archiv der Pharm. 29. Bd. S. 349) dargestellt, wenn man 1 Drachme reine Eisenfeile, 3 Drachmen Jod und 6 Drachmen destillirtes Wasser so lange zusammenschüttelt, bis eine ganz schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit erhalten wird, die man alsogleich auf ein Filtrum bringt, und das auf letzterem zurückgebliebene Eisen mit in kleinen Portionen aufgegoßnenem destillirten Wasser so lange auslaugt, daß 12 Drachmen Fluidum erhalten werden, dem man 18 Drachmen fein raffinirten, fein gepulverten Zucker *) zusetzt, und durch Schütteln und ganz

*) Nach einer andern Vorschrift (siehe Neues des Pharm. 6. Heft,

gelindes Erwärmen dessen Auflösung zu bewirken sucht, welcher so erhaltene Syrup in jeder Drachme 6 Gran Jod oder 7,28 Eisenjodür enthält, anfangs trübe ist, sich aber späterhin ganz klärt und farbenlos wird; nur wenn bei dessen Bereitung ein bedeutender Grad Wärme angewendet worden, so bräunt er sich wegen frei gewordenem Jod, oder nach anderen Ansichten wegen Bildung von Eisenjodid, welches sich unter andern auch dadurch zu erkennen gibt, daß zugetropfte Gallustinktur eine blaue statt rein weiße Trübung hervorbringt; indessen läßt sich selbst der ohne Anwendung aller Wärme bereitete Eisenjodürsyrup nicht über 14 Tage unverändert erhalten, da er sich nach dieser Zeit jedenfalls gelblich zu färben beginnt und dann zugesetztes Amylum bläut.

Außer Zucker läßt sich auch arabisches Gummi zu gleichem Zwecke benutzen, daher wenn man der, obige 12 Drachmen betragenden Eisenjodürsolution 1 Unze arabisches Gummi in 10 Drachmen destillirten Wasser aufgelöst zusetzt, so erhält man ein syrupartiges schwach grünlich gefärbtes Fluidum: *Mucilago jodureti ferri*, das gleichfalls in jeder Drachme 6 Gran Jod enthält, sich mehrere Wochen lang unverändert erhält, und sich zur weitem medicinischen Anwendung, vorzüglich in Pillenform eignet, wenn man entweder 1 Drachme desselben oder des Syrupus mit 1 Drachme Milchzuckerpulver versetzt, im Wasserbade bis zur Pillenkonsistenz abdampft, und hieraus 60 Pillen formirt, deren jede $\frac{1}{10}$ Gran Jod enthält; oder man vermengt 1 Drachme der einen oder anderen Zubereitung mit 2 Drachmen Eibischwurzelpulver, und verfertiget aus der erhaltenen plastischen Masse je nach Bedarf 60 bis 90 Pillen, deren Jodgehalt sich aus dem Obgesagten ergibt, die aber zur besseren Erhaltung in Gläsern wohl verstopft aufbewahrt werden müssen. — 1 Drachme des obigen mit 15 Drachmen einfachen Syrup vermischt, gibt den verdünnten Eisenjodürsyrup (*Syr. jodureti ferri dilutum*).

Vermischt man 1 Drachme des obgedachten Eisenjodürsyrups mit $\frac{1}{2}$ Drachme Milchzucker, dickt Alles im Wasserbade

S. 97) kommt auf 1 Theil Jod, $\frac{1}{2}$ Theil Eisenfeile, 6 Theile Wasser und 2 Theile Zucker, womit die Flüssigkeit zur Syrupskonsistenz gekocht wird, der schwarzgrün ist, und in der Unze 100 Gran Jod enthalten soll.

ein, und setzt dann noch so viel Zucker hinzu, daß das Gewicht der ganzen Masse 2 Drachmen beträgt, und trocknet diese vollends aus, so läßt sich solche auch in Pulverform in gut verstopften Glasgefäßen durch einige Monate lange aufbewahren, welche natürlich eben so viel Jod als 1 Drachme Syrup enthält.

Von anderen Jodeisensyrupen wird in der zweiten Abtheilung unter der betreffenden Rubrik die Rede seyn.

Joduretum ferri saccharatum,

Ferrum jodatum saccharatum, Eisenjodür-Zucker; Zucker-Eisenjodür. — Um dieses Präparat zu erhalten, wird aus 3 Theilen Jod, 1 Theil reiner feiner Eisenfeile und 6 Theilen Wasser, wie S. 195 näher angegeben, eine Auflösung des Eisenjodürs bereitet, die abfiltrirt, und das auf dem Filtrum bleibende Eisenpulver gehörig ausgelaugt wird; die so erhaltene Flüssigkeit dampfe man, wie S. 195 angegeben, bis zur Entfernung des größten Antheiles Wasser ab, bringe sie dann in eine erwärmte Reibschale, worin sich bereits 15 Theile gepulverter weißer Zucker befindet, womit jene genau vereiniget, und in einem Trockenofen oder sonst warmen Orte unter fleißigem Umrühren so lange behandelt wird, bis die Masse so weit trocken geworden, daß sie ein Pulver darstellt, das gehörig zerrieben ohne weitem Verzug in erwärmte Glasgefäße gethan, diese wohl vermachet, an einem trockenen Orte aufbewahrt wird. — Setzt man den Zucker zu, ehe der größte Theil des Wassers abgeschieden, so gelingt es schwer, das Präparat pulverig zu erhalten, obgleich es zu einer festen Masse ausgetrocknet werden kann, die aber während dem Reiben durch Anziehen von Feuchtigkeit wieder so weit weich wird, daß sie am Pistille sich anhängt, weshalb man das Verreiben immer nur im erwärmten Zustande vornehmen muß; leichter gelingt es, wenn man statt Rohr-, Milchzucker nimmt, wo man dann das:

Joduretum ferri cum Saccharo lactis,

erhält, da der Milchzucker an und für sich fester und weniger löslich ist.

Erklärung. Jod, Eisen und Wasser zusammengebracht, hat die Bildung des in letzterem löslichen Eisenjodürs, oder mit

mehr Wahrscheinlichkeit nach erfolgter partieller Wasserzersetzung dessen Sauerstoff an das Eisen, das Hydrogen an das Jod übergeht, das Entstehen von hydrojodsaurem Eisenorydul zu Folge, das aber ungemein in dem Verhältnisse zersetzbar, als durch die Erhizung die Menge des Wassers vermindert und zu gleicher Zeit Luftzutritt Statt findet, denn wie gesagt, scheidet sich im Verlaufe der Abdampfung trotz aller Vorsicht mehr oder weniger Eisenoryd ab, und die Flüssigkeit enthält dann jodhaltiges hydrojodsaures Eisenorydul (Jod-Eisenjodür, S. 196), und zwar um so mehr, je dunkler sie sich färbt, demnach wenn man sie auch mit aller Sorgfalt so weit abdampft, daß sie zu einer festen mehr oder weniger krystallinischen Masse erstarrt, keineswegs reines Eisenjodür, sondern mit Jod und Eisenoryd im Verhältnisse der bei dessen Vereitung obgewalteten Umstände gemengt ist, wie schon an dem äußern Ansehen, dem fast immer bemerkbaren Geruch nach Jod und der weit dunklern Färbung der Solution wahrnehmbar, wobei gleichzeitig das beigemengte Eisenoryd abgeschieden wird, demnach sich keine allgemein gültige Angabe bezüglich der chemischen Constitution dieses Präparates aufstellen läßt, obwohl bekannt, daß aus der hinlänglich concentrirten, aber nicht zu weit abgedampften Flüssigkeit sich Krystalle absetzen, die bei 20 pCt. — möglichst entwässert, wobei die Verbindung eine amorphe Masse bildet, aber nur 4 pCt. — Wasser enthalten, zwischen welchen beiden Extremen vielfache Mittelverhältnisse sich bilden können; ganz wasserfrei läßt sich solche auf dem angegebenen Wege nicht darstellen, denn wird die Erhizung über den bestimmten Punkt hinaus vorgenommen, so entweicht immer mehr Jod und Hydrojodsäure, so daß zuletzt nur Eisenoryd zurückbleibt, in welches Gemenge beider Stoffe sich das Präparat, wie bereits gesagt, bei längerem Aufbewahren durch die Reaction des Wassers umwandelt, weshalb die anderweitig mitgetheilten Vorschriften den Zweck haben, dasselbe möglich in den Zustand des hydrojodsauren Eisenoryduls (Eisenjodürs) zu erhalten.

Anbelangend das Verhältniß der anzuwendenden Ingredienzien, so weichen die zahlreichen Vorschriften zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates sehr von einander ab, so daß manche gleiche Theile, andere 2, 3 bis 4 Theile Eisen gegen 1 Theil Jod, ja selbst 2 Theile des letzteren und 1 Theil des ersteren zu nehmen

angeben; berücksichtige man die stöchiometrische Zusammensetzung des Eisenjodürs, so brauchen 100 Theile Jod etwas über 22 Theile Eisen zur besagten Verbindung; die Ursache, warum ein Ueberschuß des letzteren angewendet wird, ist die, daß die Verbindung um so rascher erfolgt, je mehr Eisen vorhanden, und je mehr letzteres zertheilt, daher im gepulverten Zustande angewendet worden, wie solche auch durch Erwärmung und fleißiges Umschütteln sehr begünstiget wird, was jedenfalls vorzunehmen, besonders wenn man auf 3 bis 4 Theile Jod 1 Theil Eisen genommen hat, denn nimmt man mehr von letzterem, so hat man, wie aus dem Obangegebenen zu entnehmen, mit dem Auslaugen — was am zweckmäßigsten mit erwärmtem destillirten Wasser vorzunehmen — des auf den Filtrum gebliebenen Antheiles lange zu thun, und man bekommt eine Quantität verdünnter Lauge, die nicht allein die Operation in die Länge zieht, und um so mehr zur Veränderung der in der Flüssigkeit enthaltenen Verbindung Veranlassung gibt, welcher man am sichersten noch durch Erhitzung aus einer Retorte mit dem eingesenkten Eisendrath, senft aber durch rasches Verdampfen in einer mehr tiefen als flachen Porzellanschale, allenfalls auch ein Stückchen gebogenen Eisendrath eingestellt, theils der raschern Dampfbildung wegen, theils weil sich um so minder Eisenoryd bilden kann, vorbeugt; übrigens muß jede starke und anhaltende Erhitzung zu Ende der Operation vermieden werden, um nicht eine Verflüchtigung des Jods, somit Zersetzung der Verbindung zu bewirken, weßhalb sich die Operation am sichersten über einer Weigeistlampe vornehmen läßt, besonders als ohnehin keine großen Quantitäten derselben im Vorrath anzufertigen sind; übrigens darf man, wenn die Entwässerung zu Ende, das Präparat nicht lange in Berührung der atmosphärischen Luft belassen, sondern wie gesagt, alsobald in wohl zu verschließende Gefäße bringen, was auch von dem zuckerhaltigen Eisenjodür ic. gilt.

Eigenschaften. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Eisenjodür bildet eine schwarzgraue, im Bruche krystallinische und glänzende Masse, die trocken geruchlos ist, feucht aber einen schwachen Jodgeruch, dann einen unangenehm salzig slyptischen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und weiterhin auch ganz zerfließt; in Wasser löset sich solche mit

grüner Farbe klar auf, und hinterläßt im Verhältnisse der stattgefundenen Veränderung Eisenoryd, welches letztere sich auch aus der Solution abscheidet, während an den Wänden der Gefäße Jod sich ablagert; in der Hitze entweicht, wie gleichfalls schon gesagt, Jod, Hydrojodsäure, und es bleibt anfangs eine basische eisenorydhältige Verbindung, späterhin auch nur reines Eisenoryd zurück.

Die durch Behandlung von Jod, Eisenfeile und Wasser bewirkte Solution des hydrojodsauren Eisenoryduls ist entsprechend bereitet fast ungefärbt, nämlich nur wenig grünlich, geruchlos, von dem angegebenen styptischen Geschmacke, und gibt mit kohlensauren Alkalien versetzt, einen weißen lockeren Niederschlag von kohlensaurem Eisenorydul (S. 145); durch Chlor, Mineral- und selbst mehrere vegetabilische Säuren, besonders Gerb-, Gallus-, Melonsäure, daher auch durch Dekokte, Tinkturen, Extrakte u. d. die solche enthalten, nicht minder durch mehrere Metallsalze und organische Substanzen, erleidet sie eine Zersetzung.

Das aufgelöste hydrojodsaure Eisenorydul (Eisenjodür) ist vermögend noch Jod aufzunehmen, welche Verbindung es auch ist, die sich bildet, wenn jene, besonders unter anhaltendem Einfluß der Atmosphäre abgedampft wird, in welchem Verhältnisse die Flüssigkeit sich auch dunkler färbt, und woraus das trockene Präparat wenigstens theilweise besteht, jedoch als eine höhere Eisenjodverbindung kann sie süglich nicht angesehen werden, da dieser größere Gehalt an Jod nur ganz lose gebunden ist, obgleich *Kerner* (Annalen der Pharm. 30. Bd.) ein 1 $\frac{1}{2}$ fach und doppelt Eisenjodid unterscheidet, denn solche bilden sich vielmehr, wenn man flüssige Hydrojodsäure mit feuchtem Eisenorydhydrat digerirt; ist jedoch letzteres im Uebermaße vorhanden, so bildet sich auch eine basische Verbindung, die selbst in der Solution des zur Trockenheit abgedampften hydrojodsauren Eisenoryduls enthalten seyn kann, wenn solche längere Zeit mit dem anfangs abgeschiedenen Eisenorydhydrat in Berührung bleibt. — Die jodhaltige hydrojodsaure Eisenorydul- (jodhaltige Eisenjodür-) Solution wird übrigens auch als Arzneimittel benützt, wozu, nämlich zur Darstellung des

Liquor ferri jodati s. sesquijodati,

im Nachtrage der Hamburger Pharmacopöe nachstehende Vorschrift gegeben wird:

Jod $\frac{1}{2}$ Unze,
Eisenpulver $1\frac{1}{2}$ Drachme,

destillirtes Wasser 2 Unzen werden so lange geschüttelt, bis eine blaßgrünliche Flüssigkeit erhalten, die filtrirt, noch 2 Drachmen Jod und so viel destillirtes Wasser hinzu gesetzt wird, daß das Gewicht des Fluidums 10 Unzen betrage, die eine rothbraune Farbe, einen schwachen Jodgeruch, styptischen Geschmack, ein spec. Gewicht von 1,070 besitzt und in jeder Drachme 4,5 Gran Jod, 0,64 Gran Eisen oder 4,15 Eisenssesquijodür enthält

Das zuckerhaltige Eisenjodür bildet ein grünlichgraues Pulver, das geruchlos ist, an der Luft gleichfalls Feuchtigkeit anzieht, ohne aber eine Zersetzung zu erleiden, sich in Wasser vollkommen auflöst und im Uebrigen dessen Bestandtheile angemessen verhält.

Die Beschaffenheit der übrigen beschriebenen Jodeisenpräparate ergibt sich aus dem gelegentlich Gesagten.

Anwendung. Das hydrojodsaure Eisenorydul (oder Eisenjodür) in den mehrfach angegebenen Formen wird vielseitig, in scrophulösen, Lungen-, syphilitischen, rheumatischen und anderen chronischen Krankheiten, sowohl innerlich wie auch äußerlich als Lotion, Injektion, zu Klystieren, Bädern u. dgl. gebraucht, zu welchem Zwecke auch besondere Magistralformeln angegeben worden, und zwar:

Aqua jodureti ferri.

Jodeisen 4 Drachmen,
destillirtes Wasser 2 Pfund zu Klystieren,
Waschungen und Injektionen, dann dem Badewasser zugesetzt,
wo auf eine große Wanne 2 Unzen des Salzes gerechnet wird.

Tinctura jodureti ferri.

Jodeisen 2 Drachmen,
Franzbranntwein,
destillirtes Wasser \overline{aa} 2 Unzen.

Vinum jodureti ferri.

Jodeisen 4 Drachmen,
Bordeaux-Wein 1 Pfund.

Unguentum jodureti ferri.

Jodeisen 1½ Drachme,

Fett 1 Unze.

Einige andere pharm. jodeisenhaltige Präparate sind in der zweiten Abtheilung betreffenden Ortes zu finden.

t) Ferrum lacticum.

Lactas ferri, Ferrum lacticum oxydulatum, milchsaures Eisenoxydul, Eisenlactat.

Im Anhang der ungarischen Arzneitaxe befindet sich nachstehende Vorschrift zur Darstellung obgedachten Präparates:

gepulverter Milchzucker 3 Unzen werde in Kuhmilch 2 Pfund aufgelöst, die Flüssigkeit in einem (nicht metallischen) irdenen unbedeckten Gefäße durch mehrere Tage (an einem warmen (+ 20° R.) Orte) stehen gelassen, darauf die gebildete Säure durch zu Pulver zerriebenes doppelt kohlensaures Natron neutralisirt (wobei sich der geronnene Käsestoff wieder gleichzeitig auflöst), neuerlich einige Tage stehen gelassen, und wie früher behandelt, welche Operation man so lange fortsetzt, bis aller Milchzucker gesäuert ist. Nun wird die Flüssigkeit in einem zinnernen oder porzellanenen Gefäße (zur Abscheidung der käsigen Theile) aufgekocht, filtrirt und im Wasserbade zur Syrupscosistenz abgedampft; die so erhaltene dickliche Substanz wird mit soviel Weingeist von 0,850 spec. Gewicht übergossen, bis auf neuerlichen Zusatz desselben keine Trübung mehr erfolgt, das Fluidum zum Sedimentiren ruhig stehen gelassen und vom Bodensatz abfiltrirt.

Dieser alkoholischen Flüssigkeit wird weiters eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Weingeist von 0,850 spec. Gewicht mit Vorsicht, um jeden Ueberschuß zu vermeiden, zugetropft, als noch ein Niederschlag von gebildetem schwefelsauren Natron entsteht, vom welchem sie abfiltrirt und neuerlich unter fortwährendem Umrühren bis zur Syrupscosistenz abgedampft wird.

Die so erhaltene Milchsäure werde mit destillirtem Wasser verdünnt, im Sandbade mit reiner feiner Eisenfeile digerirt, bis solche gesättiget, welche Auflösung des gebildeten milchsauren

Eisenoxydul nach dem Filtriren (in einer eisernen oder porzellanenen Schale, in letzterer ein Stück blankes Eisen befindlich) bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, das nach dem Erkalten abgeschiedene Salz auf ein Filtrum gesammelt, mit Weingeist gewaschen, dann zwischen Fließpapier getrocknet, endlich zu Pulver zerrieben in wohl zu verschließende Gefäße aufbewahrt.

Mit Hinweisung auf den Artikel »Milchsäure« unter der Rubrik Säuren« wird hier nur bemerkt, daß die durch Einwirkung des Käsestoffes auf den Milchzucker gebildete und von den übrigen Bestandtheilen der Milch getrennte Säure mit Eisenfeile in Berührung gebracht, letztere unter Entwicklung von Wasserstoffgas in den Zustand des Oxydul versetzt wird, und sich so milchsaures Eisenoxydul bildet, das durch die angegebene Behandlung gereinigt und zum medicinischen Gebrauche anwendbar gemacht wird.

Mit geringern Kosten und weniger umständlich läßt sich dasselbe jedoch nach Wöhler und Roder auch nachstehender Weise bereiten:

Zu 2 Pfund sauer gewordener Milch setzt man 1 Unze gepulverten Milchzucker und eben so viel Eisenfeile, läßt Alles an einem warmen Orte längere Zeit stehen, bis der Milchzucker aufgelöst ist, wornach man noch einmal die oben angegebene Quantität desselben hinzusetzt; meist hat sich auf diese Weise unter schwacher Wasserstoffgasentwicklung so viel milchsaures Eisenoxydul gebildet, daß sich solches als weißliches Krystallpulver abzulagern beginnt, wo man dann Alles bis zum Sieden erhitzt und siedend heiß in ein dann zu verschließendes (Porzellan-) Gefäß filtrirt; nach Verlauf mehrerer Tage hat sich das milchsaure Eisenoxydul als eine krystallinische Salzkruste abgelagert, die zerbrochen mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier schnell getrocknet, endlich zerrieben, wie angegeben aufbewahrt wird. — In der von der Salzkruste abgegossenen Flüssigkeit ist zwar noch ein Theil des besagten Salzes aufgelöst, allein es lohnt die Mühe nicht, solches daraus zu gewinnen, besonders da man nur ein unreines Edukt erhält; zwar ist auch jene kein ganz reines Salz, aber zum medicinischen Gebrauche vollkommen geeignet, das man übrigens durch Auflösen in wenig siedendem Wasser und Umkrystallisiren reinigen kann.

Nach Dr. Buchner (Repert. für Pharm. 21. Bd. S. 84 u. f. w.) wird die verdünnte Milchsäure in einem Kolben mit reiner feiner Eisenfeile digerirt, und wenn die Einwirkung auf letztere schon zu schwach geworden, alles bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit dann filtrirt, bei gelinder Wärme concentrirt, bis sie an der Oberfläche gelblich zu werden beginnt, wornach man Weingeist zumischt und das weitere Abdampfen in einer Retorte vornimmt, um sowohl das Präparat vor dem Einflusse der Luft zu schützen, die Entfernung des Wassers durch den Weingeist zu beschleunigen, wie auch letzteren wieder zu gewinnen. Der nach Entfernung der Flüssigkeit bleibende Rückstand wird vollends zur Trockenheit gebracht und dann in Glasgefäßen aufbewahrt.

Man kann zwar dieses Präparat auch durch Doppelzerlegung eines alkalischen, mittelst eines Eisenorydulsalzes darstellen, doch erfordert solches besondere Aufmerksamkeit, um es von entsprechender Reinheit zu erhalten. Man sehe Buchners Repert. 26. Bd. S. 307.

Falls sich nur milchsaures Eisenorydul bildete, so bekommt man farbenlose Krystallnadeln, außerdem, wenn nämlich auch Eisenorydlactat entstanden, so sind diese mehr oder weniger grünlich gelb gefärbt; sonst ist dieses Salz geruchlos, schmeckt stark eisenhaft styptisch, ist in etwa 30 Theilen Wasser wie auch in Weingeist löslich, bei längerer Berührung mit der Luft geht das Orydul nach und nach in Oryd über und erleidet durch mehrere Stoffe eine Zersetzung.

Das milchsaure Eisenorydul hat sich als ein in vielen Fällen entsprechendes Arzneimittel, das vor anderen Eisenpräparaten den Vorzug verdient, erwiesen, weshalb auch dasselbe in mehrfacher Form wirklich angewendet wird, wie in der zweiten Abtheilung angegeben.

u) Ferrum malicum.

Das äpfelsaure Eisen wird hauptsächlich nur in Form des Extractes:

Extractum malatis ferri,

Extractum martis cum succo pomorum, Extractum ferri pomatum, Extractum pomorum ferratum; äpfelsaures Eisenextract, medicinisch angewendet.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

4 Pfund saure Äpfel zerstoßen,
Eisenfeile 1 Pfund.

Alles werde unter öfterem Umrühren einige Wochen lang in Digestion gestellt, die Flüssigkeit mittelst Auspressen abgefondert, dann in einer eisernen Pfanne zur Extraktstärke abgedampft.

Um zweckmäßig zu verfahren, werden die Äpfel von saurer Art auf einem Reibeisen zerrieben, der so erhaltene Brei in einem Steinguttropfe mit der reinen Eisenfeile vermengt, so daß letztere sich möglichst gleichförmig vertheilt befinden, wie man auch, um die Berührungspunkte zu vermehren, einen mehrfach gebogenen Eisendraht einstecken kann, wornach man Alles so lange an einem warmen Orte unter häufigem Umrühren der Masse stehen läßt, bis kein entweichendes Wasserstoffgas mehr zu bemerken und solche eine ganz dunkle Farbe angenommen hat, wozu ungefähr 14 Tage erforderlich, nach welcher Zeit man den Brei mit warmen Wasser dünner macht, ihn noch mehrere Stunden lang digerirt, dann das Auspressen der Flüssigkeit, solchen in leinerne Säcke eingeschlagen in einer eisernen Presse oder zwischen hölzernen Preßplatten vornimmt, den Rückstand mit einer Quantität heißem Wasser anrührt, und nach mehrstündigem Stehen an einem warmen Orte neuerlich auspreßt, die erhaltene Fluida durch Sedimentiren und Durchsiehen klärt, dann im Wasserbade zur Consistenz eines gewöhnlichen Extractes (zweiten Grades) mit entsprechender Vorsicht eindickt, und das Produkt an einem trocknen aber nicht warmen Orte aufbewahrt.

Die Äpfel enthalten außer riechendem Stoff Äpfelsäure, frei und an Kalk gebunden, weiters (nach Art und der mehr oder minder vorgeschrittenen Reife auch andere vegetabilische Säuren) Zucker, Schleim, kleeblattartige Substanz und das besondere fleischige Zellgewebe, aus welchem unter Einfluß der Wärme und des Wassers pektische Säure (man sehe *Ehrmanns populäre Chemie*, 2. Bd. S. 443), so wie unter partieller Wasserzersetzung Eisenorydul gebildet wird, das unter Einwirkung der Luft größtentheils in Eisenoryd übergeht, und sich sowohl mit der Äpfelsäure wie pektischen Säure verbindet, wornach die Produkte der gegenseitigen Einwirkung des Äpfelbreies mit der Eisenfeile, äpfel- und pektisäures Eisenoryd-Drydul sind, welche nebst den übrigen in Wasser löslichen Bestandtheilen der Äpfel, nämlich

Zucker, Schleim und extraktiven Stoff, das in Rede stehende Extrakt constituiren.

Dasselbe hat eine grünschwarze Farbe, einen besondern schwach tintenartigen Geruch und einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, löset sich in Wasser vollkommen zu einer klaren, fast schwarzen Flüssigkeit auf, wie auch mit Weingeist die Auflösung leicht unter Abscheidung schleimiger Flocken erfolgt.

Es darf nicht brandig riechen und schmecken, mit Wasser angerührt unlösliche Theile hinterlassen, und ein in die Solution längere Zeit hindurch eingestelltes blankes Eisenblech mit feiner Kupferhaut sich überziehen.

Früherhin hatte man auch durch Digestion der Eisenfeile mittelst Quittensaft (erste Abtheilung S. 517) dann Abdampfen des Fluidum ein Ext. martis cydoniatum dargestellt, das aber nicht wesentlich von dem obbeschriebenen Präparate verschieden ist. Mittelst äpfelsaurem Eisenertract wird die

Tinctura malatis ferri,

Tinctura martis cum succo pomorum, Tinctura ferri pomati, Tinctura martis pomata, Ext. ferri pomorum liquidum, äpfelsaure Eisentinctur dargestellt, welche erhalten wird, wenn man

äpfelsaures Eisenertract 2 Unzen,

Weingeist von 0,910,

Zimmtwasser von jedem $\frac{1}{2}$ Pfund bis zur vollständigen Auflösung des ersteren digerirt, dann die Flüssigkeit filtrirt und aufbewahrt. Die Vorschriften anderer Pharmacopöen weichen meist darin ab, daß sie geistiges Zimmtwasser zur Auflösung vorschreiben.

Dieselbe bildet eine braunschwarze Flüssigkeit, die einen, den Ingredienzien gleichkommenden Geruch und Geschmack besitzt, übrigens klar und durchscheinend seyn muß.

v) Ferrum sulfuratum.

Sulfuretum ferri, Pyrites ferri artificialis, Schwefel-eisen, Eisensulfurid, einfach Schwefel-eisen.

Dasselbe wird kaum unmittelbar medicinisch angewendet, sondern wird nur chemisch gebraucht, um Schwefelwasserstoffgas

(S. 22) zu entwickeln, wie auch um sich essigsaures oder salpetersaures Eisenorydul zu bereiten. Man hat verschiedene Vorschriften zur Darstellung dieser Verbindung gegeben, welche zum Zwecke haben, solche von entsprechender Beschaffenheit darzustellen, die nämlich geeignet, um reines Schwefelwasserstoffgas leicht zu entwickeln, unter welchen sich nachstehende Methode am vorzüglichsten erweist:

Feine Eisenfeile 6 Theile,

Schwefelblumen $3\frac{1}{2}$ Theile, werden genau vermengt in ein Medicinglas gebracht, und soviel Wasser zugegossen, daß das Gemenge durchaus feucht erscheint; das Glas stellt man auf den warmen Ofen zc. wo man nach einiger Zeit bemerkt, daß die untern Schichten des graugelben Gemenges sich zu schwärzen beginnen, das Gefäß von selbst heißer wird, und Wasserdämpfe ausgestoßen werden; ist auf diese Weise der ganze Inhalt desselben schwarz geworden, so setzt man solches in einen Ziegel, füllt den leeren Raum zwischen diesem und jenem mit warmen Sande aus, und erhitzt den Ziegel bis zum Glühen, wornach man die Mündung des Glasgefäßes mit einem Kreidestöpsel verschließt, erkalten läßt, dann aus dem Sande gehoben, solches zerschlägt und die schwarze Masse in wohl zu verschließende Glasflaschen aufbewahrt.

Man kann auch das Gemenge von Schwefel und Eisenfeile gleich in einen Ziegel bringen, diesen, bedeckt zwischen Kohlen gestellt, bis zum Glühen erhitzen, dann erkalten lassen; oder Stücke von recht dünnem Eisenblech schichtenweise mit der verhältnismäßigen Menge Schwefel versehen, wie angegeben behandeln; oder auch erstere für sich bis zum Glühen erhitzen, dann den Schwefel in Stücken zusetzen, den Ziegel bedecken, wo dann meist unter Erglühen die Vereinigung erfolgt; doch kann hierbei mehr oder weniger Schwefel verbrennen oder verflüchtigen, wodurch das Verhältniß der Zuthaten gestört wird, und sich diesem gemäß auch andere Schwefeleisen-Verbindungen bilden, die dann minder leicht Schwefelwasserstoffgas entwickeln; — durch den angegebenen Wasserzusaß wird die Verbindung von Schwefel und Eisen vermittelt, die dann durch die weitere Erhitzung inniger wird, so daß weder ein oder der andere Bestandtheil sich nur beigemischt vorfindet, noch sich bei einem angemessenen Verfahren ein Antheil Schwefel verflüchtigen kann.

Präparatenkunde.

Das einfache Schwefeleisen, aus 62,77 Eisen und 37,23 Schwefel bestehend, bildet eine schwarze, glanzlose Masse, ohne bemerkbaren Geruch und Geschmack; an feuchter Luft geht es nach und nach in schwefelsaures Eisenoxydul über; in Wasser ist es unlöslich; mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure u. zusammengebracht entwickelt es Schwefelwasserstoffgas, zu welchem Zwecke solches auch, wie gesagt, vorzugsweise benützt wird.

w) Ferrum tartricum,

Ferrum tartarisatum, Tartarus martiatus s. ferruginosus.

Obgleich sich Eisenoxydul und Dryd mit Weinsäure verbinden, und damit eigenthümliche Zusammensetzungen liefern, so wird doch zum medicinischen Gebrauche die Doppelverbindung von besagter Säure, Dryd und Kali angewendet, und zwar in nachbezeichneten Formen, als:

a. Tartras kali et ferri,

Tartas lixivae et ferri, Tartarus ferratus s. martiatus, Tartarus chalybeatus, Mars solubilis, Chalybs tartarisatus, Tartas kalico-ferricum, Eisenweinstein, Stahlweinstein, weinsaures Eisenoxyd-Kali, weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali.

Dieses nach der preussischen und französischen Pharmacopöe officinelle und früherhin häufiger als gegenwärtig medicinisch angewendete Präparat wird nachstehender Weise bereitet:

Frisch gefälltes und gehörig ausgefühtes

Eisenoxydhydrat 1 Theil,

gepulverter Weinstein 2 Theile,

destillirtes Wasser 8 Theile, werden in einem

Kolben bei einer $+ 50^{\circ}$ R. nicht übersteigender Temperatur unter häufigem Umschütteln durch 3 Tage oder so lange digerirt, bis nichts mehr aufgelöst wird, wornach man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale überleert, bei mäßiger Wärme bis zur liquiden Extractdickte abdampft, die Masse erkalten läßt, in möglichst wenig destillirtem Wasser auflöset und die filtrirte Solution wie früher, aber nun bis zur Trockenheit abdampft, das so erhaltene Präparat in wohl verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Nach anderen Vorschriften soll 1 Theil Eisenfeile mit 2 bis

4 Theilen Weinstein und 20 Theilen Wasser 2 bis 3 Stunden lang unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, darauf bis zur Extractconsistenz eingedickt, die Masse in Wasser aufgelöst und wie oben angegeben weiter verfahren werden; allein das so erhaltene Präparat ist, wie unter dem nachfolgenden Artikel angegeben, von der nach obiger Vorschrift dargestellten Zubereitung verschieden.

Da der Weinstein 2 Verhältnisse Weinsäure gegen 1 Atom Kali enthält, so wird das zugesetzte Eisenoryd von 1 Atom Weinsäure aufgenommen, wornach eine Verbindung erhalten wird, die aus 55,74 Weinsäure,

13,00 Eisenoryd,

31,26 Kali besteht, folglich ein Doppelsalz, aus weinsaurem Kali und (basisch) weinsaurem Eisenoryd bestehend, darstellt; damit solches aber von entsprechender Beschaffenheit erhalten werde, darf bei dessen Darstellung keine starke Hitze angewendet werden, weil sonst eine Reaction zwischen Weinsäure und Eisenoryd Statt findet, in dessen Folge letzteres zum Theil in Drydul übergeht.

Daselbe bildet eine grünlichbraune Salzmasse, die einen süßlich schwach zusammenziehenden Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne aber zu zerfließen, sich in 4 Theilen Wasser zu einer braungelben Flüssigkeit auflöst, aus welcher Säuren basisch weinsaures Eisenoryd in Form eines schwarzen Niederschlages abscheiden, während weinsaures Kali und neutrales weinsaures Eisenoryd aufgelöst bleiben.

Auch mehrere Salze mit erdiger und metallischer Basis bewirken in der Solution Niederschläge, nicht aber reine oder kohlen-saure Alkalien, außer die Mischung wird erhitzt, wo sich das Eisenoryd völlig abscheidet, was ein merkwürdiges Verhalten dieser Verbindung ist.

Wenn es gehörig beschaffen, muß es in Wasser vollständig löslich und trocken seyn.

β. Globuli tartratis ferrici.

Globuli tartratis ferri et lixivae, Globuli tartari ferruginosi s. martiati, Globuli martiales, Eisenkugeln, Stahlkugeln, Eisenweinsteinkugeln.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Eisenpulver 1 Unze,

Weinstein 4 Unzen, werden vermengt, in einer eiserne Pfanne mit der erforderlichen Menge Brunnenwasser zu einem dünnen Brei angemacht, den man bei gelinder Wärme unter beständigem Umrühren eindickt; die erhaltene Masse werde wieder mit Wasser angerührt und wie früher verfahren, was man so lange wiederholt, bis das Eisen aufgelöst ist, worauf man aus der Masse, wenn sie die Consistenz eines Extractes erlangt hat, Kugeln eine Unze schwer formirt, die man trocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Hat die Darstellung der Eisenkugeln keine Eile, so kann man zweckgemäß, um Zeit und Kosten zu sparen, nachstehender Weise derart verfahren, daß man das Gemenge von Eisenpulver und Weinstein in einem steinguternen Gefäße mit so viel reinem Wasser anrührt, daß hieraus ein nicht sehr dünner Brei entstehe, den man, das Gefäß an einen möglichst gleichmäßig warmen Ort gebracht, unter häufigem Umrühren und Erneuerung des verdampften Wassers 14 Tage oder noch längere Zeit stehen läßt, wornach man erst die weitere Erhitzung im Sand- oder Wasserbade unter beständigem Umrühren vornimmt, und gleichfalls, wenn die Masse zu dick geworden, wieder warmes Wasser zurührt, nie aber so viel, daß ein ganz dünnes Fluidum sich bilde, woraus sich das noch ungelöste Eisen abscheidet und am Boden des Gefäßes ablagert, daher außer Berührung mit dem specifisch leichtern Weinstein kommt; auch ist jede starke Erhitzung über freiem Feuer, wobei die dickwerdende Masse nach allen Seiten umhergeschleudert wird, zu vermeiden. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe der teigartigen Masse mit 10 Theilen heißem Wasser übergossen und zusammengerührt, kein graues Pulver mehr absetzt, sondern sich beinahe ganz auflöst; wenn die Masse nun so weit eingedickt ist, daß sie im überkühlten Zustande plastisch und nicht mehr an den Händen klebt, so werden aus selber mit ganz schwach beöhlten Händen Kugeln (2 oder 1 Loth schwer) formirt, diese an einem warmen Orte getrocknet und dann so, oder einzeln in Papier eingewickelt aufbewahrt. — Sonst kann man auch derart verfahren, daß man $1\frac{1}{2}$ Theil Eisenorydhydrat, 1 Theil Eisenpulver und 4 Theile Weinstein mit warmen Wasser zu einem Brei an-

macht, und diesen wie angegeben behandelt, wo unter sonst günstigen Umständen hinsichtlich einer angemessenen Temperatur, fleißigem Umrühren zc. leicht die beabsichtigte Verbindung erzielt wird.

Erklärung. Eisenpulver mit Weinstein und Wasser einer höhern Temperatur ausgesetzt, hat die Bildung von Eisenorydul vermöge partieller Wasserzersetzung zur Folge, das mit einem Verhältnisse Weinsäure des angewendeten Weinstein in Verbindung tritt, und mit dem nun vorhandenen weinsauren Kali ein Doppelsalz bildet, welches entstandene Eisenorydul weiterhin durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Drydorydul übergeht, in welchem Verhältnisse die Masse sich immer mehr dunkler färbt, wornach die Operation gehörig zu Ende geführt, sich weinsaures Eisenorydorydul · Kali bildet, welches Dryd aber nicht in immer gleichem Verhältnisse vorhanden ist, besonders wenn das Erhitzen in einem eisernen Gefäße vorgenommen wird, wo durch den Einfluß des Metalls, wie aus dem S. 136 Gesagten hervorgeht, die höhere Drydriung des Eisens sehr gehindert ist, woraus sich andererseits der Vortheil ergibt, wenn man Eisenorydhydrat und Eisenpulver anwendet; sehr verzögert wird der beschriebene Vorgang, wenn man grobe Eisenfeile nimmt, da natürlich dieses nur allmählig in Drydul umgewandelt wird. Nicht minder hat eine über den Siedepunkt des Wassers gesteigerte Temperatur einen nachtheiligen Einfluß, weil, wie oben gesagt, eine Reaction zwischen der Weinsäure und dem Eisenoryd Statt findet, wie auch Kali frei wird, durch welches die aus der Masse geformten Kugeln wenig Zusammenhang zeigen, daher sowohl oberflächlich feucht werden, wie auch leicht zerfallen; besonders ist letzteres der Fall, wenn ein bedeutender Ueberschuß von Eisenorydul vorhanden, oder wenn nach einigen Vorschriften 2 — 3 Theile Weinstein gegen 1 Theil Eisenfeile angewendet wird, da sich dann unverhältnißmäßig viel der basischen unlöslichen weinsauren Eisenorydulverbindung bildet, endlich wenn statt gereinigtem, roher Weinstein genommen, der wegen seinem oft bedeutenden Gehalt an weinsaurem Kalk und anderen unwesentlichen Bestandtheilen die Bildung einer plastischen Masse fast unmöglich macht, aus welcher Ursache auch dafür zu sorgen, daß kein mit schwefelsaurem Kali u. d. g. verfälschter Weinstein, wie auch schwer löslicher

Hammerschlag, wie Einige anrühmen, zu dieser Operation genommen werde, da man mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen hat. — Die Eisenkugeln bestehen demnach, je nach der Sorgfalt, die man auf deren Bereitung verwendete, aus obgedachter Doppelverbindung, nämlich aus weinsaurem Kali und (basisch) weinsaurem Eisenoxydorydul nebst freiem Eisenoxydul (oder metallischem Eisen, besonders bei Vornahme der Bereitung in eisernen Gefäßen), und selbst aus weinsaurem Eisenoxydul-Kali, wie sich auch etwas Eisenoxyd-Kali bilden kann. Die Formirung von Kugeln aus der entsprechend behandelten Masse ist übrigens eine unpassende Form für die unmittelbare Anwendung, denn um sie zum Badegebrauch, wozu sie fast ausschließlich bestimmt sind, geeignet zu machen, müssen sie wieder zerstoßen werden, was Manchen Umständenlichkeiten verursacht, daher wohl der bereits mehrseitig gemachte Vorschlag Beachtung verdiente, die Masse, nachdem sie die angegebene Beschaffenheit zeigt, zur Trockenheit abzudampfen, dann zu Pulver zu zerreiben und dieses vorrätzig zu halten; nur der einzige Umstand läßt jene Form rechtfertigen, daß nämlich aus einer nicht gehörig beschaffenen Masse keine haltbaren Kugeln verfertigt werden können; wird solche nur so weit eingedickt, daß sie Extraktsconsistenz besitzt, so ist selbe auch unter der Bezeichnung:

Extractum martis s. ferri cum tartara,
bekannt.

Die Eisenkugeln bilden eine schwarze, feste, etwas glänzende, innen dichte, sonst schwer zerreibliche Masse, die einen flach muscheligen Bruch zeigt, geruchlos ist, den besondern süßlich zusammenziehenden Geschmack des vorbeschriebenen Eisensalzes besitzt, und sich in der Regel in Wasser nie vollständig auflöst.

Fehlerhaft sind dieselben, wenn sie mehr braun, unansehnlich, spröde, daher auch leicht zerbröcklich oder fast klebrig, inwendig braun und ungleichförmig porös oder grobkörnig sind, mit heißem Wasser behandelt einen bedeutenden Rückstand hinterlassen, der aus viel unverändertem Eisen und Weinstein besteht.

γ. *Tinctura ferri tartarici.*

Tinctura martis tartarisata Ludovici, s. Tinct. martis aperitiva Glauberi, Tinctura tartratis potassae ferrici, wein-

saure Eisentinktur, Ludwigs tartarisirte oder Glaubers eröffnende Eisentinktur.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses wenig mehr gebrauchten Eisenpräparates lautet:

Reiner Eisenvitriol,

Weinsteinpulver $\bar{a}a$ 4 Theile, werden mit 12 Theilen Wasser in einem feinguternen Gefäße unter fortwährendem Umrühren bei mäßiger Hitze, bis fast zur Trockenheit gekocht, welche Masse einige Zeit der Luft ausgesetzt, dann in einen Kolben gebracht, mit 8 Theilen rectificirtem Weingeist (von 0,910 spec. Gewicht) übergossen und einer mehrtägigen Digestion überlassen, die Flüssigkeit dann abfiltrirt und aufbewahrt wird.

Der Zweck des Kochens oben angegebener Ingredienzien ist, weinsaures Eisenoryd zu bilden, welches nur derart erfolgen kann, daß unter Luftzutritt auf das kochende und später derselben ausgesetzte Gemenge das Eisenorydul des angewendeten schwefelsauren Eisenoryduls theilweise höher oxydirt wird, welches sich dann mit der freien Weinsäure des Weinsteins vereinigt, während welchem sich auch mehr oder weniger schwefelsaures Kali bildet; die nach dem Kochen zurückbleibende, vorzugsweise der Luft ausgesetzt gewesene Salzmasse besteht demnach aus einer veränderlichen Menge weinsaurem Eisenoryd-Kali und schwefelsaurem Eisenoryd, unverändertem Eisenvitriol und Weinstein, dann etwas schwefelsaurem Kali; der Weingeist nimmt vorzugsweise die erstern zwei Verbindungen auf, während die anderen Salze ungelöst bleiben; daß aber die Flüssigkeit keine gleichförmige, sondern je nach den obwaltenden Umständen veränderliche Beschaffenheit haben wird, ist leicht zu entnehmen, woraus sich ergibt, daß es zweckmäßiger wäre, gleiche Theile Eisenvitriol und neutrales weinsaures Kali mit etwas Wasser anzurühren, den gebildeten Brei einige Tage lang der atmosphärischen Luft auszusetzen, dann mit 10 Theilen Wasser bis zur Extractconsistenz zu kochen, und die erhaltene Masse, wie angegeben, mit Weingeist zu extrahiren.

Mehrere Pharmacopöen geben ein sehr von den oben angegebenen abweichendes Verhältniß der Ingredienzien, nämlich 1 Theil Eisenvitriol gegen 2, 4 bis 6 Theile Weinstein an, und schreiben zur Auflösung eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Zimmtwasser in dem angegebenen Verhältnisse vor, oder

lassen 1 Theil des Eisenweinsteins in 6 Theilen Wein oder Franzbranntwein auflösen, was auch als zweckgemäß erscheint.

Die Ludovicische Eisentinktur hat eine braungelbe Farbe, einen tintenhaften Geschmack, und setzt mit der Zeit einen Bodensatz ab.

Löst man in 8 Unzen der Ludovicischen Eisentinktur 2 Drachmen Extrakt der schwarzen Nießwurzel auf, so gibt dieses die Tinctura martis helleborata.

7. Hydrargyrum.

Mercurius, Argentum vivum; Quecksilber, Mercur.

Das Quecksilber ist ein pharmaceutisch = medicinisch wichtiges Metall, da mittelst desselben eine bedeutende Anzahl sehr wirksamer Arzneimittel dargestellt werden; als Handelswaare ist solches, bezüglich dessen Vorkommen, Gewinnung und Beschaffenheit in der ersten Abtheilung des Commentars S. 64 u. f. w. abgehandelt worden; da solches aber nicht immer rein vorkommt, sondern oft andere Metalle beigemischt enthält, so wird es nöthig, dasselbe im Wege der Kunst zu reinigen; um sonach:

Hydrargyrum depuratum,

gereinigtes Quecksilber, reines Mercur zu erhalten, schreiben mehrere Pharmacopöen vor, dasselbe durch Destillation von den Beimengungen zu befreien, welche entweder ohne allen Zusatz, oder mit einem solchen vorgenommen werden soll. Die preussische Pharmacopöe läßt Eisendraht, andere Dispensatorien aber Eisenspäne oder Eisenfeile in solcher Menge nehmen, daß diese die Oberfläche des Quecksilbers ganz bedecken, und aus einer eisernen oder gut glazirten irdenen Retorte, deren Hals in einer Vorlage — solche Wasser enthaltend — so angebracht ist, daß selber letzteres fast berührt, destilliren, bis von 1 Pfund angewendeten Metalls 9 Unzen übergegangen sind. Nach anderen Angaben ist das Quecksilber früher mit einer Quantität ($\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{6}$) Schwefel oder Kalk, ja selbst mit beiden gleichzeitig zusammenzureiben und das Gemenge — oder auch Quecksilbermoor mit Zusatz von Kalk, statt welchem Andere Eisenfeile nehmen lassen — wie angegeben, einer Destillation zu unterwerfen. Der Eisendraht

oder die Späne haben den Zweck, daß durch das heftige Aufstoßen während des Kochens das Quecksilber nicht mechanisch mitgerissen und so in die Vorlage geschleudert werde, die andern Zusätze aber, daß die dem Quecksilber anhängenden fremden Metalle zurückgehalten werden.

Endlich soll nach einigen Angaben das Quecksilber aus dem Zinnober durch Zusatz von dem halben Gewichte Eisenfeile abgetrennt werden, indem man das Gemenge aus einer Retorte mit angelegter, Wasser enthaltenden Retorte destillirt, welches Edukt man insbesondere Mercurius redivivus cinnabaris geheißen hat.

Um sich entsprechendermaßen reines Quecksilber zu verschaffen, verfährt man zweckmäßig nachstehender Weise: 1 Unze salpetersaures Quecksilberoxydul (man sehe Rubrik *g*) werde in einem Glasmörser mit 10 Unzen käuflichen Quecksilbers mit Zusatz von etwas Wasser genau zusammengerieben, so daß hieraus ein graues Pulver entsteht, das man in eine Glasretorte bringt, diese in ein Sandbad setzt, dann den Retortenhals mit einer thönernen Glasurten oder porzellanenen Röhre verlängert, und an diese ein cylinderförmig zusammengedrehtes starkes Fließ- oder Packpapier mittelst Bindfaden befestiget, dessen anderes Ende in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Vorlage so gerichtet wird, daß es die Oberfläche des Wassers berührt; man gibt hierauf gelindes, nur allmählig verstärktes Feuer, welches nämlich nach dem Aufhören der Gasentwicklung vorsichtig bis zu dem Grade gesteigert wird, bei welchem das Quecksilber sich überdestillirt, ohne daß jedoch die durch Condensation der Quecksilberdämpfe sich bildenden Tropfen zu rasch auf einander folgen und das Wasser stark erhitzt werde. Geht nichts mehr über, so wird die Vorlage abgenommen, das Wasser so weit möglich abgegossen, der noch übrige Theil durch Fließpapier aufgesaugt, das zurückbleibende Quecksilber durch mäßiges Erhitzen in einem eisernen Löffel vollends getrocknet, endlich um es von zufällig hinzugekommenem Staube *ic.* zu befreien, durch Leder gepreßt, dann in starken Glasgefäßen gut verstopft, aufbewahrt.

Erklärung. Nachdem, wie vorhin gesagt, das Quecksilber durch Destillation, selbst mit Zusatz von gebogenen Draht- oder Eisenspänen, wegen des, während dem Kochen desselben

stattfindenden Aufstoßens nur schwer von den fremden Metallen, die meist in Blei, Wismuth, Zinn und Kupfer bestehen, gereinigt werden kann, so ist der Zweck obigen Verfahrens der, durch das angewendete Quecksilbernitrat die beigemengten Metalle zu oxydiren, welche weder für sich, noch durch das Quecksilber reducirbar und feuerbeständig im Rückstande bleiben, während letzteres rein übergeht, indem das anfangs gebildete Dryd zerseht wird, daher zuerst Stickstoffoxyd, später auch Sauerstoffgas entweicht; die angegebene Vorrichtung hat wieder den Zweck, die übergehenden Quecksilberdämpfe vollständig zu condensiren, was theils schon innerhalb der angebrachten Röhre, vorzüglich in dem während der Operation immer feuchten Papiercylinder Statt findet, wodurch auch jene mehr kühl erhalten wird; nicht minder wird durch das in der Vorlage befindliche Wasser das noch heiße Quecksilber abgekühlt, demnach, wenn solches nicht vorhanden wäre, sich solches zum Theil verflüchtigen, theils auch unmittelbar mit dem Glase in Berührung kommend, dasselbe leicht zerspringen würde. Die Hauptsache zum entsprechenden Gelingen der Prozedur ist, das Feuer gehörig zu regieren, welches weder zu stark seyn darf, damit sich nicht zu viel Quecksilberdämpfe auf einmal entwickeln, die den Apparat und das in der Vorlage enthaltene Wasser zu stark erhitzen, noch zu schwach seyn, so daß eine unvollständige Zersehung des gebildeten Quecksilberoxydes erfolge und dessen Metall nur ganz langsam verdampft werde, wo ohne Erfolg Brennmaterial verschwendet und die Operation zu sehr in die Länge gezogen wird; endlich hat man hierbei auf eine gut gebaute und von strengflüssigem Glase gefertigte Retorte Rücksicht zu nehmen. Mehr als die angegebene Menge Ingredienzien auf einmal zu nehmen, ist der Gefahr der lange dauernden Erhizung des Apparates wegen nicht rathsam.

Auch der Zusatz von Schwefel hat den Zweck, die Beimengungen des Quecksilbers in Sulfuride zu verwandeln, welche als feuerbeständig im Rückstande bleiben, doch enthalten diese auch gleichzeitig Quecksilber; außerdem braucht man stärkeres Feuer, um dasselbe abzuschneiden, besonders ist dieses der Fall, wenn man Zinnober mit den obbenannten Zusäzen oder auch mit Menig erhizt, welche, wie gesagt, an den Schwefel übergehen und so das Quecksilber frei machen, was nicht leicht in einer gläsernen,

sondern in gut glasirten steingutenen, am besten aber in eisernen Retorten vorgenommen werden kann.

Die sonst noch angegebenen Methoden der Quecksilber-Reinigung entsprechen der Absicht nur unvollkommen; selbe bestehen darin, das käufliche Metall entweder mit englischem Vitriolöl oder sehr verdünnter Salpetersäure, eben so beschaffener Quecksilberoxydul-Nitratlösung, oder Aetzsublimat-Auflösung längere Zeit hindurch unter häufigem Umschütteln zu digeriren: denn die in geringer Menge vorhandenen fremden Metalle werden durch die große Menge des Quecksilbers so geschützt, daß die benannten Flüssigkeiten auf selbe keine auflösende Wirkungen ausüben können.

— Will man schnell reines Quecksilber sich verschaffen, so kocht man eine Auflösung des Aetzsublimates in einer eisernen oder porzellanenen Schale mit eingelegten Eisenstücken, welche sich an die Stelle des obbenannten Metalles auflösen, sohin solches regulinisch abscheiden, das man dann mit Wasser sorgfältig auswäscht und dann trocknet.

Das reine Quecksilber hat eine silberweiße Farbe, starken Metallglanz, ist, wie bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig und erstarrt erst bei -33° R. zu einer weichen geschmeidigen Masse, zeigt ein spec. Gewicht von 13,580, ist luftbeständig, und wird nur durch anhaltendes Reiben mit pulverigen oder zähen Substanzen in feinzerteilten Zustand versetzt, in welchen es ein graues Pulver darstellt; sonst erleidet es durch Wasser keine Veränderung, siedet bei $+288^{\circ}$ und läßt sich überdestilliren; die Salpetersäure löset es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, während das Schwefelsäurehydrat nur mit Hilfe der Wärme, die Salzsäure dagegen keine Wirkung auf selbes hat.

Die Reinheit des Quecksilbers ergibt sich aus der silberweißen Farbe, starkem Metallglanz, daß es ausgegossen vollkommen runde Kügelchen bildet, die sich leicht wieder vereinigen lassen, endlich daß es sich in verdünnter Salpetersäure vollständig auflöset. — Das unreine Quecksilber hat dagegen keine so schöne Farbe, einen matten Metallglanz, zertheilt sich nicht in runde, sondern in mehr längliche Kügelchen, die beim Bewegen wie mit einer Haut überzogen erscheinen, die minder agil, daher in Form eines Schweifes sich den Kügelchen nachzieht; nicht minder Salzsäure

oder Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur hierauf Wirkung haben, verdünnte Salpetersäure dagegen keine vollständige Auflösung bewirkt, oder die Solution abgedampft und die rückständige Salzmasse stärker erhitzt, Dryde von fremden Metallen hinterläßt.

Das Quecksilber wird zuweilen als solches in besonderen Fällen medicinisch angewendet, in welchen es natürlich von der reinsten Beschaffenheit seyn muß, sonst wird auch dasselbe mit Wasser gekocht und dieses dann als:

Aqua mercurii vivi cocta,

Aqua mercurialis simplex s. ad vermes, Decoctum hydrargyri, Aqua hermetica, einfaches Quecksilberwasser als Wurmmittel anempfohlen, zu welchem Zwecke:

reinstes Quecksilber 2 Unzen mit
gemeinem Wasser 1 Pfund in einem Glas- oder Steingutgefäße bei mäßigem Feuer unter beständigem Umrühren des Quecksilbers mittelst einer hölzernen Spatel langsam eine halbe Stunde lang gekocht, dann das übrig gebliebene Wasser abgeseiht wird.

Ueber die Beschaffenheit des mit Quecksilber gekochten Wassers sind die Ansichten getheilt, denn während Wiggers und Artus angeben, daß solches wirklich Quecksilber in dampfförmigem Zustande gleichsam suspendirt enthalte, und sich dieses durch Reagentien nachweisen lasse, behaupten Paton und Favrot, darinnen keine Spur von selbem gefunden zu haben; man sehe Jour. de Chimie méd. 1838, pag. 306, dann Poggendorffs Annalen 41. Bd., S. 440 und Journal für praktische Chemie 15 Bd. S. 123. Mehrere Aerzte wollen von dem mit Quecksilber gekochten Wasser unwiderlegliche wurmtreibende Eigenschaft wahrgenommen haben; ob solche dem gekochten Wasser allein oder den wirklich während dem Kochen verflüchtigten und vom Wasser gleichsam suspendirt enthaltenen Quecksilberpartikelchen zukomme, ist sonach bisher nicht nachgewiesen; nicht ganz ohne Einfluß scheint übrigens auch die Art des Wassers zu seyn, ob nämlich Fluß- oder Brunnenwasser genommen worden, welches letzteres bekanntlich mehr oder weniger und besondere Salze enthält, die durch das Kochen concentrirt, zum Theil auch verändert, und nun in größerer Quantität und theilweise veränderter Qualität vorhanden sind.

Außer obiger gibt es noch zwei Vorschriften, nach welchen Quecksilber mit einer Flüssigkeit gekocht werden soll, und zwar:

α. Decoctum mercurii s. mercuriale,

Quecksilberdekokt.

Gereinigtes Quecksilber 2 Unzen,
destillirtes Wurmfarnkrautwasser 1 Pfund
werde in einem bedeckten irdenen Gefäße unter öfterem Umrühren des
Metalls längere Zeit (?) gekocht, und dem abgesonderten Wasser 1 Unze
Pfirsichblüthensyrup zugesetzt.

β. Decoctum anthelminticum Rosensteini
s. Augustini,

Rosensteins wurmwidriges Dekokt.

Graswurzel $\frac{1}{2}$ Unze,
Pomeranzenschalen $\frac{1}{2}$ Drachme,
Zimmt $\frac{1}{2}$ Scrupel,
Wasser 8 Pfund, wird bis auf den vierten Theil eingekocht, die abgesonderte Flüssigkeit neuerlich in einem feinguttenen Gefäße mit 2 Unzen Quecksilber unter öfterem Umrühren desselben gekocht, und das Dekokt dann vom Metalle abgesondert.

Die vorzüglichsten Quecksilber-Präparate sind:

a) Hydrargyrum oxydulatum nigrum.

Oxydulum hydrargyri nigrum, Mercurius niger Moscati,
Oxydum hydrargyrosum, schwarzes Quecksilberoxydul.
Quecksilberprotoryd, Moskats Quecksilber-Niedererschlag.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Milder Quecksilbersublimat 2 Unzen,
reines Kali 6 Unzen,
destillirtes Wasser 1 Pfund, werden in einem
Glasmörser bis zur vollständigen Auflösung gerieben, darauf die
salzsaure Kalilauge abgegossen, das zurückgebliebene Oxydul gut
ausgefüßt, bei gelinder Wärme getrocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Um zweckgemäß zu verfahren, wird das
reine Aeskali in eine der angewendeten Menge Ingredienzien
angemessene Flasche gebracht, und mit zwei Drittel der bestimmten
Menge destillirtem Wasser übergossen, wo dessen Auflösung unter

starker Erhigung Statt findet; man verstopft das möglichst volle Gefäß und läßt es so lange ruhig stehen, bis die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, gießt sie dann von dem fast immer gebildeten Bodensatz klar ab, und auf einmal auf den in einem Glas- oder Porzellanmörser befindlichen fein präparirten — am besten auf nassem Wege frisch bereiteten, aber gut ausgefüßten — und mit dem letzten Drittel Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit angerührten Calomel, wornach das Reiben ununterbrochen nach Verhältniß der in Arbeit genommenen Ingredienzien zwei Stunden, oder auch längere Zeit fortgesetzt wird, bis nämlich die Zersetzung des Calomels möglichst erfolgt, was der Fall ist, wenn eine Probe des gebildeten schwarzen Pulvers sich in erwärmter, reiner, verdünnter Salpetersäure bis auf einen verhältnißmäßig geringen weißen Rückstand auflöst, wo nun die Salzlauge ab-, destillirtes Wasser aber auf jenes aufgegossen, durch genaues Umrühren mit einer hölzernen Spatel in gegenseitige Berührung gesetzt, dann das Pulver auf ein Filtrum gesammelt, noch vollends ausgefüßt, darauf das Filtrum in Fließpapier eingeschlagen, an einem mäßig warmen Orte getrocknet, endlich zerrieben, vor dem Einflusse des Lichtes geschützt aufbewahrt wird. — Statt zu reiben, kann man auch den zuvor mit Wasser gehörig vertheilten Calomel mit der Kalilauge in einer geräumigen Flasche schütteln, bis die angegebene Zersetzung erfolgt ist.

Ätiologie. Der Calomel ist ein Quecksilberchlorür, d. h. die Verbindung von 1 Atom Chlor und 1 Verhältniß Quecksilber; wird solches mit einer wässrigen Auflösung des Kalihydrates in Berührung gesetzt, so läßt sich annehmen, es werde 1 Atom Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an das Quecksilber, das Hydrogen aber an das Chlor übergeht, wornach also Quecksilberoxydul und Salzsäure gebildet wird, welches erstere als unlöslich sich abscheidet, letztere aber an das die Zersetzung des Calomels bewirkende Kali tritt, und als salzsaures Kali vom vorhandenen Wasser aufgenommen wird; oder es findet eine Wechselwirkung zwischen dem Chlorür und der verhältnißmäßigen Menge Kaliumoxydes Statt, in dessen Folge Quecksilberoxydul und Kaliumchlorid hervorgeht.

100 Theile Calomel erfordern stöchiometrisch nur 23 Theile reines Kaliumoxydhydrat zur Zersetzung, allein in diesem Falle

bildet sich eine Verbindung von Quecksilberchlorür-Quecksilberoxydul, demnach bedarf es eines Ueberschusses des Zerlegungsmittels, das aber aus gleicher Ursache nicht theilweise, sondern auf einmal mit dem durch Wasser gehörig vertheilten Calomel in Berührung gesetzt werden muß, in welchem Falle sich dann aber wieder leicht, besonders, wenn man die Zerlegung durch Digestion unterstützen will, oder die Aegkalislüssigkeit unverhältnismäßig lange oder ungleichmäßig einwirken laßt, das Drydul größtentheils in Dryd und feinzertheiltes Quecksilber, das ersterem beigemengt bleibt, zerfällt, wornach man nur ein Gemenge von Dryd-Drydul und Quecksilber erhält, weshalb die Darstellung des in Rede stehenden Präparates große Vorsicht, insbesondere die genaue Befolgung des obbeschriebenen Verfahrens, so wie die Anwendung des auf nassem Wege bereiteten Calomels, da dieser feiner als der sublimirte und dann zerriebene zertheilt ist, erheischt; aber demungeachtet wird kaum ein vollkommen reines, in verdünnter Salpetersäure ohne Rücklassung eines weißen Pulvers lösliches Drydul erhalten, daher, um dieses Präparat nicht anderweitig fehlerhaft zu erhalten, die Operation so weit fortgesetzt, bis das schwarze Pulver größtentheils in besagter Säure sich auflöslich erweist, genügend erscheint. — Daß das in Rede stehende Präparat kein reines Drydul sey, ergibt sich schon daraus, daß 100 Theile Calomel 105 Theile Produkt geben, wogegen die Rechnung 88,5 pCt. anzeigt; freilich kommt hier auch der vorhandene Wassergehalt in Anschlag.

Die preussische und französische Pharmacopöe lassen das Quecksilberoxydul aus der Mercuroxydulnitratlösung darstellen, und zwar indem man derselben so lange reine Aegkalilauge zutropft, bis solche im Ueberschusse vorhanden; der auf diese Weise gebildete Niederschlag wird auf ein Filtrum gesammelt, gut mit heißem destillirten Wasser ausgesüßt, dann an einem schattigen Orte getrocknet und aufbewahrt.

Diese Bereitungsart ist zwar leichter auszuführen, setzt aber zwei wesentliche Bedingungen voraus, nämlich, daß die Quecksilbernitratlösung nur Drydul, nicht aber zugleich Dryd enthalte, dann daß die Kalilauge frei von allem Salzgehalte sey, sonst werden auch diesem gemäß Quecksilberoxydul-Verbindungen gefällt, was bei Anwendung des Calomels minder zu be-

fürchten, eben da ein großer Ueberschuß an Kali genommen wird. Nach D u f l o s soll die Natriumkalilauge mit 12 Theilen rektifizirtem Weingeist vermischt, dann zu $\frac{1}{12}$ des, durch ruhiges Absetzen geklärten Fluidums, salpetersaure Quecksilberoxydulsolution bis zur schwach sauren Reaktion unter unausgesetztem Umrühren zugefetzt, dann das letzte Zwölftel des ersteren zugemischt, der so erhaltenen Niederschlag ausgewaschen u. s. w. werden.

Der Mostats-Quecksilberniederschlag bildet ein grauschwarzes, mattes, zartes, aber schweres Pulver, das geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich ist, dem Lichte und einer mäßigen Hitze ausgesetzt in Oxyd und Metall, durch stärkere Erhitzung aber in Letzteres und Sauerstoff zerfällt, und in Salpetersäure sich mit Rücklassung vom durchschnittlichen 10 pCt. eines weißen Pulvers auflöst.

Fehlerhaft ist dasselbe, wenn es eine mehr ins Bräunliche übergehende Farbe besitzt, wo es die obangegebene Umsetzung der Bestandtheile wenigstens theilweise erlitten, in welchem Falle die Auflösung in Salpetersäure unter Gasentwicklung erfolgt; tropft man dieser Auflösung dann Kochsalzsolution hinzu, so fällt das vorhandene Oxydul als Calomel heraus, während das Oxydsalz unverändert bleibt, das dann durch Kalilauge einen gelben Niederschlag gibt; nicht minder darf es dem damit geschüttelten Wasser keine salzigen Theile abgeben, und hinlänglich erhitzt keinen Rückstand hinterlassen.

Dieses Präparat wird mit Zucker und andern Zusätzen in Pulver-, Pillen-, Boliform etc. meist nur innerlich angewendet.

Selten mehr wird nachbezeichnetes Präparat von den Aerzten verlangt:

Mercurius cinereus Saunderi,

Saunders grauer Quecksilberniederschlag, welcher erhalten wird, wenn man frisch, aus salpetersaurer Quecksilberlösung mittelst Kochsalzauslösung gefällten, dann ausgesüßten Calomel mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit anhaltend schüttelt, dann noch einige Stunden lang damit in Berührung läßt, endlich das grauschwarze Pulver ausfüßt u. s. w.

Calomel = Quecksilberchlorür wird durch Ammoniak nach den neuesten dießfälligen Ansichten so zerfetzt, daß selbem die Hälfte

Ehlor entzogen, während gleichzeitig auch ein Antheil Ammoniak zersezt wird, welches ein Verhältniß Wasserstoff an das aus der Verbindung getretene Ehlor abgibt, damit Salzsäure bildend, welche sich ihrerseits mit dem entsprechenden Antheil Ammoniak zu Salmiak vereinigt, der im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt; vom zersezten Ammoniak bleiben AH^2 übrig, diese bilden eine besondere Verbindung: $Amid$ genannt (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie* 2. Bd. S. 3), das an die Stelle des abgetriebenen Ehlor's an das Quecksilber tritt und eine dem Ehlorür analoge Verbindung also Quecksilberamidür bildet, welche sammt dem unzersezten Quecksilberchlorür den *Saunders'schen Quecksilberniederschlag* darstellt, den man sonst aus Quecksilberorydul mit ammoniakhaltigem Quecksilberchlorür verbunden, bestehend annahm. — In der über dem grauschwarzen Pulver stehenden Flüssigkeit befindet sich jedoch nicht bloß der gebildete Salmiak, sondern auch freies Ammoniak, und darin ein Theil der gebildeten Amidverbindung aufgelöst vor, wie sich solches aus der Beschaffenheit des Rückstandes, solche abgedampft, ergibt.

Derselbe bildet ein schwarzgraues geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das aber durch höhere Temperatur, Säuren und Alkalien entmischt wird. — Er wurde gleichfalls mit anderen Zusätzen innerlich angewendet und verdiente seiner besondern Zusammensetzung neuerlich beachtet und dessen Wirkungen erprobt zu werden.

Sonst kommt noch anzuführen:

Aqua hydrargyri nigra,

Aqua mercurialis nigra, Lotio hydrargyri, schwarzes Quecksilberwasser, welches erhalten wird, wenn man einer Drachme feinpulverigen Calomel in einem Glasmörser nach und nach 1 Pfund frisch bereitetes Kalkwasser zusezt, damit längere Zeit hindurch zusammenreibt und die gleichförmig schwarze Flüssigkeit zum unmittelbaren äußerlichen Gebrauche verabreicht.

Da das Kalkwasser alkalische Beschaffenheit zeigt, so wird durch selbes auch der Calomel auf analoge Weise wie durch das Kali (S. 222) zersezt und Quecksilberorydul abgetrieben, welches sammt einem Antheil unzersezten Calomel die, salzsauren Kalk

enthaltende Flüssigkeit schwarz färbt, sich aber in der Ruhe vollständig absondert, so daß die über dem Bodensatz befindliche Flüssigkeit ungefärbt erscheint, und deswegen vor der Anwendung als Waschmittel z. B. gut umgeschüttelt werden muß.

b) Hydrargyrum oxydatum rubrum.

Oxydum hydrargyri, Oxydum hydrargyricum, Mercurius praecipitatus ruber, Panacea mercurii rubra, Pulvis Johannis de Vigo, Dentoxydum s. Peroxydum hydrargyri, rothes Quecksilberoxyd, Quecksilber-per- oder dentoxyd, rothes Quecksilberoxyd, Pulver des Johann von Vigo.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird dieses Präparat nachstehender Weise bereitet:

des reinsten Quecksilbers eine beliebige Menge werde in verdünnter Salpetersäure so viel nöthig aufgelöst, die Auflösung in einer Glasretorte aus dem Sandbade bis zur Trockenheit abgedampft, das zurückbleibende Salz bei allmählig verstärktem Feuer calcinirt, bis das Oxyd eine schöne rothe Farbe angenommen hat, welches zu Pulver zerrieben, mit kochendem destillirten Wasser gut ausgefüßt, dann getrocknet, und in Glas- oder Porzellengefäßen aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Die Auflösung des Quecksilbers in verdünnter Salpetersäure, die aber vollkommen rein, daher weder chlor- noch schwefelsäurehaltig seyn darf, kann sowohl mit, als auch ohne Wärme vorgenommen werden, da letzteres mit geringerer Gasentwicklung ohne Umständlichkeit Statt findet, so übergießt man in einem Kolben oder anderem Glasgefäße das Quecksilber mit dem gleichen Gewichte besagter, allenfalls noch mit eben soviel destillirtem Wasser verdünnter Säure und überläßt die Einwirkung der letzteren auf ersteres, das Gefäß an einen kühlen Ort gebracht, längere Zeit hindurch ohne weiteres Zuthun, während welcher sich eine bedeutende Quantität Krystalle bilden, die man entweder allein oder auch die über selben befindliche Flüssigkeit auf dieses Präparat benützen kann; im letzteren Falle wird selbe mit Zusatz von einem Theile des ungelöst gebliebenen Quecksilbers in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit abgedampft, das sämmtlich erhaltene Salz hierauf zerrieben, in

einen Kolben mit flachem Boden und weitem kurzen Halse gebracht, solcher in ein Sandbad derart eingesezt, daß der Sand von außen des Kolbens etwas höher als das Pulver innen steht; der Ofen, worin die Sandkapelle befindlich, muß an einem Orte seyn, wo die sich entwickelten Dämpfe nicht lästig fallen, oder anderen Stoffen nachtheilig werden können; die Erhizung selbst wird so geleitet, daß solche allmählig erhöht, und die Entwicklung der rothen Dämpfe ununterbrochen weder zu heftig noch zu schwach Statt findet, bis solche bei gesteigerter Temperatur wieder abnehmen und sich schon anfängt Sauerstoffgas zu entwickeln, was zu erkennen, wenn ein in den Hals des Kolbens gesteckter glimmender Span sich entzündet, wo man nun das Feuer entfernt, Alles erkalten läßt, dann das am Boden des Kolbens befindliche Dryd mit Vorsicht aus solchem mittelst eines an einem langen Stiele befindlichen beinernen Löffels herausnimmt, oder wenn selber gesprungen, ihn vollends zerschlägt und nach sorgfamer Entfernung aller Glassplitter, besagtes Produkt, mit möglichster Beseitigung des an den obern Wänden des Kolbens befindlichen Anfluges (den man bei einer künftigen Operation dem Salze zumengen kann) sammelt, in einem Porzellanmörser unter Zusatz von etwas destillirtem Wasser zerreibt, dann aber mit einer verhältnismäßigen Menge kochenden Wassers übergießt, durch Umrühren in gegenseitige Berührung bringt, und nachdem sich das Dryd wieder abgesezt hat, die oberhalb desselben befindliche Flüssigkeit abgießt, und nochmals oder überhaupt so lange mit heißem Wasser behandelt, bis das abgesonderte Fluidum mit Kalkwasser versetzt, nicht mehr getrübt wird, worauf man das Präparat auf weißes Fließpapier sammelt, auf diesem ausbreitet und mit solchem bedeckt, an einem warmen dunklen Orte trocknet, endlich vor Einfluß des Lichtes geschützt aufbewahrt.

Nimmt man die Auflösung des Quecksilbers in verdünnter Salpetersäure unter gleichzeitiger Einwirkung der Wärme vor, so geschieht diese am besten in einem ziemlich weiten Glasgefäße oder auch in einer Porzellanschale, die man gleichfalls in ein Sandbad an einen dem Luftzuge ausgesetzten Ort stellt, und zwar, indem man von letzterer die doppelte Gewichtsmenge gegen ersteres anwendet, die Erhizung anfangs bei gelindem, dann allmählig verstärktem Feuer — damit die Gasentwicklung nicht

zu heftig Statt finde — vornimmt, und so lange fortsetzt, bis eine trockene Salzmasse zurückbleibt, die man, um mehr Produkt zu erhalten, in einer gläsernen oder porzellanenen Reibschale mit eben so viel Quecksilber, als man zur Auflösung angewendet hat, so lange zusammenreibt, bis keine Metallkügelchen mehr zu bemerken, welches Gemenge in einen Kolben gebracht, weiters wie oben angegeben behandelt wird.

Erklärung. Obgleich sich Quecksilber unmittelbar auf Kosten des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft oxydiren und in Dryd umwandeln läßt, welche Methode einige der ältern Pharmacopöen noch vorschreiben und nach dem Berichte des Prof. Heinrich Rose über das Medicinalwesen in England (Annalen der Pharm. 21. Bd., S. 334) auch in der Apothekershalle in London noch immer befolgt wird, indem Quecksilber in vielen Kolben mit flachem Boden und mehrere Fuß langen engem Halse, der leicht mit Papier bedeckt ist, in einem Sandbade 8 bis 12 Monate hindurch erhitzt wird, welches so erhaltene Dryd unter der Bezeichnung: *Mercurius præcipitatus per se*, *Arcanum corallium*, mehr als nach dem jetzt allgemeinen Verfahren dargestellt, geschägt, und daher viel theurer bezahlt wird: so wird dieses Verfahren in den deutschen Laboratorien kaum mehr ausgeführt, eben da selbes langwierig und bezüglich der Menge des nöthigen Brennmaterials sehr kostspielig ist, weshalb man die Drydation des Quecksilbers durch Salpetersäure bewirkt.

Läßt man auf besagtes Metall sehr verdünnte Salpetersäure ohne Wärme einwirken, so bildet sich, wie weiterhin (Rubrik g) näher beschrieben, unter Entwicklung von Stickstoffoxydul salpetersaures Quecksilberoxydul, das sich größtentheils krystallinisch abscheidet, während eine saure dergleichen Verbindung aufgelöst bleibt, die mit Zusatz von Quecksilber abgedampft zu demselben Zwecke benutzt werden kann; wird sonach das erhaltene Salz, wie angegeben, einer höhern Temperatur ausgesetzt, so wird die in solcher einen Bestandtheil ausmachende Salpetersäure zerlegt, und zwar entwickelt sich salpetrige Säure in Form von rothen Dämpfen, während gleichzeitig das Oxydul durch Aufnahme von Sauerstoff von jener in Dryd übergeht, das meist nebst einem Antheil basischen Quecksilbernitrats im Rückstande bleibt, was die nachfolgende Behandlung mit heißem Wasser erheischt, wodurch solches nach

und nach in Dryd durch Verlust an Säure und gleichzeitiger Bildung eines sauren Salzes, das vom Wasser aufgenommen wird, übergeht; jedoch wird auch ein Theil Dryd mit veränderlichem Säuregehalt durch die entweichenden Dämpfe gleichsam mitgerissen, das sich an den obern Wänden des Kolbens theilweise kondensirt, daher, wie gesagt, einen Sublimat bildet, der zu beseitigen ist, und in dem Falle Aëhsublimat enthält, wenn die zur Auflösung des Quecksilbers verwendete Säure chlorhältig war, wie auch die entweichenden Dämpfe mehr oder weniger quecksilberhältig sind. — Weil diese salpetrigen Dämpfe in großer Menge entweichen, so läßt sich die Erhizung des Salzes nicht gut in einer Retorte mit angelegter Vorlage vornehmen, da vermöge der entstehenden Spannung derselben die Operation sehr erschwert wird, daher vorzuziehen, dieselbe in einem kurz- und weithalsigen Kolben mit flachem Boden zu bewirken, und nicht viel des Salzes auf einmal, daher nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Pfund Quecksilber in Arbeit zu nehmen; denn da die Zersetzung desselben von unten zuerst erfolgt, so kann es leicht geschehen, daß während die untere Schichte schon vollkommen in Dryd übergegangen, die obere größtentheils unzersezt ist, so daß zwei durch die Farbe verschiedene Lagen zurückbleiben, deren obere sich zwar bei einiger Aufmerksamkeit abnehmen und besonders weiter erhizt werden kann, doch werden dadurch Arbeit und Kosten zwecklos vermehrt. Um diesen Unzulänglichkeiten zu entgehen, läßt sich auch das Erhizen des Salzes in einem flachen Porzellantiegel unter öfterem Umrühren desselben mit einer gläsernen Spatel vornehmen, doch geschieht es leicht, daß solcher zwischen Kohlen erhizt, zerspringt, sohin viel vom Produkte verloren geht, und dann findet keine so gleichförmige Erhizung der Masse Statt, welchen beiden Mängeln man nur dadurch begegnen kann, daß man den Porzellan- in einen irdenen Tiegel stellt, und diesen ins Feuer sezt.

Erhizt man das Quecksilber mit der doppelten Menge verdünnter Salpetersäure, so bildet sich salpetersaures Quecksilberoxyd; da bei dessen Erhizung viel Säure unbenützt verloren geht, so erscheint es vortheilhaft, noch eben so viel Quecksilber, als man früher angewendet hat, durch Verreiben hinzuzusezen, und dann — nachdem man das Gemenge an einem mäßig warmen Orte getrocknet hat — zu erhizen, wo letzteres durch jene gleichzeitig

in Dryd umgewandelt wird. Die Hauptsache bei dieser Operation ist, das Feuer so zu regieren, daß solches weder zu stark, noch zu schwach sey, nicht minder die Erhizung weder zu lange fortgesetzt, noch zu früh unterbrochen werde, denn im erstern Falle wird ein Theil des Quecksilberoxydes zersezt und nebst Sauerstoff auch Quecksilber frei, im letztern Falle aber enthält dasselbe noch verhältnismäßig viel basisch salpetersaures oder salpetrigsaures Quecksilberoxyd, das, falls es, wie angegeben, sorgfältig abgesondert worden, eine neuerliche Erhizung desselben nothwendig macht.

100 Theile Quecksilber sollen 107,8 Quecksilberoxyd, eben so 100 Theile vollkommen trockenes salpetersaures Quecksilberoxydul 82,5 pEt. desselben liefern, aber in der That bekommt man aus oben angegebener Ursache immer etwas weniger, und zwar aus dem gewöhnlich (unvollständig) trockenen Salze 75 pEt. an Produkt. Selbes besteht aus

1 Atom Quecksilber	94,68	} in 100 Theilen.
2 » Sauerstoff	oder . 7,32	

Wenn gleich bei einiger Uebung die Darstellung des Quecksilberoxydes auf die beschriebene Weise keiner besondern Schwierigkeit unterliegt, so wird es doch selten in den pharmaceutischen Laboratorien bereitet, sondern meist durch den Handel bezogen, wo es in rothen, aus krystallinischen Schuppen zusammengesetzten Massen (durch Erhizen des krystallisirten Quecksilbernitrate, ohne solches während der Operation umzurühren, bereitet) vorkommt, die meist einen Theil obbenannten Salzes unzersezt, aber in basischem Zustande enthalten, weswegen mehrere Pharmacopöen gestatten, solches, falls es unverfälscht vorkommt, durch den Handel zu beziehen, aber vorschreiben, solches vor der weitem Anwendung durch Zerreiben und Behandeln mit heißem Wasser, wie S. 227 angegeben, von der basischen Verbindung zu befreien; sonst weichen diejenigen Dispensatorien, welche das Quecksilberoxyd selbst zu bereiten die Weisung geben, nur in dem Verhältniß der Zuthaten und der mehr oder weniger umständlich angegebenen Prozedur ab; insbesondere geben manche derselben an, das Produkt, anstatt mit reinem, mit einem kali- oder natronhältigen Wasser vom Quecksilbernitrate zu befreien, was aber eben nicht nöthig, ja selbst nachtheilig werden kann, besonders als jenes bloß durch wiederholtes Behandeln mit siedendem Wasser (S. 229)

in Quecksilberoxyd übergeht, was freilich nicht mit Vortheil absichtlich in Anwendung gebracht werden kann. — Nur die Pharm. suec. weicht in der Bereitungsart ganz ab, nämlich sie läßt die Aetzsublimatauslösung durch Aetzkaliflüssigkeit zersetzen und den gebildeten Niederschlag nach dem Ausfüßen trocknen; je nach der Quantität des zugesetzten Fällungsmittels kann solcher eine abweichende Beschaffenheit haben, nämlich die Aetzsublimatsolution wird durch fixe Alkalien anfangs so zersetzt, daß ein braunrother Präcipitat gefällt wird, der als eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Chlorid angesehen wird; erst wenn das Fällungsmittel in bedeutendem Ueberschusse zugesetzt, und damit eine Zeit lang digerirt wird, färbt sich derselbe hellgelb und ist dann Quecksilberoxydhydrat, während die über selbem befindliche Lauge eine geringe Menge desselben, dann das neugebildete salzsaure Kali (Kaliumchlorid) und das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel aufgelöst enthält.

Das Quecksilberoxyd, auf die vorbeschriebene Weise dargestellt, bildet ein gelbrothes, schweres, glanzloses Pulver, das um so blässer wird, je länger es gerieben worden; ist geruchlos, äußert anfangs keinen Geschmack, aber einige Zeit lang auf der Zunge gelassen, entwickelt sich solcher, und man bemerkt eine eigenthümliche herbmetallische Empfindung, wie solches auch giftig wirkt; in Wasser ist es in geringem Grade löslich; dem Lichte ausgesetzt wird solches an den demselben bloßgegebenen Stellen braun, eben so durch Wirkung einer höhern Temperatur nach dem Erkalten aber wieder roth; bei stärkerer Erhitzung zerfällt es aber in Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber; von mehreren Säuren wird es leicht aufgelöst; mit mehreren organischen Substanzen zusammengebracht, erleidet solches besonders unter Mithilfe der Wärme eine Entmischung, eben so durch Schwefel, Phosphor &c.

Die Reinheit des Quecksilberoxydes ergibt sich an der leichten und vollständigen Auflöslichkeit in verdünnter Salzsäure ohne Gasentwicklung, ferner daß es in einem kleinen Porzellantiegel &c. erhitzt nur Sauerstoffgas und Quecksilber liefert, ohne daß hierbei rothe oder anders beschaffene Dämpfe sich entwickeln, endlich mit destillirtem Wasser digerirt, an selbes außer einer Spur Quecksilberoxyd, keine salzige, nach dem Verdampfen der Flüssigkeit wahrnehmbare salzige Stoffe abgeben, und zwar soll

das käufliche Präparat zuweilen salpeterhältig befunden worden seyn.

Das Quecksilberoxyd wird wegen dessen heftig ägend-giftiger Wirkung selten innerlich in Pillen- und Pulverform, meist aber äußerlich mit verschiedenen Zusätzen, besonders als Salbe, von welchen die wichtigsten Magistralformeln in der zweiten Abtheilung unter den betreffenden Rubriken angegeben zu finden sind, medicinisch angewendet.

c) Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Murias hydrargyri corrosivus, Mercurius sublimatus corrosivus, Perchloridum hydrargyri, Bichloretum hydrargyri, Deutochloretum mercurii, Deutohydrochloras hydrargyri, Hydrargyrus corrosivus albus, zweifach Quecksilberchlorid, Quecksilberper- oder deutchlorid, salzsaures Quecksilberoxyd, hydrochlorsaures Mercurioxyd, Aegsublimat, ägender Quecksilbersublimat, doppelt Chlorquecksilber.

Die Vorschrift in der neuesten Ausgabe der österreichischen Pharmacopöe lautet:

Reinstes Quecksilber 4 Unzen,
concentrirte Schwefelsäure 7 Unzen, werden in einer Glasretorte aus dem Sandbade bis zur Trockenheit destillirt, die rückbleibende Salzmasse mit der gleichen Menge getrocknetem Kochsalze genau vermengt, dann aus einem Glaskolben, bis nichts mehr aufsteigt, sublimirt; nach dem Erkalten aus dem zerbrochenem Apparate der Sublimat herausgenommen, das im Rückstande befindliche schwefelsaure Natron aber weggeworfen.

Bei Darstellung des Quecksilber-Aegsublimates sind mehrere Punkte zu berücksichtigen:

Da bei Einwirkung des Vitriolöles auf das Quecksilber viel schwefelige Säure entwickelt wird, so kommt es darauf an, ob man solche gleichzeitig gewinnen oder verjagen will; im erstern Falle bringt man in eine untubulirte Retorte zuerst das Quecksilber, dann durch einen sogenannten Horizontaltrichter die angemessene Menge englisches Vitriolöl, setzt solche in ein Sandbad, und verbindet sie entweder mittelst eines Vorstoßes

oder einer rechtwinkelig (□) gebogenen Glasröhre mit einer dreihalsigen Flasche, worin sich etwas Wasser, dann in einem Halse das Sicherheitsrohr befindet; in den dritten Hals befestiget man den kürzern Schenkel einer ungleichschenkeligen Verbindungs- röhre, deren längerer Schenkel in eine zweihalsige Flasche bis nahe am Boden zu stehen kommt, in welche man Wasser oder eine andere Flüssigkeit bringt, die bestimmt ist, das entwickelte schwefeligsaure Gas zu absorbiren, vorschlägt; der zweite Hals dieser Flasche wird nur leicht verstopft und selbe abgekühlt, falls sie sich während der Operation erwärmt.

Nachdem die Jugen gehörig verkittet worden, gibt man anfangs mäßiges, dann nach und nach verstärktes Feuer, so daß die Gasentwicklung zwar rasch, aber nicht zu heftig Statt finde, und unterhält dieses so lange, bis nichts mehr übergeht, so wie der Retorteninhalte fest und trocken geworden, wornach man das Feuer ausgehen und den Apparat erkalten läßt, die Retorte sodann zerschlägt, um die Salzmasse heraus zu bekommen.

Will man aber die sich entwickelnde schwefelige Säure nicht benützen, so kann man diese Operation auch in einer geräumigen Porzellanschale, diese in ein Sandbad unter einen gut ziehenden Schornstein zc. gestellt, vornehmen, um nicht von den Dämpfen belästiget zu werden; die Erhizung wird gleichfalls so geleitet, daß die Einwirkung allmählig Statt finde, und eine vollkommen trockene Salzmasse erhalten werde.

Das auf eine oder die andere Weise gebildete schwefelsaure Quecksilbersalz bringt man nun in eine Porzellanschale, zerreibt es, setzt dann das gereinigte und in einer eisernen Pfanne gut getrocknete Kochsalz hinzu, welches man mit jenem durch sorgfältiges Verreiben innig mengt, was gewöhnlich unter bedeutender Erhizung und Entwicklung von salzsaurem Gase Statt findet, worauf Rücksicht zu nehmen. — Ist die Vermengung möglichst genau geschehen, so wird das Gemenge in einen Kolben mit weitem Halse gebracht, so aber, daß solches nur $\frac{1}{3}$ des innern Kugelraumes einnimmt, daher $\frac{2}{3}$ leer bleiben; solchen setzt man nun in ein unter einem gut ziehenden Schornstein befindliches Sandbad, so daß der Sand außerhalb des Gefäßes etwas höher steht, als innen das Gemenge, wornach anfangs gelindes Feuer gegeben wird, theils um alles gleichförmig zu erwärmen, theils

um die sich anfangs entwickelnde Salzsäure und Wasserdämpfe vor Beginne der Sublimation vollkommen auszutreiben, das dann allmählig bis zum Glühen der Kapelle verstärkt, und wenn die Sublimation beginnt, die Mündung des Kolbens mit einem Kreidestöpsel, aber nicht ganz fest verstopft wird; jetzt ist auf den erforderlichen Grad der Hitze genau Acht zu geben, denn ist solcher nicht hoch genug, so setzt sich der Sublimat als lockeres krystallinisches Häufwerk an den obern Wänden des Kolbens an, und ist solcher überschritten, so schmilzt derselbe und fließt ganz herab, wodurch ein Zersprengen des Kolbens herbeigeführt werden kann, so daß dann aus den entstandenen Rissen durch den Sand Aezsublimatdämpfe sich entwickeln; bemerkt man dieses, so ist es nothwendig auf die Sandkapelle alsogleich einen Topf umgekehrt, d. h. der Boden aufwärts gestellt, zu stürzen, unter welchem der Kolben Platz genug hat, so wie auch das Feuer darauf zu entfernen, damit diese giftigen Dämpfe sich nicht verbreiten und schädlich werden können; außer diesem wird die Operation bei etwas gemäßigtem Feuer fortgesetzt, wo sich bald wieder der Sublimat ansetzt; sonst ist noch darauf zu sehen, daß der Hals des Kolbens durch solchen nicht ganz verstopft werde, weßhalb man, falls solches zu befürchten, mit einem starken Glasrohre vorsichtig in den Kolben einfährt, um die Oeffnung frei zu erhalten, denn durch eine stattfindende starke Expansion der Sublimatdämpfe könnte gleichfalls der Kolben zersprengt werden. Je nach Menge der angewendeten Ingredienzien unterhält man die Hitze 1 bis 3 Stunden, läßt dann das Feuer ausgehen, hebt den Kolben noch vor dem gänzlichen Erkalten heraus, schlägt ihn in ein feuchtes Tuch ein, damit er zerspringe, wornach der Sublimat mit Vorsicht vom Glase abgenommen, der am Boden befindliche poröse Rückstand aber beseitiget wird.

Erläuterung. Obgleich sich Quecksilber unmittelbar mit Chlor, und zwar wenn letzteres gasförmig mit jenem zusammengebracht wird, unter Feuererscheinung verbindet, wie auch Quecksilberoxyd in Salzsäure aufgelöst und dann abgedampft, oder salpetersaures Quecksilberoxyd mit der entsprechenden Menge Salzsäure, bis zur Trockenheit oder bis zum Krystallisationspunkte destillirt, die gleiche Verbindung liefert, so wird doch die zuerst von K u n k e l angegebene Bereitungsart der größern Wohl-

feilheit wegen fast allgemein, daher auch im Großen mit einigen Ausnahmen befolgt, welcher zufolge man zuerst Quecksilber mit Vitriolöl unter Mitwirkung einer höhern Temperatur zusammenbringt, wo zwei Atome der in letzteren einen Bestandtheil ausmachenden Schwefelsäure zerlegt werden, indem sie 2 Verhältnisse Sauerstoff an ersteres abgeben, wodurch Quecksilberoxyd gebildet wird, das mit 2 andern Atomen Schwefelsäure sich zu Quecksilberoxydsulfat verbindet, während schwefelige Säure, wie auch der zweite Bestandtheil des Vitriolöles, das Wasser nämlich entweicht.

100 Theile Quecksilber nehmen (S. 230) 7,8 Sauerstoff auf, um 107,8 Quecksilberoxyd zu bilden, welches 39,6 Schwefelsäure benötigt, um 147,4 schwefelsaures Quecksilberoxyd zu bilden; da weiters 2 Atome Schwefelsäure auch nöthig sind, um besagtes Oxyd zu bilden, so betragen diese gleichfalls 39,6, folglich müssen 31,8 schwefelige Säure frei werden; die gesammte Schwefelsäure beträgt $39,6 \times 2 = 79,2$, welche 97 Vitriolöl entsprechen, woraus sich ergibt, daß zu 4 Unzen Quecksilber nur 3,88 Unzen Vitriolöl nöthig wären, um solches in 5,9 Unzen schwefelsaures Quecksilberoxyd zu verwandeln, was aber voraussetzt, daß solches nur reines Schwefelsäurehydrat sey, und keine unzerlegte Schwefelsäure entweiche, da beides aber in der Wirklichkeit nicht der Fall, so wird auch eine größere Menge, als stöchiometrisch angezeigt, Vitriolöl nöthig seyn, um obbesagtes Salz zu erhalten; allein 7 Unzen desselben auf 4 Unzen Quecksilber ist jedenfalls zu viel, und 6 Unzen Vitriolöl von 1,840 pCt. Gewicht, würden auch mehr als genügen, da sich dann immer saures schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet, das einen Antheil Wasser fest gebunden enthält, woher es kommt, daß beim Zusammenmischen desselben mit Kochsalz eine heftige Reaction unter Entwicklung von salzsaurem Gas Statt findet, wie auch anfangs der Erhitzung des Gemisches noch immer letzteres, dann selbst Wasserdämpfe entweichen, die, wenn sie sich im Halse des Kolbens, besonders wenn solcher lang ist, condensiren, und späterhin herabfallen, demselben gefährlich werden, und sohin auch, wie gesagt, die Operation stören können, wornach die möglichste Austrocknung des Salzes von Wesenheit ist.

Wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit dem zugesetz-

ten Kochsalze, nachdem die freie Salzsäure und das vorhandene gewesene Wasser entwichen, stärker erhitzt, so erfolgt ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile, nämlich ersteres tritt an das Natrium des letzteren (S. 9) sowohl den Sauerstoff als auch die Schwefelsäure ab, während das vorhandene Quecksilber das Chlor aufnimmt, wornach also Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron hervorgehen, wovon dieses als nicht flüchtig (aber nicht rein) im Rückstande bleibt, jenes dagegen verflüchtigt wird, und sich an den obern Wänden des Kolbens in fester Form wieder condensirt. — Da das Quecksilberoryd 2 Verhältnisse Sauerstoff enthält, so muß es proportional auch wieder 2 Atome Chlor aufnehmen um ein Chlorid darzustellen; dazu sind, wenn sich 147,4 schwefelsaures Quecksilber gebildet haben, nur 58 Kochsalz stöchiometrisch nöthig, die aus 35 Chlor und 23 Natrium bestehen, aus welchen sohin 135 Quecksilberchlorid und 60,4 schwefelsaures Natron hervorgehen sollen, was aber, wie bereits bemerkt, in der Praxis nicht ganz der Fall ist, weil mehr oder weniger vom ersteren Produkte unsublimirt bleibt, daher der Rückstand beseitiget werden muß, dann weil auch ein Theil desselben verdampft, also verloren geht. — Da vom Kochsalze mehr als eigentlich nothwendig angewendet worden, damit einestheils die gegenseitige Zersetzung um so sicherer der vermehrten Berührungspunkte wegen vollkommen vor sich gehe, andererseits, damit keine wasserfreie Schwefelsäure verflüchtigt werde und ins Spiel komme; so bleibt auch verhältnismäßig von demselben unverändert im Rückstande. — Der Aetzsublimat besteht dem Gesagten zu Folge aus:

2 Atom Chlor	oder .	25,91	}	in 100 Theilen.
1 » Quecksilber	oder .	74,09		

Wie aus dem Angeführten zu entnehmen, ist die Darstellung des Aetzsublimates mit mehreren Schwierigkeiten verbunden, insbesondere das Verreiben der beiden Salze und die Entwicklung der Dämpfe während der Sublimation, hauptsächlich wenn der Kolben vor Beendigung der Sublimation zu Grunde geht, gefährlich, daher man vor Einathmung derselben sich möglichst hüten muß, und um noch sicherer zu gehen, läßt sich besagte Operation auch zweckgemäß in einer weithalsigen Retorte vornehmen, an welche man einen Ballon untubulirt anlegen, und etwas

Wasser vorschlagen kann, damit von demselben die entweichenden Dämpfe aufgenommen werden; im Anbetrachte dieser Umstände gestatten auch mehrere Pharmacopöen das in Rede stehende Präparat aus chemischen Fabriken zu beziehen, das aber vor der unmittelbaren Verwendung wie späterhin angegeben, auf dessen Reinheit geprüft werden muß.

Diejenigen Dispensatorien, welche dessen Vereitung vorschreiben, weichen nur im Verhältniß der Zuthaten ab; meist sind auf 12 Unzen Quecksilber 20 Unzen Vitriolöl zu nehmen, und das gebildete Sulfat mit dem gleichen Gewichte Kochsalz zu sublimiren; nur die Pharm. Paris. läßt 1½ Theil Braunstein zusehen.

Das Quecksilberchlorid bildet durch Sublimation dargestellt in der Regel eine weiße durchscheinende, schwere Salzmasse, die ein krystallinisches Gefüge zeigt, geruchlos ist, aber einen ungemeyn metallisch, widrig herben Geschmack besitzt und giftig wirkt, sonst luftbeständig sich verhält, 16 Theile kaltes und 3 Theile siedendes Wasser zur Auflösung braucht, aus welcher heißen Solution sich nadelförmige oder prismatische, vierseitige Krystalle ablagern; in Weingeist*), so wie in Aether, ist diese Substanz leichter löslich, welche Auflösungen sauer reagiren, dem Lichte ausgesetzt zersezt, indem Calomel gefällt, Sauerstoffgas frei wird, und die Flüssigkeit dann freie Salzsäure enthält; besonders leicht erfolgt die Entmischung, wenn in der wässerigen Solution zugleich organische Stoffe anwesend sind, worunter Eisweißstoff die stärkste Reaction ausübt, weßhalb solcher als Gegenmittel bei Sublimatvergiftungen angewendet wird; sonst zeigt sich der Aezsublimat flüchtig, und erleidet durch mehrere chemische Stoffe eine Zersezung.

Die Reinheit des Aezsublimats ergibt sich aus der farblosen Beschaffenheit, der vollständigen Auflösung in 3 Theilen höchstrectificirten Weingeist, endlich daß er sich gänzlich verflüchtigt; ein in Weingeist unlöslicher Rückstand rührt gewöhnlich von Calomel her, der mit Kalkwasser zusammengerieben schwarz

*) Merkwürdig ist, daß kampfserhältiger Weingeist ungleich mehr Aezsublimat auflöset, jedoch findet gleichzeitig Calomelbildung Statt, indem ein Antheil Chlor an den Alkohol übergeht, denn die Auflösung destillirt, erhält man ein chlorätherhältiges Produkt.

wird. — Da mancher käufliche Aëhsublimat bedeutend, und zwar einzelne (mehr grauweißen) Stücke mehr oder weniger, andere auch gar nicht calomelhältig sind, so erscheint es nöthig, ihn durch Auflösen in kochendem destillirten Wasser, Filtriren der heißen Solution und Krystallisiren zu reinigen.

Der Aëhsublimat wird theils in der einfachen Auflösung, theils mit verschiedenen Zusätzen innerlich so wie äußerlich medicinisch und zur Darstellung anderer Präparate angewendet; als besondere Magistralformeln kommen hier anzuführen:

a. *Liquor muriatis hydrargyri corrosivi.*

Liquor bichlorethi s. deutochlorethi mercurii, Solutio sublimati corrosivi aquosa, Aqua divina Fernellii; Aëhsu-
blimatflüssigkeit, aufgelöstes salzsaures Queck-
silberoxyd, wässerige Chlorquecksilberauflösung.
Selbe wird erhalten, wenn man

Aëhsu-
blimat 2 Drachmen zu Pulver zerrieben, dann
destillirtes Wasser 6 Unzen hinzusetzt, um die Auf-
lösung desselben zu bewirken, die man vor Einfluß des Lichtes
geschützt aufbewahrt.

Wie leicht zu entnehmen, enthalten 25 Gewichtstheile
einen Theil oder 100 Gran der Flüssigkeit 4 Gran des Salzes,
welche mit anderen Zusätzen, wie Rosenwasser, Gummischleim
Gerstenabsud, Leinsamendefokt u. dgl., als Collyrium, Lotion,
Injection, Gurgelwasser, so wie mit einem Syrup ꝛc. versetzt
u. dgl. angewendet wird.

ß. *Liquor muriatis hydrargyri spirituosus.*

Murias hydrargyri corrosivi spirituosus liquidus, Solutio
mercurii corrosivi alcoholica Swietenii v. Turnerii.

Aëhsu-
blimat 1 Scrupel werde in
rektificirtem Weingeist 19 Scrupel aufgelöst,
die Solution aber vor dem Lichteinflusse, und nicht lange (aus
der S. 237 angegebenen Ursache) aufbewahrt; sie enthält den
zwanzigsten Theil des obgenannten Salzes und wird entweder
mit einfachem oder aromatisch destillirtem Wasser, mit einem Syrup
u. dgl. versetzt innerlich, so wie mit Honig und einem schleimigen
Defokte als Gargarisma angewendet.

γ. Liqueur hydrargyri camphorati,
s. antisyphiliticus.

Quecksilber sublimat $\frac{1}{2}$ Drachme,
Kampfer 1 Drachme,
rektificirter Weingeist $9\frac{1}{2}$ Drachmen werden

aufgelöst.

δ. Solutio muriatis hydrargyri corrodens.

Quecksilber sublimat 1 Drachme,
concentrirte Salzsäure 2 Drachmen,
destillirtes Wasser 1 Unze werden vermischt.

Quecksilber sublimat mit Salzsäure geht eine besondere saure krystallisirebare Verbindung ein, die stark ägend wirkt, und demnach gegen syphilitische Geschwüre u. gebraucht wird.

e. Aether mercurialis.

Solutio sublimati corrosivi aetherea.

Quecksilber sublimat 16 Gran werden in
Aether 1 Unze aufgelöst.

d) Hydrargyrum chloratum mite.

Chloruretum hydrargyri, Protochloridum s. Chloroetum mercurii, Hydrargyrum muriaticum mite, Murias hydrargyri mitis, Mercurius dulcis, Calomelas, Aquila alba s. mitigata, Draco mitigatus, Hydrochloras hydrargyri oxydulati, Mercurius sublimatus dulcis, Manna metallorum, Panchyma, gogum minerale, Panacea mercurialis. Quecksilberchlorür, Quecksilberprochlorid, salzsaures Quecksilberoxydul, hydrochlorsaures Mercurioxydul, einfach Chlorquecksilber, milder oder versüßter Quecksilbersublimat, Calomel, Mercurialpanacée, milder Sublimat.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Quecksilberähs sublimat 4 Theile,

reinstes Quecksilber 3 Theile, werden in einem Glas- oder steinernen Mörser so lange gerieben, bis die Quecksilberfögelchen verschwunden, und Alles in ein graues Pulver

verwandelt worden, das in einem Glaskolben aus dem Sandbade sublimirt wird. Der erhaltene Sublimat werde nach dem Erkalten und Zerbrechen des Apparates herausgenommen, zu einem Pulver zerrieben, das mit heißem destillirten Wasser gut ausgewaschen, dann an einem dunklen Orte aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Um das Verstäuben des Nephsublimates während dem Zusammenreiben zu verhindern, ist es nothwendig, dieses unter Befeuchten von etwas Weingeist vorzunehmen, und dann das erhaltene gleichförmig graue Pulver auf Papier ausgebreitet, einige Zeit der Luft auszusetzen, damit der Weingeist wieder verdampfe. Die Sublimation nimmt man am besten in mehreren kleinen Kolben oder in 10—12 unzigen, dünnwändigen Mirturgläsern, deren Boden besonders nicht dick im Glase seyn darf, vor, welche man nur bis $\frac{1}{3}$ mit dem Gemenge anfüllt, darauf in ein Sandbad neben einander gestellt, wie beim vorigen Präparate angegeben, einem anfangs gelinden, dann bis zum Glühen der Kapelle und Sublimiren des Präparates verstärkten Feuer aussetzt, wobei gleichfalls anfangs die Mündung der Sublimirgefäße bis nach verdampfter Feuchtigkeit und des überschüssigen Quecksilbers offen gelassen, dann aber mit einem Kreidestöpsel versehen wird, wie man auch durch öfteres Einfahren mit einem starken Eisendrahte die Verstopfung jener zu verhindern trachten muß. Bemerket man, daß, wenn der Sand von einer Seite zurückgeschoben, der Boden der Gläser fast leer geworden, so läßt man das Feuer ausgehen, zieht solche noch vor dem Erkalten aus den Sande, besprengt sie mit kaltem Wasser, damit sie Risse bekommen, und der Sublimat sich leichter ablösen lasse, welchen man dann vorsichtig, damit nämlich keine Glastheile an demselben hängen bleiben, abnimmt, wie auch die schwarzgrauen, fein zertheiltes Quecksilber enthaltenden Theile, — die bei einer künftigen Sublimation verwendet werden können — absondert, weiters die größern Stücke in doppeltes starkes Papier eingeschlagen, mit einem Hammer zerkleinert, darauf in einem Porzellanmörser unter Zusatz von reinem Wasser zerreibt, das feine durch Schlemmen absondert, das gröbere aber mit neuerlichem Zusatz von Wasser zerreibt, bis alles gehörig fein präparirt worden, welches so erhaltene Pulver, nachdem es sich abgesetzt und die Flüssigkeit abgegossen worden, mehrmals mit aufgegossenem,

durch anhaltendes Umrühren in allseitige Berührung gesehtes warmes Wasser möglichst vollkommen auslaugt, nämlich bis das letzte mit Kaltwasser versetzt nicht mehr gelblich getrübt wird, wornach man das Pulver auf ein Filtrum sammelt, dieses in Fließpapier eingeschlagen an einem mäßig warmen Orte trocknet, endlich noch mit etwas Weingeist digerirt, abermals durch ein Filtrum von diesem getrennt, trocknet und sodann vor Einfluß des Lichtes geschützt aufbewahrt.

Aetiologie. Die Bildung des Calomels ergibt sich aus der Berücksichtigung der Zusammensetzung des Aëzsublimates, welcher, wie nachgewiesen, aus 1 Atom Quecksilber und 2 Atomen Chlor besteht; wird selbem ein Verhältniß Quecksilber zugesetzt und die Vereinigung durch Sublimation inniger bewirkt, so bildet sich Quecksilberchlorür, d. i. die Verbindung von 1 Atom Quecksilber und Chlor, welche in 100 Theilen 85,12 des erstern und 14,88 des letztern enthält. — 4 Theile Aëzsublimat erfordern stöchiometrisch 2,96 Quecksilber, um in Chlorür überzugehen; da aber 3 Theile desselben angewendet worden, so sind 0,04 von solchem im Ueberschusse vorhanden, welcher auch verflüchtigt wird; die Bildung des Chlorürs im reinen Zustande ist jedoch abhängig von der Sorgfalt, die man beim Vermengen der Ingredienzien anwendet, denn je anhaltender solches unter Zuthun von schwachem Weingeist Statt findet, um so mehr wird das Quecksilber vertheilt und gebunden, so daß dann durch Sublimation nur jenes mit um so geringerer Beimengung von freiem Quecksilber und Aëzsublimat erhalten wird; um sonach ein reineres, mehr entsprechendes Präparat zu erhalten, schreiben auch mehrere Pharmacopöen, wie die Pharm. horuss., sax., lond., bay., wirt. etc. vor, den erhaltenen Sublimat zu zerreiben und neuerdings zu sublimiren, wo dieses Präparat auch blendend weiß wie auch und durchscheinend, somit frei von Quecksilber erhalten wird, außerdem die Digestion des präparirten Pulvers mit Weingeist angegeben ist, um den noch beigemengten Aëzsublimat zu entfernen.

Früherhin hatte man den Calomel 3-, 6-, 12- bis 16mal sublimirt und nach diesem auch Panacea mercurialis, Aquila alba, Manna metallorum und Calomelas verus unterschieden, welcher wiederholt sublimirte Calomel auch in der medicinischen Präparatentunde.

Wirkung von dem gegenwärtig gebrauchten Präparate verschieden seyn soll; man sehe *Kaßners Archiv* 7. Bd., S. 402; in wie fern diese Behauptung gegründet, müssen genaue vergleichende physiologische Versuche entscheiden.

Um des zeitraubenden, lästigen Präparirens der sublimirten Verbindung überhoben zu seyn, hat man schon früherhin Vorrichtungen und Verfahrensarten angegeben, dieselbe während der Sublimation in vertheilten Zustand zu versehen, was nach *Henry* derart geschieht, daß man die Sublimation des Calomels aus einer kurzen und weithalsigen Retorte vornimmt, die man mit einem entgegengesetzt-zweihalsigen Spitzballon in Verbindung bringt, in welchem sich auch der Hals einer zweiten Retorte — Wasser enthaltend — mündet, das zum Sieden gebracht wird, wenn der Calomel zu sublimiren beginnt, so daß im Ballon die Dämpfe desselben und des Wassers zusammentreten und sich gleichzeitig condensiren, wo sich das präcipitirte Pulver sammt dem Wasser in der untergesetzten Flasche sammeln; wornach wieder neue Dämpfe in Berührung gelangen und so der Prozeß fortwährend Statt finden kann; die größte Schwierigkeit besteht darin, die Bildung der Wasserdämpfe und die Sublimation des Calomels gehörig zu leiten, damit nämlich jene nicht in zu großer Menge entwickelt in die entgegengesetzte Retorte tretend, die Operation stören, so wie anderseits durch die hohe Temperatur der Calomeldämpfe der Ballon oft dann Schaden leidet, wenn die Operation im besten Gange ist, weshalb auch verhältnißmäßig nicht zu viel Calomel verflüchtigt werden darf; vorzüglich muß die Retorte, woraus solcher sublimirt wird, bis an den Hals mit Sand umgeben werden, damit sich solcher nicht in demselben ansehe. Um dieses möglichst zu verhindern, gibt *Girault* (*Journal de Pharm.* 1841 p. 370) an, die Sublimation aus einer irdenen, kurzhalsigen, in einen Reverbiröfen eingesetzten Retorte und eben solchem Ballon vorzunehmen, in welchem mittelst eines Hahnes das Eintreten des Dampfes aus einer Weste etc. regulirt werden kann; durch eine im Boden des Ballons eingefittete, abwärts gehende Glasröhre fließt das verdichtete Wasser sammt dem Calomel ab, wie auch die überschüssigen Dämpfe entweichen, damit solche keine Spannung verursachen.

Um den mit Ausführung dieser Operation verknüpften Um-

ständigkeiten zu begegnen, hat man (Nepert. der Pharm. 5. Bd., S. 367) vorgeschlagen, den Calomel in einer Röhre zu sublimiren, in welcher man mittelst eines Blasebalges eine Luftströmung hervorbringt, durch welche die Dämpfe desselben so weit abgekühlt werden, daß sie sich pulverig condensiren, welche Methode (Annalen der Pharm. 20. Bd. S. 181) man derart verbesserte, daß die engere eingekittete, abwärts reichende, knieförmig gebogene Glasröhre mit einer Wolfe'schen, Wasser enthaltenden Flasche in Verbindung gesetzt wurde, während vom entgegengesetzten Ende die Luftströmung bewirkt wird, so daß die entweichende — Calomel mit sich führende — Luft durch das Wasser hindurch gehen muß, und an dieses den Calomel absetzt.

Aus Aethsublimat und Quecksilber läßt sich auch Calomel in pulverförmigem Zustande darstellen, wenn man erstere in der hinreichenden Menge destillirten, mit etwas Salzsäure versetzten Wassers auflöst, die Solution in eine Flasche bringt, und etwas weniger als die der angewendeten Menge Sublimat entsprechende Quantität metallisches Quecksilber (S. 241) hinzusetzt, dann Alles anhaltend mehrere Stunden hindurch schüttelt, bis sich ein ganz weißes Pulver gebildet hat, das dem Sedimentiren überlassen, darauf die Flüssigkeit ab- und zum Auslaugen reines Wasser wiederholt aufgegoßen, womit jenes durch Umschütteln in Berührung gesetzt, dann zur Entfernung des etwa beigemengten Quecksilbers mit verdünnter Salpetersäure digerirt, neuerlich ausgewaschen, endlich auf ein Filtrum gesammelt und getrocknet wird.

Das Quecksilber hat die merkwürdige Eigenschaft, mehreren Chloriden die Hälfte ihres Chlorgehaltes zu entziehen; schüttelt man daher solches mit einer Auflösung des salzsauren Eisenoxydes, so findet man, daß nach und nach deren braunrothe Farbe sich vermindert, und zuletzt grünlich wird, sohin dann nur salzsaures Eisenoxydul (Eisenchlorür) enthält, das weiter nicht mehr verändert wird, während sich jenes in ein graues Pulver verwandelt hat, das aus Calomel mit mehr oder weniger freiem, fein zertheiltem Quecksilber gemengt besteht; geschieht nun solches mit einer Auflösung von Aethsublimat, so findet ein gleicher Erfolg, jedoch mit dem Unterschiede Statt, daß Alles in Quecksilberchlorür übergeht; nur ist es nöthig, etwas überschüssigen Aethsublimat an-

zuwenden, um möglichst alles Quecksilber in die bezeichnete Verbindung überzuführen, das sonst ein mehr graues Pulver liefert, und jedenfalls durch Sublimation eine innigere Verbindung liefert, die sonst leicht mechanisch eingeschlossenes Quecksilber enthalten kann.

Die gewöhnliche, nach mehreren Pharmacopöen officinelle Methode, Calomel auf nassem Wege,

Calomel via humida paratus,

Mercurius dulcis praecipitatus s. purgans, Murias oxyduli hydrargyri praecipitatus, zu bereiten, besteht darin, eine verdünnte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls (siehe den Artikel: *S a h n e m a n n s* Niederschlag, Rubrik *h*) mit einer Solution des gereinigten Kochsalzes bis zur beendeten Fällung zu versetzen, den gebildeten Niederschlag alsobald von der Flüssigkeit zu trennen, dann anfangs mit reinem Wasser, zuletzt mit Weingeist sorgfältig auszuwaschen, endlich bei gelinder Wärme im Schatten zu trocknen.

Der Theorie gemäß wird die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch die Kochsalzsolution analog der Hornsilberbildung (S. 69) derart zerlegt, daß sich vermöge Austausch der Bestandtheile salpetersaures Natron (S. 65), das aufgelöst bleibt, dann Quecksilberchlorür, das in Form eines weißen Pulvers gefällt wird, bildet, wornach solches chemisch von dem auf trockenem Wege dargestellten Präparate, mit Ausnahme eines geringen, durch das Trocknen nicht gänzlich abgeschiedenen Wassergehaltes nicht verschieden wäre, aber in Bezug seiner Wirkung auf den Organismus erweist sich solches auf letzteren eingreifender, namentlich leichter Salivation und Purgiren verursachend, was einestheils dem mehr zerteilten Zustande des Präcipitates, theils der nicht immer ganz reinen Beschaffenheit desselben zugeschrieben wird, was zu mehrseitigen Controversen und abweichenden Bereitungsarten desselben Veranlassung gegeben hat, namentlich soll nach *M a r t i u s*, *H o p f f* und *L e u b e* (Annalen der Pharm. 9. Bd., S. 197 u. f. w., *B u c h n e r s* Repert. 6. Bd., S. 64, *W ü r t.* Correspondenzblatt 13. Bd., S. 95), die stark verdünnte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit einer reinen Calmiaksolution gefällt werden, welche Vorschrift auch von der Pharm. saxonica aufgenommen worden, gegen

welche aber, wie gesagt, Einsprache (pharm. Centralblatt 1837, S. 289) gethan, daß nämlich solches Ammoniak enthalte, und daher nicht mit dem auf die andere Weise dargestellten Präparate übereinkomme, wie überhaupt Salmiak auf den Calomel einwirkt*), und ihn theilweise auflöset, aus welcher Ursache auch nie, wie es nach mehreren Angaben geschehen solle, der Calomel mit Salmiakauflösung in der Absicht gewaschen werden darf, um den solchem beigemengten Aetzsublimat um so leichter zu entfernen.

Obwohl unter den entsprechenden Vorsichten, wie aus den Versuchen des Verfassers (man sehe das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 3. Heft, S. 87) hervorgeht, ein der medicinischen Anwendung vollkommen angemessenes Präparat auf nassem Wege dargestellt werden kann, so ist doch nicht zu läugnen, daß unter andern Umständen ein salpetersäurehaltiges Produkt erhalten wird, wie man sich überzeugen kann, wenn man den sonst gehörig ausgewaschenen Niederschlag in einem Medicinfläschchen im Sandbade erhitzt, wo sich anfangs Wasserdämpfe, dann rothe salpetrige Säure entwickeln; wornach Calomel mit gelber Farbe zurückbleibt, oder wenn stärkeres Feuer gegeben, sich solcher sublimirt, während rothes Dryd zurückbleibt.

Um sonach ein reineres Präparat zu erhalten, sind nachstehende Cautele in Anwendung zu bringen, und zwar:

1) Muß die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls stark mit destillirtem Wasser verdünnt, insbesondere auch mit Salpetersäure ziemlich angesäuert seyn, damit sich kein basisches Salz abscheide, was besonders zu berücksichtigen, wenn man die nach Fällung des Sahnemann'schen Präcipitates zurückbleibende Quecksilberlösung, wie betreffenden Ortes angegeben, auf Calomel zu benützen beabsichtigt.

2) Die Fällung des Niederschlages muß ohne Unterbrechung unter beständigem Umrühren bis zur Beendigung vorgenommen werden, damit der gebildete Präcipitat nicht mit der noch quecksilberhaltigen Flüssigkeit in Berührung bleibe, um die gegenseitige Reaction und die Bildung eines Doppelsalzes, zu welchem die

*) Erhitzt man Calomel und Salmiak mit Wasser, so wird jedenfalls eine auflösbare ammoniakhaltige Quecksilberoxydverbindung gebildet, und der ungelöst gebliebene Antheil ist durch das ausgeschiedene fein zertheilte Quecksilber grau.

Quecksilbersalze sehr geneigt sind, zu verhindern, was noch mehr der Fall, wenn man die Quecksilberoxydul-Nitratlösung in unausgesetztem Strome unter fleißigem Umrühren der Kochsalzanlösung, bis solche zerlegt ist, hinzusetzt.

3) Um das etwa mitgefällte basische Quecksilberniträt zu zersetzen, erscheint es zweckgemäß, den Niederschlag nach abgossener Flüssigkeit mit salzsäurehaltigem Wasser eine Zeit lang zu digeriren; fällt man mit Kochsalzlösung, so ist es angemessen, selber gleich Salzsäure zuzugeben, wodurch der gleiche Zweck erreicht wird.

4) Große Sorgfalt erheischt das Auswaschen, welches nur unvollkommen auf dem Filtrum*) erreicht werden kann; denn enthält der Niederschlag basisches Quecksilberniträt, so wird solches durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur unvollständig entfernt, und nimmt man hierzu heißes Wasser, so kann man wahrnehmen, daß der so behandelte Calomel dann mit Kaltwasser zusammengerieben anfänglich röthlich gefärbt, und erst darauf schwarz wird, was ein Zeichen ist, daß sich unter diesen Umständen eine dergleichen Oxydverbindung gebildet hat; in jedem Falle ist das sorgfältige Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser, auf die in der Anmerkung angegebene Weise, zuletzt auf dem Filtrum auch mit Weingeist vorzunehmen, da selbst reiner Calomel mit heißem Wasser behandelt, eine partielle Zersetzung erleidet.

Wenn man den durch Präcipitation erhaltenen Calomel in Medicingläsern mäßig erhitzt, bis nichts Gas- oder Dampförmiges mehr entweicht, so bakt solcher größtentheils zu einer krystallinischen, aber leicht zerreiblichen Masse zusammen (indem sich nur wenig in fester Form sublimirt), die dann zu Pulver gebracht, vollends mit dem gewöhnlichen Calomel übereinkommt.

*) Ueberhaupt ist das vollständige Auslaugen größerer Mengen der Niederschläge auf dem Filtrum immer schwierig und langwierig, denn die untern Schichten derselben erweisen sich meist noch salzig, während die obern Lagen schon rein sind, da mit jenen nur immer imprägnirte Flüssigkeit in Berührung kommt, auch solche dichter sind, und das Wasser weniger einwirken kann, daher es immer vorzuziehen, das Auslaugen wenigstens anfangs in den Präcipitirgefäßen durch fleißiges Umrühren mit dem Absüßwasser u. s. w. vorzunehmen.

Nach der Pariser und Londoner Pharmacopöe ist Calomel derart zu bereiten, daß man 5 Theile Quecksilber mit 6 Theilen Nitriolöl, wie S. 232 beschrieben, durch Destillation in schwefelsaures Quecksilberoxyd umwandelt, selbes mit $3\frac{1}{2}$ Unzen Quecksilber, dann $5\frac{1}{2}$ Unzen Kochsalz durch Verreiben innig hinzumengt, und dann auf die gewöhnliche Weise der Sublimation unterwirft, welche Methode in soferne einen Vorzug hat, daß man die Bildung von Aetzsublimat umgeht, sohin abgesehen von der Bildung des ersten Salzes durch eine einzige Operation Calomel erhält, der dann weiters, wie angegeben, behandelt werden muß.

Der Calomel bildet im sublimirten Zustande eine ungefärbte, an den äußern Flächen glänzende, innen aber strahlig krystallinische, sonst durchscheinende Substanz; nur wenn die Hitze stark war, ist selbe mehr oder weniger zu einer dichten Masse zusammengeschmolzen, die aber dennoch ein faferiges Gefüge besitzt; zerrieben bildet selbe ein weißes, nur ganz wenig gelbliches Pulver, das geruch- und geschmacklos, luftbeständig ist, dem Lichte ausgesetzt dunkler wird; kaltes Wasser und Weingeist haben hierauf keine Wirkung, mit ersterem gekocht, wird es, wie gesagt, theilweise zersetzt; erhitzt läßt er sich, ohne früher zu schmelzen, verflüchtigen, und erleidet durch Alkalien, so wie auch durch mehrere Säuren unter Mitwirkung einer höhern Temperatur, so wie durch viele andere Stoffe ohne diese eine Zersetzung; mit mehreren Chloriden, wie Kochsalz, Salmiak &c. zusammengebracht, geht das Chlorür eigenthümliche Verbindungen ein.

Ein fehlerfreies Präparat muß höchst fein zertheilt, daher nicht grobpulverig und nur blaß gelblich weiß, nicht aber mehr grau seyn, weder an kaltes Wasser noch an Weingeist etwas abgeben, sonst enthielte es Aetzsublimat, welche Flüssigkeiten dann mit Kalkwasser versetzt gelb werden; eben so darf es mit Wasser angerührt und dann eine Auflösung von Jodkalium zugetropft, nur grünlich, ohne alle Beimengung von Roth gefärbt werden; nicht minder darf die verdünnte Salpetersäure solchem fein Quecksilber unter Gasentwicklung entziehen, endlich ohne Rückstand sich sublimiren lassen. — Den käuflichen Calomel hat man nicht selten mit mehreren, sowohl löslichen als unlöslichen pulverigen Substanzen verfälscht, insbesondere oft bedeutend sublimathältig gefunden, weßhalb ein

besorgter Apotheker ihn zu kaufen kaum sich entschließen wird, da dessen Darstellung keiner besondern Schwierigkeit unterliegt. Die Anwendung des Calomels findet mit verschiedenen Zusätzen, sowohl innerlich wie auch äußerlich, sonach in Pulver-, Pillen-, Bolus-, Latwerg-, Linktus-, Salben-Form, als Injektion, Lotion u. dgl. medicinische Anwendung; mehrere der wichtigsten Magistralformeln sind in der zweiten Abtheilung angegeben zu finden.

e) Hydrargyrum muriaticum ammoniacale.

Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Murias hydrargyro-ammoniacalis insolubilis, Hydrochloras hydrargyricus cum oxydo hydrargyrico-ammoniato, Oxydum hydrargyricum cum chloreto ammonii, Hydrargyrum praecipitatum album, Mercurius praecipitatus albus, Mercurius cosmeticus, Lac mercuriale. Salzsäures Quecksilberammoniak, Hydrochlorsaures Ammoniak-Quecksilber, Quecksilber-Chlor-Ammonium, weißer Präcipitat, weißer Quecksilberniederschlag.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Quecksilberäthsublimat,

Salmiak, von jedem gleiche Theile, werden in genügender Menge destillirtem Wasser aufgelöst, die Solution filtrirt, dann so lange aufgelöstes kohlen-saures Natron hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit destillirtem Wasser gut ausgesüßt, dann im Schatten getrocknet und an einem dunklen Orte aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Die beiden Salze werden zuerst in einem Glasmörser durch Reiben innig vermengt, dann nach und nach destillirtes Wasser hinzugesetzt, bis die Auflösung derselben erfolgt ist, welche man durch weißes Papier filtrirt, letzteres auslaugt, und diese noch bis zum zwanzigfachen Gewichte des angewendeten Salzes mit demselben Wasser verdünnt, wornach man die Präcipitation in einem hohen Cylinderglase gleichfalls mit einer verdünnten Auflösung des kohlen-sauren Natrons unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe bis zur beendeten Fällung vorsichtig, d. h. ohne einen Ueberschuß des Fällungsmittels zuzugeben,

vornimmt, weßhalb man gegen Ende, wenn nämlich das Aufbrausen schwächer wird, die Operation unterbricht, den Niederschlag absetzen läßt, und die über demselben befindliche Flüssigkeit untersucht, ob sie durch kohlen-saures Natron noch weiter getrübt wird, in diesem Falle noch von selbst eine angemessene Menge zusetzt und weiter, wie angegeben, verfährt, dann aber, wenn solches nicht mehr erfolgt, alles der Ruhe überläßt, das über dem gebildeten Niederschlag stehende Fluidum abgießt, jenen mit destillirtem Wasser (aber nicht in beträchtlicher Menge) übergießt, durch Umrühren mit solchem in Berührung setzt, abermal ablagern läßt, dann aber auf ein Filtrum sammelt, und wenn die Flüssigkeit gänzlich abgelassen ist, noch einige Male, aber nicht lange Zeit hindurch und nicht mit viel Wasser auslüßt, endlich das Filtrum zwischen Fließpapier eingeschlagen, das Trocknen des Präparates und so auch das Aufbewahren, wie vorgeschrieben, vornimmt. — Von 100 Theilen Aetzsublimat und eben so viel Salmiak bekommt man 112 Theile Präcipitat.

Erläuterung. Aetzsublimat und Salmiak zusammengebracht, geben eine besondere leicht lösliche Doppelverbindung, die man sich bilden sieht, wenn man ein Stück des ersteren in eine Auflösung des letzteren legt, wo solches am Umfange immer mehr abnimmt und endlich sich auflöset, wozu eine verhältnißmäßig viel größere Menge Wasser erforderlich gewesen wäre; dampft man sodann die Auflösung ab, so erhält man ungefärbte plattgedrückte, rhombische, in spießige Nadeln sublimirbare Krystalle, die von den ältern Chemikern: Sal Alembrothi s. sapientiae, v. scientiae, Alembrothsalz, Salz der Weisheit oder Wissenschaft benannt, und unter dieser Bezeichnung, so wie als Muriate de mercure et d'ammoniaque nach der Pariser Pharmacopöe als officineller Artifek aufgenom-men, der jedoch nur durch anhaltendes Zusammenreiben der beiden Salze darzustellen ist.

Wird der Auflösung des Alembrothsalzes kohlen-saures Natron hinzugesetzt, so scheidet solches eine unlösliche Verbindung ab, die den weißen Präcipitat darstellt, dessen chemische Constitution aber von mehreren Chemikern abweichend angegeben wird, nämlich nach K a u n e und U l g e r n (Annalen der Pharmacie 18. Bd. S. 136 und 288, dann P o g g e n d o r f f s Annalen der Physik und Chemie 42. Bd. S. 385), welche zu deren Er-

mittlung Versuche anstellten, scheint hervorzugehen, daß derselbe eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Wasserstoffamid (S. 225) sey, wornach aus dem vorhandenen Salmiak durch das zugesetzte kohlensaure Natron unter Entwicklung von Kohlensäure (zum Theile auch unter Bildung von Bicarbonat) $AH^2 = Amid + H = Wasserstoffamid$ abgeschieden wird, das sich mit dem gleichzeitig anwesenden Quecksilberchlorid vereinigt und als unlöslich gefällt wird, während in der Flüssigkeit neugebildetes salzsaures Natron (Natriumchlorid) nebst unzerseht gebliebenem Salmiak aufgelöst bleibt, daher — nach vorhergegangener Neutralisirung mit verdünnter Salzsäure, derselben Aetzsublimat zugesetzt, neuerlich weißer Präcipitat gefällt werden kann, bis aller Salmiak zerseht worden.

Nach Mitscherlich (Poggendorffs Annalen 49. Bd. S. 401 u. s. w.) besteht der weiße Präcipitat aus Quecksilberoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid, wornach sowohl ein Antheil Salmiak wie auch Aetzsublimat zerseht, aus ersterem Ammoniak, aus letzterem aber Quecksilberoxyd abgeschieden wird, die sich vereinigen und mit dem unveränderten Quecksilberchlorid das in Rede stehende Präparat constituiren.

Nach Duflos besteht der weiße Präcipitat aus Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd und Salmiak, wobei aber zu bemerken, daß solcher den weißen Präcipitat aus einer Auflösung des Alembrothsalzes durch kohlensaures Ammoniak zu fällen angibt, wodurch der Niederschlag mit einen größern Gehalt von Salzsäure und Ammoniak gefällt wird, überhaupt ist solcher, je nach der Bereitungsart, von verschiedener Zusammensetzung, so schreiben mehrere Pharmacopöen vor:

Aetzsublimat in dem zwanzigfachen Gewichte destillirten Wassers aufzulösen und der filtrirten Solution Aetzammoniakflüssigkeit so lange unter fleißigem Umrühren zuzusetzen, als noch eine Trübung erfolgt; der gebildete Niederschlag wird alsobald auf ein Filtrum gesammelt, mit wenig destillirtem Wasser ausgefüßt, und wie angegeben getrocknet.

Die Zusammensetzung dieses Präcipitates nach Kanne und Ullger n ist von der Art, daß in solchem ein Verhältniß Wasserstoff weniger, dagegen 1 Atom Quecksilber mehr als im Obigen vorhanden, welches letzteres mit Amid vereinigt, Quecksilberamid, und

dieses mit Quecksilberchlorid den entstandenen Niederschlag bildet*), der demnach derart hervorgegangen, daß ein Antheil des Ammoniak und des Aethersublimates zerfällt, letzterer Chlor, ersteres Wasserstoff abgibt, woraus Salzsäure und aus diesen und dem übrigen Ammoniak, Salmiak entsteht, der sich in der über dem gebildeten Niederschlage befindlichen Flüssigkeit vorfindet, und nach dem Abdampfen derselben gewonnen werden kann, während das aus jenem hervorgehende Amid mit dem freigewordenen Quecksilber, und dieses weiter mit dem übrigen Quecksilberchlorid sich vereinigt, welche Verbindung als weißes, in Wasser unlösliches Pulver gefällt wird, jedoch durch längere Einwirkung der salmiakhaltigen Flüssigkeit, besonders bei etwas überschüssig zugesetztem Ammoniak, wird derselbe gleichfalls theilweise aufgelöst und verändert, weshalb, wie angegeben, solche nach beendeter Operation alsobald abzusondern, und das Präparat nicht mit viel Wasser auszulaugen, sondern die Entfernung der anhängenden Flüssigkeit durch Einschlagen des Filtrums zwischen Fliesspapier zu entfernen ist.

Nach einigen Pharmacopöen (Pharm. danica., hass., amstel., dubl. etc.) soll salpetersaures Quecksilberoxyd mit dem halben Gewichte bis gleichen Theile Salmiak gemengt, in einer hinreichenden Menge (12 — 16 Theile) destillirtem Wasser aufgelöst, dann die filtrirte Solution durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt werden, welcher gebildete Niederschlag aber in seiner Zusammensetzung gleichfalls von dem aus dem Alembrothsalze gefällten Präparate an und für sich, dann je nachdem das Quecksilbernitrat beschaffen, und die Flüssigkeit mehr oder weniger verdünnt worden, abweichen wird; denn obwohl Salmiak vorhanden, so wird doch nebstbei auch eine salpetersaure ammoniakhaltige Quecksilberoxyd-Verbindung gefällt; man vergleiche dießhalb Annalen der Pharmacie Bd. 26, S. 203.

Selbst jener Niederschlag ist vom officinellen weißen Präcipitate nach K a n n e (Annal. de Chim. et de Phys. 52. Bd. S. 380) verschieden, der sich bildet, wenn man die Auflösung

*) Nachdem die Verschiedenheit der nach beiden Methoden dargestellten Präparate dargethan, so wird auch unbezweifelt die medicinische Wirkung derselben abweichen, worauf also jedenfalls Rücksicht zu nehmen.

des Nembrothsfalzes durch Aeskali zersezt, welcher nämlich einen verhältnißmäßig größern Ammoniakgehalt besitzt; sonst kommt noch zu bemerken, daß das officinelle Präparat sowohl durch einen Ueberschuß des Fällungsmittels, welches aus jenem sowohl Ammoniak ausscheidet, als auch Chlor entzieht, entmischet, wornach Quecksilberorydhydrat, eigentlich eine basische Quecksilberchloramid-Verbindung gebildet, die auch entsteht, wenn der Niederschlag anhaltend, besonders mit warmen Wasser behandelt, wodurch solcher gelb gefärbt, und nur dann wieder weiß wird, wenn man ihn mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, die besagtes Drydhydrat, jedoch je nach der angewendeten Menge derselben auch mehr oder weniger der in Rede stehenden Doppelverbindung auflöset, woraus sich die Nothwendigkeit der Berücksichtigung obangegebener Vorsichtsmaßregeln bei dessen Darstellung ergibt.

Was die Eigenschaften des obgedachten Nembrothsfalzes betrifft, so krystallisirt solches nach dem Verdampfen der Auflösung, wie bereits angegeben, in platten, rhombischen, glänzenden Prismen, die geruchlos sind, einen scharf metallischen Geschmack besitzen, an der trockenen Luft matt und undurchsichtig werden, indem sie bei 6 pCt. Wasser verlieren, sich in Wasser leicht auflösen, und erhitzt verflüchtigen; jedoch bilden sich hierbei zwei in ihrer chemischen Zusammensetzung verschiedene Sublimate, nämlich eine mehr salmiak- und eine mehr quecksilberhaltige Verbindung, welche letztere in langen glänzenden Nadeln sich mehr unterhalb jener ablagert.

Der weiße Präcipitat bildet dagegen ein ganz weißes Pulver, oder unzerrieben eine dergleichen ziemlich schwere Masse, die geruchlos ist, einen anfangs unmerklichen, dann aber widrig metallischen Geschmack äußert; an der Luft und dem Lichte ausgesetzt, erleidet solcher vollkommen trocken keine Veränderung, wohl aber durch letzteres im feuchten Zustande; Wasser löset ihn eigentlich nicht auf, doch mit selbem längere Zeit in Berührung gelassen, besonders aber damit erwärmt, wird er (S. 251) gelb, und die Flüssigkeit enthält dann Salmiak, späterhin auch Quecksilber, woher die angegebene Löslichkeit zu erklären; Alkohol hat hierauf gar keine Wirkung; einer höhern Temperatur ausgesetzt, ist der Erfolg verschieden, je nach der einwirkenden Hitze; wird solche allmählig bis 240° gesteigert, so schmilzt

zuerst der weiße Präcipitat zu einer gelblichen Flüssigkeit, entwickelt darauf eine große Menge Ammoniakgas, ohne eine Spur von Stickstoff, und es sublimirt sich dann, nachdem die Masse wieder fester und dunkler geworden, Quecksilberchlorid-Ammoniak; bei rascher Erhitzung wird aber nebst Ammoniak auch Stickstoffgas entwickelt, und es sublimirt Calomel, endlich einer Temperatur dem Siedepunkte des Quecksilbers ausgesetzt, bis sich Calomel zu verflüchtigen beginnt, und dann die Operation unterbrochen, bleibt eine rothe krystallinische Substanz zurück, welche eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberstickstoff ist, die stärker erhitzt, in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerfällt. — Der durch Ammoniak aus dem Quecksilbersublimat gefällte weiße Präcipitat schmilzt nicht, erleidet aber eine analoge Zersetzung — sonst löset sich das in Rede stehende Präparat in Salzsäure auf, und erleidet durch die fixen Alkalien die schon angegebene Entmischung.

Ein gehörig beschaffenes Präparat muß ganz weiß, locker in Salzsäure gänzlich ohne Brausen löslich seyn, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, nicht schwarz werden, endlich erhitzt keinen Rückstand hinterlassen. — Ein gelb oder grau gefärbter Quecksilberniederschlag, der mit Kali lange gerieben keinen Ammoniak entwickelt, ist zum medicinischen Gebrauche unanwendbar.

Die Anwendung geschieht meist äußerlich, nur in besondern Fällen innerlich in Pulver-, Bolus- und anderer Form; mehrere weißen Präcipitat enthaltenden Salben u. dgl. finden sich unter den betreffenden Rubriken der pharmaceutischen Präparate.

f) Murias hydrargyro - ammoniacale solutus.

Liquor muriatis hydrargyro - ammoniacalis, Liquor hydrargyri ammoniati, Liquor ammoniaco-mercurialis, Liquor hydrargyri muriatici corrosivi cum sale ammoniaco, Bichloretum hydrargyri cum hydrochlorate ammoniaco solutum, Liquor mercurialis, Aqua mercurialis composita, Liquor ammoniaco-mercurialis, salzsaure Quecksilber-Ammoniakflüssigkeit, aufgelöstes salzsaures Ammoniak = Quecksilberoxyd, Ammonium = Quecksilberchloridflüssigkeit, ammoniakhaltige Aetzsublimatlösung, Mercurial = Wasser.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Quecksilberäszsublimat 16 Gran,
gereinigter Salmiak 1 Drachme, werden in
destillirtem Wasser 4 Pfund aufgelöst und
die filtrirte Solution in Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die in einem Glasmörser zusammengeriebenen Salze werden nach und nach mit 3 Pfund destillirtem Wasser in Berührung gesetzt, die erhaltene Solution durch weißes Papier filtrirt und mit dem noch fehlenden Pfund Wasser das Filtrum ausgewaschen, um alles vom Papier eingesaugte Salz in die Flüssigkeit zu bekommen, welche, wie aus dem S. 249 Gesagten, Alembrothsalz, nur mit einem größeren Verhältnisse Salmiak enthält.

Dieselbe ist farblos, klar, durchsichtig, geruchlos, aber von salzigmetallischem Geschmack, gibt mit kohlensaurem Natron, Ammoniak, so wie mit Kalkwasser zusammengebracht einen weißen Niederschlag, und enthält in jeder Unze $\frac{1}{3}$ Gran salzsaures Quecksilberoxyd.

Die dieses Präparat aufführenden Pharmacopöen weichen im Verhältnisse der Zuthaten von obiger Vorschrift ab; so läßt die Pharm. horuss. und Andere 24 Gran Aezsublimat und eben so viel gereinigten Salmiak in 2 Pfund destillirtem Wasser auflösen, und bezeichnet die Flüssigkeit als Liq. hyd. mur. corr., wozu nach einigen Angaben noch 1 Unze Rosenhonig hinzuzusetzen kommt; sonst unterscheidet man noch:

Solutio muriatis hydrargyri et ammoniae fortior,
welcher durch Auflösen von 18 Gran Aezsublimat und 1 Drachme Salmiak in 1 Pfund destillirtem Wasser; die verdünnte salzsaure Quecksilberoxyd - Ammoniaksolution aber durch Zusetzen von so viel Wasser, daß die dreifache Quantität Flüssigkeit erhalten werde, dargestellt wird, dann:

Solutio muriatis hydrargyri corrodens,
welche erhalten wird, wenn man 1 Drachme Aezsublimat und 2 Drachmen Salmiak in 1 Unze schwachen Weingeist auflöset, und die bewirkte Solution filtrirt.

Obige officinelle Mercurialflüssigkeit ist wesentlich von jener verschieden, die insbesondere, als:

Aqua phagedaenica,

Aqua mercurialis rubra, Liquor muriatis hydrargyro-calcarei, Aqua muriatico-mercurialis rubra, Lotio hydrargyri lutea, Solutio muriatis calcis hydrargyrata, Phagedaenisches Wasser, Altschadenwasser, rothe Quecksilberflüssigkeit, kalkhaltige Mercurialsolution bezeichnet, und nach der ältern österreichischen Pharmacopöe erhalten wird, wenn man 1 Drachme Quecksilber äh sublimat in einem gläsernen Mörser zerreibt, und nach und nach 1 Pfund frisch bereitetes Kalkwasser zusetzt, dann die erhaltene rothgelbe Flüssigkeit aufbewahrt.

Beim Zusammenkommen des Aëhsublimats mit Kalkwasser erleidet ersterer eine eigenthümliche Zersetzung, nämlich es wird entweder wegen Austausch der Bestandtheile zwischen Kalk und jenem: Calciumchlorid und Quecksilberoxyd — oder nach der ältern Ansicht vermöge partieller Wasserzersetzung letzteres und Salzsäure, die sich mit dem verhältnismäßigen Antheil Kalk verbindet, sohin salzsauren Kalk darstellt — gebildet; das jedenfalls entstehende Quecksilberoxyd wird aber nicht als solches, sondern mit einem Antheil Quecksilberchlorid verbunden als Drydchlorid (S. 231) gefällt; diese Zersetzung geht aber nur bis zu einem bestimmten Punkte vor sich, denn filtrirt man die gelbe Flüssigkeit und untersucht sie mit reinem Ammoniak, Schwefelwasserstoffflüssigkeit *cc.*, so findet man sie quecksilberhältig, ohne daß aber Kalkwasser einen weitem Niederschlag hervorbringt, ja man bemerkt im Gegentheil, daß das abfiltrirte Fluidum freien Kalk enthält, wie man schon aus der Reaction derselben und der Bildung eines farbenspielenden Häutchens der Luft ausgesetzt, wahrnehmen kann; dampft man selbe ab, so erhält man ungefärbte prismatische hygroskopische quecksilberhältige Krystalle; folglich ist der übrige Antheil Aëhsublimat mit dem Calciumchlorid (salzsauren Kalk) als eine besondere Doppelverbindung in der Flüssigkeit enthalten, wie überhaupt Chloride unter sich vereinigen und salzartige Zusammensetzungen bilden, wie schon aus der Bildung des Nembrotzsalzes (S. 249), des Goldsalzes (S. 93) *cc.* hervorgeht.

Dem Gesagten zufolge enthält das phagedänische Wasser Quecksilbercalciumchlorid (salzsauren Quecksilberoxydkalk) im aufgelösten Zustande, und darin sich längere Zeit suspendirt (schwimmend) erhaltendes Quecksilberoxydchlorid, welches sich späterhin vollständig ablagert, so daß das über dem Präcipitate stehende Fluidum wasserhell erscheint; jedoch bemerkt man, daß je nach Beschaffenheit des Kalkwassers, dann dem Verfahren, ob man nämlich gleich das ganze Kalkwasser mit dem Aetzsublimat, oder nach und nach zusammenbringt, dasselbe im Ansehen und sonstiger Beschaffenheit verschieden ausfällt, indem manchmal der Präcipitat mehr roth, pulverig ist und sich bald ablagert, im andern Falle aber mehr gelb, flockig und nur langsam sich zu Boden senkt; unbezweifelt bewirkt den Unterschied der überschüssig vorhandene Kalk, welcher auf das obgedachte Oxydchlorid weiter einwirkt, Quecksilberoxydhydrat frei macht, welches gelb und feiner zertheilt ist, woraus sich ergibt, daß, da man vom phagedänischen Wasser verlangt, daß es lange die gelblich trübe Beschaffenheit beibehalte, es zweckgemäß erscheint, den Aetzsublimat durch anhaltendes Verreiben unter Zusatz von etwas Wasser in ein ganz feines Pulver zu verwandeln, das man dem gehörig beschaffenen Kalkwasser zusetzt, dann durch anhaltendes Schütteln die gegenseitige Einwirkung befördert, so daß sich kein unveränderter Aetzsublimat ablagere.

Die Beschaffenheit des phagedänischen Wassers ergibt sich aus dem Obgesagten; es bildet nämlich eine rothgelbe, undurchsichtige, nur nach längerer Zeit unter Ablagerung eines eben so gefärbten Bodensatzes klar werdende Flüssigkeit, die in der Regel nur zum äußerlichen Gebrauche als Umschlag u. dgl. verwendet wird.

Sollen andere Zusätze beigegeben werden, so dürfen diese nicht mit den Aetzsublimat gerieben und dann das Kalkwasser hinzugebracht, sondern dem fertigen phagedänischen Wasser beigegeben, und zwar die Tinkturen und sonstigen Fluida unmittelbar, die Extrakte u. dgl. aber zuvor in etwas Wasser aufgelöst werden.

Die übrigen dieses Arzneimittel als officinell anführenden Pharmacopöden weichen gleichfalls im Verhältnisse der Zuthaten ab, so die Pharm. horuss. u. m. a. läßt 24 Gran Aetzsublimat

mit 16 Unzen Kalkwasser versehen, die Pharm. bavar. aber 2 Drachmen des erstern und 12 Unzen des letztern nehmen, wovon nach der letzteren Vorschrift bereitete phagedänische Wasser um so mehr des obbesagten aufgelösten Quecksilbersalzes, dagegen nach ersterer Angabe bedeutend weniger desselben enthält; die übrigen Formeln variiren zwischen $\frac{1}{2}$ Drachme bis 1 Drachme auf 1 Pfund Kalkwasser.

g) Hydrargyrum nitricum.

Nachdem es ein Oxydul und Oxyd vom Quecksilber gibt, die beide salzfähige Basen sind, so unterscheidet man auch:

a. Hydrargyrum nitricum oxydulatum,

Nitras oxyduli hydrargyri, Nitras hydrargyrosus, Mercurius pronitrosus, Mercurius nitrosus frigide paratus alius, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberoxydulnitrat, oxydulirtes salpetersaures Quecksilber.

Um dieses Salz zu erhalten, verfährt man zweckgemäß nachstehender Weise:

Concentrirte reine Salpetersäure 1 Theil werde nach den Regeln der Kunst durch langsame Eintropfen in destillirtes Wasser 3 Theile verdünnt; in diese in einer Glasflasche oder Kolben befindlicher Mischung

reines Quecksilber 1 Theil eingetragen, und Alles mehrere Tage lange an einem kühlen Orte, oder wenn nöthig, das Gefäß in kaltes Wasser gestellt, der Ruhe überlassen, während welchem sich unter schwacher Gasentwicklung Krystalle oder eine krystallinische Masse bildet, die das noch ungelöste Metall bedeckt, daher um die weitere Einwirkung auf solches zu begünstigen, man die Flüssigkeit sammt dem Quecksilber in ein anderes Gefäß überleeren kann; sollte jedoch die Gasentwicklung zu heftig vor sich gehen, so muß man der Flüssigkeit noch etwas destillirtes Wasser zusetzen, eben so wenn das abgeschiedene Salz gelb wird. Wenn keine Krystalle sich mehr absondern, und keine Gasentwicklung mehr zu bemerken, bringt man das Gefäß, sämmtliche Krystalle und die Flüssigkeit enthaltend, in ein Wasserbad, worinnen man solches ganz gelinde so weit erwärmt, als

Präparatentunde.

nöthig, alles Salz aufzulösen, wobei aber Rücksicht zu nehmen, daß immer ein geringer Antheil Quecksilber ungelöst vorhanden, daher wenn sich solches schon früher aufgelöst haben sollte, eine verhältnißmäßige Menge wieder zuzusetzen ist; die so gebildete Solution wird, wenn nöthig, noch warm durch weißes Druckpapier filtrirt, sonst aber alsogleich in eine Porzellanschale überleert, und darinnen dem langsamen Erkalten überlassen, wo sich dann ziemlich große Krystalle vorfinden werden, von welchen man die obenanstehende Flüssigkeit abgießt, selbe mit Zusatz von dem ungelöst gebliebenen Quecksilber bei gelinder Wärme vorsichtig, d. h. nicht zu weit abdampft, dann wie früher und so noch weiter, wenn nöthig mit neuerlichem Zusatz von etwas Quecksilber verfährt, als sich noch Krystalle bilden, die auf weißes Papier gelegt, und mit diesem bedeckt ohne Anwendung aller Wärme getrocknet, aufbewahrt werden.

Erklärung. Kommt Quecksilber unter den obangegebenen Umständen mit verdünnter Salpetersäure zusammen, so wird solches unter partieller Zersetzung der letzteren sohin unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas oxydulirt, das sich mit der übrigen Salpetersäure verbindet, und im Verhältnisse der sich vermehrenden Concentration der Flüssigkeit krystallinisch abscheidet, zum Theile aber im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, nach Verdampfung des letzteren jedoch auch im festen Zustande erhalten wird; die chemische Constitution des erhaltenen Salzes ist jedoch von der dießfälligen Behandlungsweise abhängig; wird nämlich kein bedeutender Ueberschuß von Quecksilber angewendet, dauert die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure nur so lange, bis die Gasentwicklung unmerklich geworden, und verfährt dann wie angegeben, so bekommt man ein Salz, das aus 1 Atom Quecksilberoxydul, 1 Atom Salpetersäure und 2 Atomen Wasser besteht, also als neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul betrachtet wird; läßt man aber die Flüssigkeit längere Zeit hindurch auf viel Quecksilber in der Kälte einwirken, so bildet sich eine Verbindung von 3 Atomen Quecksilberoxydul, 2 Atomen Salpetersäure und 3 Atomen Wasser, also zwei Drittel salpetersaures Quecksilberoxydul, das sich sowohl durch die äußere Form als besonderes Verhalten unterscheidet; außerdem bemerkt man, daß sich zuweilen nebst ungefärbten auch gelb-

gefärbte Salzmassen ablagern; gießt man die über solchen stehende Flüssigkeit ab, und läßt jene in den offenen Glasgefäßen der Luft- einwirkung ausgesetzt, so entwickeln sich rothe Dämpfe von sal- petriger Säure, während solche in diesem Verhältnisse blässer, endlich ungefärbt werden, und ein noch mehr basisches Quecksilber- oxydulnitrat oder eine Vereinigung von diesem und dem gewöhnli- chen Salze darstellen, wie überhaupt je nach der Stärke der Säure, Dauer der Wirkung und den sonst Einfluß habenden Umständen sich mehrere Verbindungs-Modificationen zwischen Quecksilberoxy- dul und Salpetersäure bilden können (m. s. M i t s c h e r l i c h in Poggd. Annalen 9. Bd. S. 337. K a n n e in Annalen der Chemie 26. Bd. S. 196, N o s e Poggd. 53. Bd. S. 117).

Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul bildet unge- färbte rhomboidische Prismen oder auch schuppig übereinander ge- lagerte krystallinische Krusten, die geruchlos sind, einen metal- lisch ekelhaften Geschmack besitzen, die Haut dunkelroth färben, sich in einer kleinen Menge Wasser auflösen, mit einer größern Menge desselben zusammen gebracht, scheidet sich ein weißes (selbst gelbliches) Pulver ab, das eine basische Verbindung ist, während eine saure im Wasser sich auflöst; wendet man solches im heißen Zustande an, so zerfällt es zum Theile in salpetersaures Quecksil- beroxyd, das aufgelöst wird, und in basisch untersalpetrigsaures Quecksilberoxydul, das in Form eines gelben Pulvers sich abson- dert und mit Wasser gekocht, weiter in Oxydsalz und metallisches Quecksilber zerfällt, demnach dessen Farbe fast schwarz wird, ja so- gar später auch Metallkugeln zum Vorschein kommen; wird das krystallisirte Salz einer höhern Temperatur ausgesetzt, so entweicht salpetrige Säure nebst Wasser, und es bleibt Quecksilberoxyd im Rückstande.

Das zwei Drittel salpetersaure Quecksilber- oxydul ist hauptsächlich darin verschieden, daß es in viel grö- ßeren farbenlosen etwas schiefen durchsichtigen Prismen krystalli- sirt, die an der Luft matt, und dem Lichte ausgesetzt leicht gelb werden, sonst in einer geringen Menge Wasser unter Beihilfe gelinder Wärme löslich sind, durch eine größere Quantität aber wie die obbeschriebene Verbindung u. s. w. zerlegt werden.

Das Quecksilberoxydulnitrat wird theils zur Darstellung anderer Präparate, wie des Calomels auf nassem Wege (S. 244)

des Hahnemann'schen Niederschlages u. dgl., zuweilen auch als Arzneimittel im aufgelösten und noch mit destillirtem Wasser verdünnten Zustande, endlich auch als Reagens um Salzsäure, Schwefelwasserstoff ic. zu ermitteln, angewendet. — Um die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung:

Liquor hydrargyri nitrici oxydulati,

Nitras hydrargyri liquidus; Liquor nitratis hydrargyri Bellostii, Liquor mercurii frigore paratus, Bellost's Flüssigkeit zu erhalten, wird nach der preussischen Pharmacopöe krySTALLISIRTES salpetersaures Quecksilberoxydul 1 Unze in einem Glasmörser zerrieben, dann:

Salpetersäure 1 Drachme, und nach genauem Vermengen:

destillirtes Wasser 7 Unzen, oder so viel hinzugesetzt, daß das specifische Gewicht der Flüssigkeit 1,100 betrage, welche filtrirt, und mit Zusatz von etwas Quecksilber in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt wird.

Der Zusatz von Salpetersäure ist nöthig, damit sich beim Zusammenkommen mit Wasser kein basisches Salz abscheide und jener vom Quecksilber, damit durch Einfluß der Luft kein Drydsalz sich bilden könne.

Die übrigen Pharmacopöen weichen im Verhältnisse des Wassers zum Salze oder darin ab, daß sie die kalt bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure unmittelbar mit Wasser verdünnen lassen; jedoch um ein mehr gleichförmiges Mittel zu erhalten, ist es jedenfalls entsprechender, das krySTALLISIRTE Salz in einer bestimmten Menge wie oben angegeben, oder auch in dem Verhältnisse, daß von 1 Theil Salz genau 10 Theile dem Gewichte nach Flüssigkeit erhalten werden, aufzulösen.

Wenn die Solution gehörig beschaffen, so dürfen in solcher, nach vollständiger Fällung mit Kochsalzauslösung (S. 244), Alkalien, Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür keinen Niederschlag mehr bewirken.

β. Hydrargyrum nitricum oxydatum.

Nitras oxydi hydrargyri, Nitras hydrargyricus, Deutonitras mercurii, Mercurius nitrosus calide paratus, salpe-

ter saures Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydnitrat, heiß bereitetes salpetersaures Quecksilber.

Um dieses Salz zu erhalten, wird in einem Kolben 1 Theil Quecksilber mit der doppelten Menge, mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnter Salpetersäure übergossen, sodann mäßig so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr Statt findet, die, wenn sie zu heftig seyn sollte, gleichfalls durch Zusatz von destillirtem Wasser zu mäßigen ist; nun wird, wenn auch alles Quecksilber aufgelöst worden, eine Probe der Solution mit Kochsalzauflösung versetzt, um zu erforschen, ob durch solche noch eine Trübung erfolgt; ist solches der Fall, so enthält jene noch Drydulsalz, zu dessen höherer Drydirung noch verhältnißmäßig Salpetersäure zugesetzt, und weiter erhitzt werden muß, bis ein Tropfen der Quecksilberflüssigkeit in die besagte Kochsalzauflösung gebracht, keinen Niederschlag mehr bewirkt, wornach selbe in eine Porzellanschale überleert, bis zum Krystallisationspunkte bei mäßiger Wärme abgedampft, und das nach dem Erkalten abgesetzte Salz von der Flüssigkeit getrennt, alsobald in wohl zu verschließende Gefäße gebracht, die Mutterlauge weiter concentrirt, u. s. w. verfahren wird.

Die Bildung des salpetersauren Quecksilberoxydes ergibt sich aus dem S. 288 Gesagten; um jedoch sicher zu seyn, daß kein Drydulsalz vorhanden, ist die angegebene Probe vorzunehmen; denn wird Quecksilber mit mäßig concentrirter Salpetersäure nicht anhaltend genug erhitzt, so wird dasselbe theilweise in Dryd- und Drydulnitrat umgewandelt, welches letztere durch Kochsalz zerlegt und Calomel (S. 244) gefällt wird, während das Drydsalz keinen Niederschlag bewirkt.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd, wie es durch Verdunsten der Auflösung in kleinen, ungefärbten, äzend scharf schmeckenden, am Lichte gelb werdenden, an der Luft zerfließlichen Prismen erhalten wird, ist aber keine stöchiometrisch neutrale Verbindung; denn solche besteht aus 2 Atomen Dryd, 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser, welch letzteres gleichsam die Stelle des zweiten Atomes Säure vertritt; durch Wasser zerfällt solche in ein saures und überbasisches ($\frac{1}{4}$) Nitrat, in salpetersäurehaltigem Wasser ist aber das in Rede stehende Salz vollkommen löslich, woraus dann die firen Alkalien Quecksilberoxydhydrat (S. 231) fällen.

Das krySTALLisirte salpetersaure Quecksilberoxyd findet wegen dessen deliquescirender Eigenschaft nur selten unmittelbare Anwendung, mehr die Auflösung desselben unter der Bezeichnung:

Liquor hydrargyri nitrici oxydati,

Liquor mercurii nitrici oxydati, Mercurius nitrosus liquidus, welche aber nach der preussischen und mehreren anderen Pharmacopöen dargestellt wird, wenn man rothes Quecksilberoxyd 1 Unze in hinreichender Menge Salpetersäure, früher mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt, mit Hilfe gelinder Wärme in einem Kolben u. auflöset, dann die Flüssigkeit mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, daß das Gewicht derselben 8 Unzen betrage, welche nach längerem Sedimentiren klar abgegossen und in einem gut verstopften Gefäße an einem dunklen Orte aufbewahrt wird.

Sonst läßt sich die salpetersaure Quecksilberoxydflüssigkeit noch darstellen, wenn man das vorbeschriebene krySTALLisirte salpetersaure Quecksilberoxyd mit der doppelten Menge destillirtem Wasser zusammenreibt, dann so viel Salpetersäure unter fleißigem Umrühren zutropft, als zur Auflösung des abgeschiedenen basischen Salzes nöthig, endlich der Solution noch so viel destillirtes Wasser zusetzt, daß das spec. Gewicht derselben 1,180 betrage.

Selbe bildet eine wasserhelle klare Flüssigkeit von ungemein metallisch scharfem Geschmacks, die Haut und andere thierische Substanzen braun färbt, durch Erwärmen sich bis zu einer Dichtigkeit von 3,470 spec. Gewicht concentriren läßt, in diesem Zustande ein gelbes öliges Fluidum darstellt, die deswegen Quecksilberöl oder Quecksilberbalsam (Oleum s. Balsamum mercurii) benannt worden, und durch weiteres Verdampfen Säure verliert, wornach wieder basisch salpetersaures Quecksilberoxyd erhalten wird.

Wenn dieses Präparat gehörig beschaffen, darf es weder durch salpetersaures Silber, noch durch Kochsalzauslösung getrübt werden, welche erstere vorhandenes Chlor anzeigen würde.

h) Hydrargyrum oxydulatum nitricammoniatum.

Oxydulum hydrargyri ammoniacale, Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Mercurius praecipitatus niger Hahnemanni,

Mercurius solubilis Hahnemanni, Oxydum hydrargyrosus cum nitrate ammoniaco-hydrargyroso, Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum, Nitras ammoniacus cum oxydo hydrargyroso, Protoxydum hydrargyri nitrico-ammoniacale, Subpronitras hydrargyri et ammoniae, Turpethum nigrum; Hahnemann's ammoniakalischer Quecksilberniederschlag, salpetersaures ammoniakhaltiges Quecksilberoxydul, Hahnemann's auflösliches Quecksilber, Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Quecksilberoxydul-Ammoniak, Hahnemann's schwarzes Quecksilberoxydul.

Die neueste Ausgabe der österreichischen Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Reinstes Quecksilber 2 Unzen, werde nach und nach an einem kühlen Orte in

verdünnter reiner Salpetersäure 4 Unzen aufgelöst. Von den gebildeten, getrockneten und zu Pulver zerriebenen Krystallen werden 2 Unzen in

destillirtem Wasser 50 Unzen, welchem verdünnte Salpetersäure 1 Drachme und 40 Gran zugesetzt worden, aufgelöst, die so erhaltene Solution filtrirt und:

flüssiges reines Ammoniak von 0,970 spec. Gewicht, 6 Drachmen derart zugesetzt, daß man solches mittelst einer Glasröhre bis auf den Boden des Gefäßes bringt; den so gebildeten Niederschlag mit warmen destillirtem Wasser von 24° R. ansüßt, durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, dann bei gelinder Wärme trocknet.

Um ein Präparat von entsprechender Beschaffenheit zu erhalten, sind nachstehende Punkte zu berücksichtigen, und zwar ist vor allem auf die Darstellung eines reinen krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxyduls das Augenmerk zu richten, zu welchem das gleichfalls reine Quecksilber in einem Kolben oder Cylinderglas mit der angegebenen Menge verdünnter vollkommen reiner Salpetersäure von 1,170 bis 1,200 übergossen, dann das Gefäß an einem kühlen Orte (im Keller), im Sommer auch in kaltes Wasser gestellt und mehrere Tage lang ruhig stehen gelassen, binnen welcher Zeit sich eine Quantität des besagten Salzes krystallinisch abgelagert haben wird, von dem man die

überstehende saure, gleichfalls quecksilberhaltige Flüssigkeit möglichst, wie auch das überschüssige ungelöst gebliebene Metall abgießt, die man weiters der gegenseitigen Einwirkung überlassen, und die neuerlich gebildeten Krystalle zu demselben Zwecke, die saure, kein Salz mehr ausscheidende Flüssigkeit aber, wie S. 257 angegeben, benützen kann.

Das mit ganz wenig destillirtem Wasser ab gespülte, dann zwischen weißem Fließpapier abgetrocknete Salz kommt nun, abgewogen, in einen Glasmörser, wird darin fein zerrieben, die Hälfte der vorgeschriebenen verdünnten reinen Salpetersäure zu demselben, die andere Hälfte aber etwa einem Pfunde Wasser zugefetzt, welches angesäuerte Wasser man nach und nach unter unausgesetztem Umrühren dem zerriebenen Salze zumischt, um dessen Auflösung zu bewirken, so daß möglich wenig einer basischen, meist gelblich werdenden Verbindung sich bilden könne; die so bereitete Solution wird durch weißes Papier filtrirt, mit dem noch übrigen destillirten Wasser das Filtrum ausgelaugt, und sämtliche klare Flüssigkeit in ein geräumiges Cylinderglas gebracht, worin man nun die Präcipitation vornimmt, wobei nachstehender Weise zu verfahren.

Da die officinelle Ammoniakflüssigkeit ein spec. Gewicht von 0,910 hat, zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates aber solche von 0,970 zu nehmen ist, so werden von jener nur $3\frac{1}{2}$ Drachmen nöthig seyn, um mit $4\frac{1}{2}$ Drachmen destillirtem Wasser vermischt, eine Unze Flüssigkeit von der erforderlichen Stärke zu erhalten; von welcher dann 6 Drachmen zu nehmen, aber solche noch mit dem fünffachen Gewichte destillirten Wassers aus der weiterhin angegebenen Ursache zu verdünnen sind.

Um das Fällungsmittel mit allen Theilen der Solution möglichst gleichförmig in Berührung zu bringen, nimmt man eine ziemlich weite, lange, unten in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre, die man mit der Ammoniakflüssigkeit vollgießt, die obere Mündung mit dem Finger verschließt, dann das zu fällende Fluidum damit in eine starke wirbelnde Bewegung setzt, und während dieser den Inhalt der Röhre ausfließen läßt, so aber, daß während diesem solcher sowohl mit den untern als obern Schichten jener in Berührung kommt, auf welche Weise man das ganze Fällungsmittel einträgt; ist solches geschehen, so

läßt man Alles so lange ruhig stehen, bis sich der schwarze schwerere Niederschlag zu Boden gesetzt hat, was in kurzer Zeit der Fall ist, obwohl die Flüssigkeit noch dunkelbraun trübe erscheint, und späterhin auch einen eben so gefärbten leichteren Niederschlag, besonders an die Seitenwände der Gefäße ablagert, den man aber beseitiget, indem man das besagte Fluidum vorsichtig so weit als möglich abgießt, auf das schwarze Pulver eine angemessene, aber nicht große Quantität (etwa 6 Unzen) lauwarmes destillirtes Wasser aufgießt, mit solchem durch fleißiges Umrühren in Berührung bringt, darauf wieder der Ruhe überläßt, die klare Flüssigkeit abseihet, und das Ausfüßen noch zweimal vornimmt, dann den Präcipitat auf ein Filtrum sammelt, dieses zwischen Fließpapier einschlagen, bis solches nicht mehr feucht wird, an einem nur mäßig warmen Orte vollends trocknet, endlich solches vorsichtig zerrieben, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt.

Ätiologie. Mit Hinweisung auf den Erfolg der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das Quecksilber in der Kälte, welcher S. 258 erläutert worden, kommt hier vorzugsweise die Reaction des Ammoniaks auf das aufgelöste salpetersaure Quecksilberoxydul in Betracht, welche dahin gerichtet ist, letzterem Säure zu entziehen, wodurch Quecksilberoxydul abgeschieden wird; jedoch nimmt dieses gleichzeitig ein bestimmtes Verhältniß des eben gebildeten salpetersauren Ammoniaks auf, so zwar, daß eine dreifache Verbindung gefällt wird, die aber ihr Mischungsverhältniß ändert, wenn in der Flüssigkeit die Menge des gebildeten salpetersauren Ammoniaks sich vermehrt, wie selbst eine veränderte Reaction des nun mehr hinzugebrachten Ammoniaks auf die in selber befindlichen Salze eintritt; daher um ein gleichförmig beschaffenes und stets constant wirkendes Arzneimittel zu haben, die Menge des zuzusetzenden Ammoniaks genau angegeben, und nicht wie in den frühern Vorschriften unbestimmt gelassen ist, welche nämlich angaben, die Präcipitation so lange fortzusetzen, als noch ein schwarzer Niederschlag erfolgt, denn derselbe wird um so mehr grau, je länger mit dem Zusatze des Ammoniaks fortgefahren wird, was jedoch immer eine unbestimmte Angabe ist, da zwischen mehr oder weniger schwarz keine bestimmten Gränzen sind.

Die Beschaffenheit des Präcipitates ist jedoch nicht bloß von der Menge des zugesetzten Ammoniafs, sondern auch von andern Umständen abhängig, und zwar von der größern oder geringern Verdünnung der Quecksilbernitratlösung, weiters je nachdem sie mehr oder weniger sauer (S. 258), je nach der Concentration der zugesetzten Ammoniak-Flüssigkeit, endlich je nach dem Verfahren hierbei; gießt man letztere nämlich derart zu, daß der Ammoniak nur vorzugsweise mit einem Antheil besagter Salzlösung in Berührung kommt, so wirkt er auf solchen weiter zerlegend ein, so daß sich salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak bildet, welches nebst fein zertheiltem Quecksilber in Form eines grauen Pulvers gefällt wird, woraus sich die Nothwendigkeit ergibt, das Ammoniak so hinzuzubringen, daß es nicht auf denselben Antheil der Flüssigkeit, sondern möglichst auf alle Theile derselben wirke, wie auch der Zusatz nicht in langen Zwischenräumen, sondern ohne Verzug geschehen soll, weil auch die längere Einwirkung der salpetersauren ammoniakhaltigen Flüssigkeit auf den Niederschlag derart nachtheilig sich erweist, daß die Disposition zur Bildung des dreifachen Quecksilberoxydsalzes unter Abscheidung von fein zertheiltem Quecksilber dadurch reger wird, weshalb alsobald, wenn sich, wie angegeben, der schwarze Niederschlag zu Boden gesenkt hat, die über selben befindliche, sowohl salpetersaures Quecksilberoxydul als auch salpetersaures Ammoniak enthaltende Flüssigkeit durch möglichst vollständiges Abgießen zu entfernen u. s. w. zu behandeln ist; andererseits ergibt sich hieraus die Wichtigkeit, daß das Quecksilbersalz ohne alle Wärme bereitet werde, der Zusatz von Säure nicht willkürlich, sondern in bestimmter Quantität Statt finde, eben so daß genau die angegebene Menge Wasser zur Auflösung und Verdünnung genommen, endlich daß der Niederschlag nie mit vielem heißen, sondern nur lauem Wasser ausgefüßt, aber nie anhaltend damit in Berührung gelassen, und sehr oft wiederholt vorgenommen werde, unter welchen Bedingungen allein ein untadelhaftes Präparat, und zwar von der angegebenen Quantität Salzes, 5 $\frac{1}{2}$ Drachmen erhalten, dessen Zusammensetzung nachstehender Weise angegeben wird:

2 Atom Quecksilberoxydul	85,51	} in 100 Theilen,
1 » Ammoniak	oder . 3,48	
1 » Salpetersäure	11,01	

was aber nur für den sammtschwarzen, schwereren Niederschlag gilt, denn sowohl der braune leichtere, so wie der graue Präcipitat haben ein abweichendes und beziehungsweise der minder entsprechenden Manipulation ein veränderliches, so wie selbst qualitativ anderes Mischungsverhältniß; demnach wenn mehr, wie vorgeschrieben, Ammoniak zugesetzt wird, so fällt noch eine Quantität schwarzen Präcipitates, aber von minder constanter Zusammensetzung heraus, daher, um die noch viel Quecksilberoxydulsalz enthaltende Flüssigkeit zu benützen, selbe mit etwas verdünnter Salpetersäure angesäuert, dann durch Kochsalzsolution, wie S. 245 angegeben, Calomel gefällt werden kann.

Setzt man der Quecksilbernitratlösung so lange Ammoniakflüssigkeit zu, als noch ein Niederschlag erfolgt, so erhält man ein graues Pulver, das früherhin als Black's grauer Quecksilberniederschlag (*Mercurius cinereus Blackii*), gegenwärtig aber kaum mehr als Arzneimittel angewendet, daher auch hier nicht näher erläutert, sondern nur bemerkt wird, daß der graue Niederschlag vorzugsweise die sich im spätern Verlaufe der Operation gebildete dreifache Verbindung aus 3 Atomen Quecksilberoxydul gegen 1 M. G. salpetersauren Ammoniak bestehend, außerdem wenn mehr als zur Zersetzung der Oxydulsalzes nöthig, Ammoniak hinzugebracht worden, dreifaches Oxydulsalz und feingertheiltes Mercur enthält.

Die übrigen Pharmacopöen weichen im Verhältnisse des Wassers zum Salze und des hinzuzusetzenden Ammoniaks oder darin ab, daß sie angeben, solcher sey so lange hinzuzutropfen, als noch ein schwarzer Niederschlag erfolge; die Pharm. bor. u. n. lassen 1 Unze salpetersaures Quecksilberoxydul nebst 1 Drachme verdünnter Salpetersäure in 16 Unzen Wasser auflösen, und dazu $\frac{1}{2}$ Unze Aegammoniakflüssigkeit von 0,965, früher mit 4 Unzen Wasser verdünnt hinzusetzen, wodurch eine etwas größere Menge Präcipitates (S. 266) erhalten wird.

Der Hahnemann'sche Quecksilberniederschlag bildet ein sammtschwarzes, zartes, fein anzuführendes Pulver, das geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich ist, durch Einfluß des Lichtes und anhaltendes Reiben mit festen Körpern scheidet sich regulinisches Quecksilber ab; durch Erhitzen wird er erst grau, dann gelb, entwickelt Ammoniak, salpetrige Säure,

Stickstoff und Sauerstoff, während zuletzt auch Quecksilber entweicht; concentrirte Essigsäure löset es bis auf einen geringen grauen Rückstand auf, während die verdünnte Salpetersäure anfangs dessen Farbe in Grau dann in Weiß umwandelt, welches weiße Pulver etwa den 3. Theil vom Präparate beträgt, und salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak ist, während die Flüssigkeit Quecksilberoxydulnitrat enthält; mit Aetzkali zusammengerieben wird Ammoniakgas, durch Erhitzen mit Vitriolöl aber Salpetersäure ausgeschieden.

Fehlerhaft ist daselbe, wenn es keine schön schwarze, sondern mehr graue matte Farbe besitzt, durch die Lupe sich Metallkügeln wahrnehmen lassen, die besonders nach der Behandlung mit erwärmter Essigsäure in bedeutender Menge sich zeigen; nicht minder darf es, in einem Kölbchen erhitzt, Calomel absetzen, oder eine nicht flüchtige Substanz zc. hinterlassen, endlich mit Aetzkali gerieben keinen Ammoniak, und mit Vitriolöl erhitzt, keine Salpetersäure entwickeln.

Daselbe wird meist innerlich in Pulver- oder Pillenform angewendet.

i) Hydrargyrum sulfuratum nigrum.

Sulfuretum hydrargyri nigrum, Mercurius sulfuratus, Hydrargyrus sulfuratus, Aethiops mineralis, schwarzes Schwefelquecksilber, mineralischer oder Quecksilbermohr.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

gereinigter Schwefel 1 Unze, werde in einem Glasmörser zerrieben, und nach und nach

Quecksilber 2 Unzen zugesetzt, bis alle Metallkügeln dem Gesichte entschwunden sind.

Zu bemerken ist: Die Reibschale, welche man zu dieser Operation nimmt, muß einen ebenen Boden haben, in welche man zuerst die gereinigten Schwefelblumen, dann eine kleine Menge Quecksilber bringt, und eine neue Portion erst dann wieder zusetzt, wenn die erste durch sorgfältiges Verreiben mittelst eines flachen Pistills ganz verschwunden ist, auf welche Weise man bis zur gehörigen Vereinigung beider Ingredienzien verfährt, so daß dann auch durch die Lupe keine Quecksilberkügeln

mehr bemerkbar werden. — Jedes Erwärmen oder Zusatz einer dritten Substanz, um die Manipulation abzukürzen, ist unerlaubt.

Erläuterung. Werden Quecksilber und Schwefel zusammengerieben, so wird ersteres anfangs in feinzerteiltem Zustand versetzt, und geht später, je nach der Dauer des Reibens, mit letzterem in Verbindung, so, daß wenn besagte Operation lange genug fortgesetzt wird, dann verdünnte Salpetersäure mit dem schwarzen Pulver in Digestion gesetzt, diesem kein Quecksilber entzieht (man sehe Ehrmann's pharmaceutische Chemie S. 720); wie es gewöhnlich in Apotheken vorkommt, ist das in Rede stehende Präparat ein nicht immer gleichförmiges Gemenge von Quecksilbersulfurid, feinzerteiltem Quecksilber und freiem Schwefel.

Die meisten übrigen Pharmacopöen lassen gleiche Theile Schwefel und Quecksilber, einige derselben auch 3 Theile des letzteren und 2 Theile des ersteren nehmen, und mehrere, wie die Pharm. horuss. gestatten die Anwendung mäßiger Wärme und Anfeuchten der Ingredienzien mit Wasser; wenn jedoch letzteres ohne Wärme in Anwendung gebracht wird, so befördert solches die Vereinigung nicht nur nicht, sondern man bemerkt die Ausscheidung der Metallkügelchen alsobald, die früher nicht wahrzunehmen waren, besonders wenn die Befeuchtung mit einer etwas größeren Menge Wasser geschah; jedoch mäßige Erwärmung, wobei aber der Schwefel nicht schmelzen darf, beschleuniget die Vereinigung der Ingredienzien sehr; aber es fehlen noch die vergleichenden Versuche, ob der mit Hilfe der Wärme bereitete, das Quecksilber in mehr inniger Verbindung enthaltende mineralische Moth dieselbe medicinische Wirkung habe, als jener durch Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur ohne weitem Zusatz, in etwas Schwefelleberlösung, Beguinsgeist *rc.* bestehend; wenigstens weiß man, daß das durch Schmelzen der Ingredienzien bereitete, nach einigen Pharmacopöen officinelle Präparat — *Aethiops mineralis fusione, sive cum igne paratus*, zu dessen Darstellung der Schwefel in einem irdenen Ziegel geschmolzen, dann das erwärmte Quecksilber langsam unter beständigem Umrühren mit einer hölzernen oder irdenen Spatel eingetragen, und durch weitere mäßige Erwärmung die Vereinigung begünstiget wird, wobei aber Acht zu geben, daß die Masse sich nicht ent-

zünde, und wenn solches doch geschehen, das Gefäß alsogleich bedeckt und vom Feuer entfernt werden muß — mindere medicinische Wirkung auf den Organismus ausübe, ja fast indifferent sich gegen selben verhalte; weßhalb die meisten Aerzte den ohne Wärme bereiteten Mineralmoör den Vorzug einräumen, und deßwegen jener diesem durchaus nicht substituirt werden darf.

Besagtes Präparat bildet ein dunkelschwarzes, schweres, aber feines, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlöslich ist, von kochender Aetzkaliflüssigkeit aber aufgenommen wird; in einem Kolben erhitzt, schmilzt zuerst der überschüssige Schwefel unter Absonderung des schwarzen Quecksilbersulfurids, bei mehr erhöhter Temperatur verflüchtigt sich jener Schwefel, und das Sulfurid sublimirt sich als Zinnober, ohne daß ein Rückstand bleibt; in offenen Gefäßen erhitzt, verbrennt der Schwefel, und das Quecksilber verflüchtigt sich.

Gehörig bereiteter mineralischer Moör darf weder mit freiem Auge, noch mittelst der Lupe betrachtet, Quecksilberkügelchen zeigen, auf glühende Kohlen gestreut, ohne einen Beschlag abzugeben, mit blauer Flamme verbrennen, endlich an die damit digerirte Salzsäure nichts abgeben.

Der Vollständigkeit wegen wird hier noch einiger als mineralischer Moör bezeichneter Substanzen Erwähnung gethan, und zwar:

a. Aethiops mineralis triturratus duplus,

doppelter mineralischer Moör; welcher erhalten wird, wenn man $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel und 9 Theile Quecksilber auf die vorangegebene Weise zusammenreibt.

ß. Aethiops mineralis oxydulatus,

Schwefel = Quecksilberoxydul; selbes wird erhalten, wenn man $1\frac{1}{2}$ Schwefel, $9\frac{1}{2}$ Quecksilber und $10\frac{1}{4}$ Theile Quecksilberoxyd durch anhaltendes Reiben vereinigt.

γ. Aethiops mineralis via humida paratus,

auf nassem Wege bereiteter Mineralmoör, zu dessen Darstellung es zwei Vorschriften gibt, nach der einen, von Ferrari angegeben, sollen 9 Theile schwefelsaures Quecksilberoxyd, dann 6 Theile Quecksilber mit Zusatz einiger Tropfen Wasser bis zum Verschwinden aller Metallkügelchen gerieben, weiters 12 Theile Schwefelblumen hinzuge-

gemengt, endlich so viel von einer reinen Schwefelberauslösung unter fortwährendem Reiben hinzugesetzt werden, daß eine weiche Masse sich bilde, die man mit kochendem Wasser anrührt, die Flüssigkeit abfiltrirt, das rückbleibende schwarze Pulver gehörig ausfüßt, und bei gelinder Wärme trocknet.

Der Zweck dieses Verfahrens ist, eine dem Quecksilberoxydul entsprechende Schwefelverbindung zu erhalten, weshalb das Oxydsulfat durch Zusammenreiben mit Quecksilber zuerst in Oxydulsalz umgewandelt, und dieses durch die Schwefelberlösung zersetzt wird. — Eine dem einfachen Verhältnisse der Bestandtheile mehr entsprechende Quecksilber-Schwefelverbindung (einfach Quecksilbersulfurid) erhält man jedoch, wenn man in eine verdünnte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuß einleitet, welches besagtes Oxydul so zersetzt, daß aus den beiderseitigen Bestandtheilen durch Austausch derselben: Wasser und besagtes Sulfurid gebildet wird, das als schwarzes Pulver gefällt, welches nach dem Ausfüßen nur bei ganz gelinder Wärme getrocknet werden darf, und in diesem Zustande früher als *Aethiops narcoticus* s. *Pulvis hypnoticus Krieklii* medicinische Anwendung fand.

Nach der andern, von *Taddei* u. A. angegeben, wird dem aus 12 Theilen Quecksilber auf die gewöhnliche, weiterhin beschriebene Methode bereiteten schwefelsauren Quecksilberoxyd, nachdem solches in einem Glas- oder Porzellanmörser zu einem feinen Pulver zerrieben, 11 Theile Schwefelblumen genau zugemischt, dann in kleinen Portionen unter lebhaftem Umrühren eine reine Schwefelberlösung zugesetzt, bis die anfangs graue Masse eine dunkle Farbe angenommen hat, worauf man Alles einige Zeit ruhig stehen läßt, die sich abge sonderte Flüssigkeit abgießt, den Rückstand mit einer neuen Menge obangegebener Solution mit aller Vorsicht zusammenreibt, bis solcher eine schön schwarze Farbe erlangt hat, solchen nun nach neuerlich abgeseihtem Fluidum so lange mit Wasser auswäscht, bis solches ganz geschmacklos abläuft, und das zurückbleibende schwarze Pulver auf ein Filtrum gesammelt, trocknet u. s. w.

Nach *Mitscherlich* (*Voggendorf's Annalen* 16. Bd. S. 353) erhält man eine mit dem durch Reiben dargestellten Mineralmoth, was das quantitative Verhältniß betrifft, fast genau übereinstimmende Verbindung, wenn eine Auflösung des Nestsulphats mit einer Solution des fünfmal Kaliumsulfurid (man sehe unter den Kaliumverbindungen) so lange versetzt wird, bis keine Trübung mehr erfolgt, den gebildeten Niederschlag absondert, auswäscht u. s. w.; in demselben befindet sich das Quecksilber vollkommen mit Schwefel verbunden, so daß Salpetersäure keine Spur desselben ausziehen kann; außerdem erweist sich die Verbindung in viel feiner zertheiltem Zustande, als auf die gewöhnliche Weise bereitet, demnach nur das S. 269 Gesagte bei dessen Anwendung zu berücksichtigen kommt.

Der Mineralmoör wird in der Regel nur innerlich, und zwar in Pulver-, Pillen-, Latwergform u. d. g. angewendet.

k) Hydrargyrum sulfuratum rubrum.

Sulfuretum hydrargyri rubrum, Bisulfuretum mercurii, Cinnabaris factitias artificialis, zweifach Schwefelquecksilber, Quecksilbersulfurid, Quecksilberbisulfurid, Zinnober.

Wie in der ersten Abtheilung des Commentars S. 51 angegeben, ist der fabrikmäßig bereitete Zinnober ein Handelsartikel, bei dessen Einkauf die S. 53 angeführten Proben der Reinheit vorzunehmen; da jedoch mehrere Pharmacopöen künstlich bereitete Zinnober als Präparat anführen, so ist es nöthig, solchen hier näher zu erläutern.

Die bayerische Pharmacopöe gibt zur Darstellung obbezeichneter Verbindung nachstehende Vorschrift:

sublimirter Schwefel 1 Theil werde in einem irdenen glasirten, nicht hohen, mit flachem Boden versehenen und bedeckten Gefäße bei gelindem Feuer geschmolzen, dann allmählig in einem eisernen Löffel erwärmtes

Quecksilber $7\frac{1}{2}$ Thl. unter fortwährendem Umrühren mit einem irdenen Stäbchen hinzugesetzt; die ganz schwarz gewordene, keine Metallkugeln mehr zeigende Masse werde in kleine Stücke zerbrochen, und aus einer Phiole mit flachem Boden bei allmählig verstärktem Feuer, bis kein Rückstand mehr vorhanden, sublimirt, welcher Sublimat dann herausgenommen, und in Glasgefäßen mit gleichen Stöpfeln versehen, aufbewahrt.

Da jedoch der Zinnober in diesem festen Zustande nicht verwendet werden kann, so schreiben mehrere Pharmacopöen insbesondere nachstehende Behandlung vor, um nämlich den präparirten Zinnober:

Cinnabaris praeparata,

zu erhalten, und gestatten dann selbst den käuflichen sublimirten, oder durch Sublimation gereinigten Zinnober hierzu zu verwenden, welcher zum besagten Zwecke zuerst gepulvert, dann auf einem Präparirsteine möglichst fein zerrieben, endlich mit vielem

Wasser geschlemmt, und das sich abgesetzte zarte rothe Pulver gesammelt, getrocknet u. s. w. wird.

Früher hatte man noch einen:

Cremor cinnabaris,

Zinnoberrahm unterschieden, der erhalten wurde, wenn man den präparirten Zinnober mit Wasser kocht, wo die ganz feinen Theile an der Oberfläche eine Art Haut bilden, die mittelst eines Löffels abgenommen und so weiter verfahren, als sich noch etwas absondert, welches dann in der Ruhe sich wieder abgelagerte rothe Pulver von der Flüssigkeit getrennt, u. s. w. behandelt wird.

Die übrigen Dispensatorien, welche den Zinnober selbst zu bereiten vorschreiben, weichen in dem zu nehmenden Verhältnisse des Quecksilbers zum Schwefel ab, welches das 4, 5, 6 bis 7fache gegen letzteren beträgt; 1 Theil Schwefel braucht 6,3 Quecksilber, um das Doppelsulfurid mit letzterem zu bilden; doch ist es besser, etwas mehr als weniger vom besagten Metalle anzuwenden, weil beim Eintragen schon ein Theil desselben verflüchtigt wird, und der Zinnober minder schön ausfällt, wenn überschüssiger Schwefel vorhanden, der schwerer zu entfernen als beigemengtes Quecksilber, das durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden kann.

Wie früher (S. 269) gesagt, geht der Schwefel mit dem Quecksilber schon durch anhaltendes Zusammenreiben, vorzüglich aber, wenn man ersteren schmelzt und letzteres in erwärmtem Zustande einträgt, in Verbindung, welches so gebildete Sulfuret aber eine schwarze Farbe hat, und amorphen Zinnober darstellt, der durch Sublimation nebst der krystallinischen Form auch eine rothe Farbe annimmt, und zerrieben, so wie durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure, darauffolgendelängere Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit, endlich Schlemmen mit Wasser von ganz schöner Beschaffenheit erhalten werden kann, welche in technischer Beziehung sehr geschätzt wird, in medicinischer Hinsicht aber als Nebensache erscheint, wo es nur auf die entsprechende Reinheit ankommt, weshalb, da das im Handel vorkommende Produkt zuweilen fremde und selbst, wie in der I. Abtheilung des Com. S. 53 angegeben, schädliche Beimengungen enthalten

Präparatenkunde.

kann, solches nicht ohne nähere Untersuchung angewendet werden soll.

Wenn man demnach wegen fehlerhafter Beschaffenheit der Waare diese Verbindung selbst darzustellen veranlaßt ist, so verfährt man, wie angegeben, mit Berücksichtigung des S. 269 Gesagten, damit nämlich durch Verbrennen keine Störung des Mischungsverhältnisses eintrete; die Sublimation selbst läßt sich zweckgemäß in zwei auf einander passenden hessischen Schmelztiegeln vornehmen, deren Ränder abgeschliffen, so daß sie ganz eben werden; nachdem man in den untern den Quecksilbermoth gebracht, den anderen, innen möglichst glatt gemachten, genau aufgesetzt hat, werden beide mittelst eines Eisendrahtes, welcher der Länge nach angebracht und oben gut zusammengedreht worden, befestiget, dann die Fugen mit Lehm, mit Ausnahme einer Stelle, damit allda die erhitzte Luft *ic.* entweichen könne, verstrichen, darauf die Vorrichtung in einen passenden Ofen gestellt, der untere Tiegel mit Kohlen umgeben, und solcher allmählig bis zum mäßigen Glühen erhitzt, in welcher Temperatur man ihn, je nach der zu sublimirenden Quantität, eine halbe Stunde oder auch länger unterhält, darauf Alles erkalten läßt, die Tiegel aus einander nimmt, den im obern Tiegel befindlichen sublimirten Zinnober vorsichtig losmacht, in einer Porzellanschale durch anhaltendes Reiben in ein feines Pulver verwandelt, das man mit einer Ibedeutenden Menge Wasser schlemmt, und damit unter öfterem Umrühren 2 — 3 Wochen lang in Berührung läßt, während welcher Zeit das Pulver eine mehr schöne rothe Farbe annimmt, das dann von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird.

Zinnober läßt sich auch auf nassem Wege darstellen, wozu man viele Vorschriften hat, die jedoch nur unter gewissen Bedingungen ein untadelhaft beschaffenes Produkt liefern; eine der entsprechendsten Angaben lautet: 100 Theile Quecksilber werden mit 38 Theilen Schwefel durch wenigstens dreistündiges Zusammenreiben in Mineralmoth verwandelt, den man in einer Porzellanschale mit einer Auflösung von 25 Theilen reinem Kalihydrat in 125 Theilen Wasser übergießt, und unter anfangs unausgesetztem, später häufigem Umrühren mit einem etwas breiten Pistille mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 36° R. (die aber + 40° nie übersteigen darf), aussetzt, bis der Moth anfängt, seine

schwarze Farbe in braunrothe zu verwandeln, in welchem Zeitpunkt besondere Aufmerksamkeit auf die Temperatur, die nun + 36° R. nicht übersteigen darf, so wie auf die Beschaffenheit der Flüssigkeit anzuwenden ist, welche sich nicht merklich vermindert und eine dickliche Consistenz angenommen haben darf, sondern der Abgang des Fluidums durch Zusatz von Wasser ergänzt werden muß; denn versäumt man solchen — welcher oft so rasch eintritt, daß die braunrothe Farbe alsogleich ins Rothe übergeht — so ist man dann nicht mehr im Stande, Zinnober von dem gewöhnlichen Aussehen darzustellen, weil sich unter den veränderten Umständen eine Verbindung von Quecksilbersulfurid und Schwefelkalium bildet, die sich anfangs in Wasser auflöst, dann aber ein schwarzes, der weitem Einwirkung widerstehendes Pulver absondert, während die Flüssigkeit einen Antheil jener aufgelöst enthält, der selbst bei großer Verdünnung derselben nicht völlig abgeschieden werden kann, weshalb die Darstellung eines schönen Zinnobers auf nassem Wege nicht immer gelingt; übrigens erfordert selber, selbst wenn diese gelungen, noch immer eine durch die in Arbeit genommene Quantität bedingte mehrstündige, fortgesetzte Digestion, bis solcher eine durchaus gleichförmige Beschaffenheit angenommen hat, wornach er nach Absonderung des überstehenden Fluidums anfangs mit schwach kalihältigem, dann reinem Wasser gewaschen, geschlemmt und weiter, wie angegeben, behandelt wird.

Da sich schon durch Zusammenreiben der Ingredienzien Quecksilbersulfurid bildet, so kommt es darauf an, durch die angegebene Behandlungsweise den überschüssig angewendeten Schwefel aufzulösen, das noch vorhandene freie, nämlich bloß beigemengte Quecksilber in Sulfurid umzuwandeln und die Verbindung aus dem amorphen schwarzen in den veränderten Zustand überzuführen.

Der gehörig beschaffene präparirte Zinnober bildet ein hochrothes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das auch von Weingeist, Oehlen und Säuren nicht aufgenommen wird; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, sich sublimiren läßt, während er in offenen Gefäßen einer höhern Temperatur ausgesetzt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Verflüchtigung von Quecksilberdämpfen verbrennt.

Aus dem Gesagten ergibt sich auch die Reinheit des Zinnober, vorzüglich darf er weder an die Salz- und Essigsäure, noch mit schwacher Kalilauge zusammengebracht etwas abgeben und vor dem Löthrohre auf Kohle geglüht, keinen Rückstand hinterlassen.

Diese Verbindung wird zuweilen als Bestandtheil einiger Pulver so wie anderer Zusammensetzungen, zum Conspergiren der Pillen, zu Räucherungen u dgl. medicinisch angewendet.

Außer den vorbeschriebenen, werden noch nachstehende Quecksilberpräparate benützt, und zwar:

1) Hydrargyrum aceticum,

wovon wieder zu unterscheiden ist:

a. Hydrargyrum aceticum oxydulatum,

Protoacetas hydrargyri, Acetas oxyduli hydrargyri, Acetas hydrargyrosus, Mercurius acetatis, Sperma mercurii, effigsaures Quecksilberoxydul, Quecksilberoxydulacetat.

Die preussische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses, nur wenig mehr gebrauchten Präparates nachstehende Vorschrift:

salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung nach Belieben, selbe werde mit dem vierfachen Gewichte destillirtem Wasser verdünnt, dann derselben essigsaure Kaliflüssigkeit so lange hinzugesetzt, als noch ein krystallinischer Niederschlag erfolgt, der auf ein Filtrum gesammelt, mit kaltem destillirtem Wasser abgewaschen, dann zwischen weißes Fließpapier eingeschlagen, an einem schattigen Orte getrocknet, endlich vor dem Lichte geschützt aufbewahrt wird.

Aus dem krystallirten salpetersauren Quecksilberoxydul wird das in Rede stehende Präparat erhalten, wenn man dasselbe in einem Glasmörser zerreibt, dann eine geringe Menge mit Salpetersäure angesäuertem destillirtem Wasser hinzusetzt und anrührt, endlich in 6 Theilen desselben auflöst, die Solution, wenn nöthig filtrirt, in ein Cylinderglas bringt, und unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe die essigsaure Kaliflüssigkeit bis in geringem Ueberschusse zusetzt, wornach man Alles einige Stunden lang ruhig stehen läßt, die ober dem Niederschlage stehende

Flüssigkeit abgießt, und selben nun mit geringen Quantitäten kaltem destillirten Wasser auswäscht u. s. w.

Eine Hauptsache hierbei ist, daß das essigsaure Kali rein, insbesondere vollkommen neutral, dann frei von salzsaurem Kali sey, weil sonst zugleich Calomel gefällt werden würde. Um diese Beimengung zu entfernen, kann man der besagten Kalisolution etwas von der Quecksilbernitratlösung zutropfen, den entstandenen Calomel sedimentiren lassen, von welchem man dann das Fluidum klar abgießt, oder wenn nöthig abfiltrirt, dann erst, wie oben angegeben, die Zersezung vornimmt. — Die Vorschriften der übrigen, dieses Präparat ausführenden Pharmacopöen kommen mit obiger der Hauptsache nach überein, nur lassen einige derselben die Zersezung mit essigsaurem Natron vornehmen. — Die Hamburger Pharmacopöe läßt zu 5 Unzen mit 4 Unzen heißem Wasser verdünnter essigsaurer Kalisolution 4 Unzen salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit zusehen, die nach dem Erkalten abgeforderten Krystalle sammeln u.

Die Bildung des essigsauren Quecksilberoxyduls gründet sich auf den wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der zusammengebrachten Salze, dem zufolge salpetersaures Kali das aufgelöst bleibt, und essigsaures Quecksilberoxydul, das sich größtentheils alsogleich in Form eines krystallinischen Pulvers, späterhin beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit noch ein Antheil, und zwar in blendend weißen silberglänzenden Schuppen *) absondert, entsteht, während in der stark sauer reagirenden Flüssigkeit gleichfalls eine Quantität des Salzes aufgelöst bleibt, demnach die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit nicht bloß Salpeter aufgelöst enthält, sondern noch quecksilberhältig ist, und mit Kochsalzsolution versetzt sich trübt, so wie auch eine verhältnißmäßige Menge Calomel liefert; denn dampft man solche ab, in der Absicht, den nicht ausgeschiedenen Antheil des Quecksilbersalzes zu gewinnen, so findet hierbei leicht eine Zersezung durch die Wärme bewirkt Statt, dann ist das erhaltene Produkt nicht von der entsprechenden Reinheit, um medicinisch verwendet werden zu können, nämlich

*) In dieser Form erhält man das Salz vorzugsweise, wenn man frisch gefälltes Oxydul (S. 223) in erwärmter concentrirter Essigsäure auflöst, und die Solution dem Erkalten und weitem freiwilligen Verdunsten überläßt.

als noch welches aufgenommen, welche Solution noch warm filtrirt, dann an einem dunklen warmen Orte ruhig stehen gelassen, wo nach dem Erkalten der größte Theil des Salzes, der übrige Antheil aber durch gelindes Verdünsten der abgegossenen Flüssigkeit herauskrystallisirt, welche Krystalle gesammelt, getrocknet und an einem dunklen Orte aufbewahrt werden.

Hier findet eine unmittelbare Vereinigung des Drydes mit der Essigsäure Statt, demnach das nachfolgende Verdünsten bloß die Entfernung des vorhandenen Wassers zum Zwecke hat; nur ist dabei jede bedeutende Erhitzung zu vermeiden, da durch die unter diesen Umständen eintretende Reaction zwischen der Essigsäure und dem Quecksilberoxyd letzteres anfangs theilweise, später auch gänzlich in Drydul übergeht, so daß dann nur essigsaures Quecksilberoxydul vorhanden ist.

Daselbe besteht aus

1 Atom Quecksilberoxyd oder . 68 }
2 » Essigsäure oder . 32 } in 100 Theilen.

Das essigsaure Quecksilberoxyd bildet weiße durchscheinende glänzende vierseitige Tafeln oder dergleichen Schuppen, die einen sehr unangenehm salzigen Geschmack besitzen, an der Luft einen Theil Säure verlieren, basisch werden und eine gelbe Farbe annehmen; in kaltem Wasser lösen sich solche vollkommen auf, mit kochendem Wasser zusammengebracht, scheidet sich Quecksilberoxyd aus, weil ein Antheil Essigsäure verflüchtigt wird, sonst erleidet die Auflösung durch weiteres Erhitzen die oben angegebene Zersetzung; auch von Weingeist wird dieses Salz aufgenommen, für sich erhitzt, wird es gleichfalls zersetzt.

Die Anwendung desselben ist wie bei dem vorbeschriebenen Salze, außerdem früher auch die Auflösung in Weingeist.

m) Hydrargyrum bromatum.

Nachdem das Quecksilber mit dem Brom, so wie mit Chlor sich in zwei Verhältnissen verbindet, so unterscheidet man auch:

a. Hydrargyrum bromuretum,

Brometum hydrargyrosus, Protobromidum hydrargyri, Mercurius bromosus, Quecksilberbromür, einfach Quecksilberbromid, einfach Bromquecksilber.

Diese Verbindung kann analog des Calomels entweder derart bereitet werden, daß man 9 Theile des Quecksilberbromids und 5 Theile Mercur genau wie S. 240 umständlich angegeben, zusammenreibt, und das Gemenge in Glascolben *re. sublimirt*, den Sublimat zu Pulver reibt u. s. w.; oder daß man eine verdünnte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit einer in 10 Theile destillirtem Wasser bewirkten Solution des hydrobromsauren Kalis ganz so wie S. 244 beschrieben, jedoch nicht völlig zersetzt, demnach von ersterer ein Antheil noch unzerlegt bleiben muß, damit sich keine Doppelverbindung beider Salze bilde; den gebildeten weißen pulverigen Niederschlag dann gehörig ausfüßt, trocknet u. s. w. verfährt.

Da das Brom in chemischer Beziehung dem Chlor nahe steht, so läßt sich die Bildung des Quecksilberbromürs leicht aus dem S. 241 und S. 244 Gesagten erklären, dessen Zusammensetzung demnach

1 Atom Brom oder . 27,87 }
1 » Quecksilber 72,13 } in 100 Theilen ist.

Daselbe bildet im sublimirten Zustande eine weiße krystallinisch-faserige Masse, zerrieben oder auf nassem Wege dargestellt ein weißes, zartes Pulver, das geruch- und geschmacklos; in Wasser so wie Weingeist unlöslich, in der Hitze flüchtig ist, mit anderen, besonders alkalischen Bromiden leicht Doppelverbindungen eingeht.

Die Anwendung ist gleich dem Calomel, nur soll das Bromür minder auf die Speicheldrüsen, dagegen mehr auf die Urinsekretion wirken.

β. Hydrargyrum bibromatum,

Hydrargyrum perbromatum, Brometum hydrargyricum, Mercurius bromatus, Quecksilberbromid, zweifach Quecksilberbromid, zweifach Bromquecksilber.

Daselbe wird nach Mohr nachstehender Weise bereitet:

Brom 3 Drachmen, werde in einen Kolben gebracht, 3 Unzen destillirtes Wasser, dann eine halbe Unze gereinigtes Quecksilber hinzugebracht, darauf so lange Alles unter einander geschüttelt, bis das Quecksilber verschwunden, worauf man die Mischung unter Zusatz von so viel

destillirtem Wasser, als zur gänzlichen Auflösung der abgeschiedenen Verbindung nöthig, bis zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit noch heiß in ein Glas- oder Porzellangefäß filtrirt, dann solches an einen kühlen Orte gestellt, der Bildung von Krystallen überläßt, das über selben befindliche Fluidum abgießt, durch Abdampfen concentrirt, abermals dem Erkalten überläßt und so weiter verfährt, als noch ein farbenloses Salz sich bildet, das gesammelt, auf weißem Fliesspapier getrocknet, und dann aufbewahrt wird.

Erklärung. Brom und Quecksilber zusammengebracht, verbinden sich unmittelbar mit großer Hestigkeit, sohin unter Licht und Wärmeentwicklung; um daher diese energische Reaction zu mäßigen, setzt man Wasser hinzu, unter dessen Gegenwart die gegenseitige Vereinigung langsamer vor sich geht, in welchem Verhältnisse auch die rothe Farbe der Flüssigkeit sich immer mehr verliert; sollte demnach nach stattgefundenener Entfärbung noch Quecksilber oder vielmehr ein graues Pulver vorhanden seyn, so muß noch eine Quantität Brom zugesetzt werden; das nachfolgende Erhitzen mit Zusatz von Wasser hat den Zweck, die abgeschiedene Verbindung aufzulösen, und sie nach dem Erkalten der Solution krystallisirt zu erhalten; der in der Mutterlauge befindliche Antheil des Salzes läßt sich durch Concentriren derselben und neuerliches ruhiges Ablagern im gleichen Zustande darstellen.

Sonst bildet sich analoger Weise wie Aetzsublimat (S. 232) Quecksilberbromid, wenn man schwefelsaures Mercurorxyd mit Kaliumbromid einer Sublimation unterwirft, oder wenn man 216 Theile Quecksilberorxyd in hinreichender Menge verdünnter Salpetersäure auflöset, dazu 240 Theile Kaliumbromid hinzusetzt, zur Trockenheit abdampft, dann die erhaltene Salzmasse mit höchstrectificirtem Weingeist erhitzt, wo das durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile aus den zusammengebrachten Salzen hervorgegangene Quecksilberbromid sich auflöset, nicht aber der gebildete Salpeter; daher nach dem Erkalten der alkoholischen Solution großen Theils, der übrige Antheil des Bromids aber nach Abdestillirung des Weingeistes krystallisirt erhalten wird. Dasselbe besteht aus:

1 Atom Brom oder . 43,59 }
2 » Chlor 56,41 } in 100 Theilen.

Das Quecksilberbromid bildet silberweiße, glänzende, dünne Blättchen oder plattgedrückte vierseitige Säulen, die geruchlos sind, einen metallisch ekelhaften Geschmack besitzen, in 48 Theilen kaltem und 5 Theilen heißem Wasser, wie auch in Weingeist und Aether löslich; welche Solutionen, dem Lichte ausgesetzt, analoge Zersetzungen wie der Aethersublimat (S. 237) erleiden, sonst ist solches wie letzteres flüchtig, sohin sublimirbar, und erleidet durch Alkalien, besonders Ammoniak u. s. w. gleiche Zersetzungen.

Daselbe wird wie das Quecksilberchlorid in der wässerigen geistigen und ätherischen Auflösung innerlich, so wie äußerlich, hauptsächlich in syphilitischen Leiden medicinisch angewendet.

n) Hydrargyrum cyanatum.

Hydrargyrum cyanogenatum, Cyanetum mercurii, Cyanuretum hydrargyricum, Hydrargyrum bicyanatum, Hydrargyrum borussicum s. zooticum, Mercurius cyanatus, Hydrocyanas mercurii, Prussias hydrargyri, Mercurius hydrocyanicus, Hydrocyanas hydrargyri oxydati, Blausstoffquecksilber, Cyanmerkur, Quecksilbercyanid, zweifach Cyanquecksilber, Deutocyanquecksilber, blaues saures Mercuroxyd, hydrocyanisches saures Quecksilberoxyd.

Dieses nach einigen Pharmacopöen officinelle und sonst auch gebrauchte Präparat kann nach mehreren Methoden dargestellt werden, worunter nachstehende zwei die am meisten befolgten sind, und zwar:

1) Reines Pariserblau (S. 191) 2 Theile, werde zu einem feinen Pulver zerrieben, mit 16 Theilen destillirtem Wasser in einem feinguternen oder porzellanenen Gefäße bis zum Kochen erhitzt, dann in abgetheilten Portionen gehörig gewaschenes und präparirtes Quecksilberoxyd (S. 227) 3 Theile unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe eingetragen, wornach man Alles noch eine halbe Stunde oder so lange, fleißig umgerührt, kochen läßt, bis kein Pariserblau mehr wahrzunehmen, sondern daselbe in ein rothbraunes Pulver übergegangen

gen, sodann die Flüssigkeit von letzterem durch ein Filtrum von weißem Papier trennt, jenes wiederholt mit kochendem destillirten Wasser, als solches noch einen bedeutenden metallischen Geschmack annimmt, auslaugt, sämtliche Fluida in einer geräumigen Porzellanschale so weit abdampft, bis ein Tropfen auf einen kalten Körper gebracht, krystallinisch erstarrt, dann das Gefäß an einen kühlen Ort gebracht, der Ruhe überläßt; die zwischen den gebildeten Krystallen befindliche Mutterlauge wird möglichst abgeseiht, durch Abdampfen concentrirt und wie früher der Bildung von Krystallen überlassen, bis zuletzt Alles fest geworden; sämmtlich erhaltenes Salz, das meist etwas gelblich gefärbt ist, wird zur Reinigung in heißem destillirten Wasser aufgelöst, mit etwas feinzerriebenem Quecksilberoxyd gekocht, dann die ganz wasserhelle Flüssigkeit filtrirt, — wenn sie das rothe Lackmuspapier bläut, mit der genugsamen Menge medicinischer Blausäure neutralisirt — und neuerlich zum Krystallisiren befördert; die auf ein Filtrum gesammelten Krystalle werden an einem mäßig warmen Orte getrocknet, und vor Einfluß des Lichtes geschützt, in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Die diese Bereitungsart vorschreibenden Pharmacopöen weichen jedoch im Verhältniß der zu nehmenden Ingredienzien ab, so kommt nach einigen 2 Theile Pariserblau gegen 1 Theil Quecksilberoxyd, nach anderen 10 Theile des letzteren gegen 7 Theile des erstern; jedoch erweist sich obangegebene Quantität der Zuthaten am entsprechendsten.

2) Die Hamburger, badische u. m. a. Pharmacopöen geben nachstehende Vorschrift zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates:

Aus 15 Drachmen eisenblausaurem Kali werde mittelst einer Mischung von 13 Drachmen Schwefelsäurehydrat und 12 Unzen destillirtem Wasser aus einer Retorte, an welche eine 4 Unzen destillirtes Wasser enthaltende Vorlage angelegt worden, nach den Regeln der Kunst (wie unter dem bezeichneten Artikel genau beschrieben) durch eine bis zur Trockenheit des Retorteninhaltes fortgesetzte Destillation wasserhaltige Blausäure dargestellt, die man bis auf etwa 2 — 4 Drachmen, welche man zurückbehält, in einen Kolben überleert, dann zu selber zu feinstem Pulver zerriebenes reines

Quecksilberoxyd 2 Unzen zusetzt, und dessen Auflösung durch Schütteln zu bewerkstelligen trachtet; ist solches geschehen, oder wird nichts mehr aufgelöst, so wird das Fluidum filtrirt, die zurückbehaltene flüssige Blausäure zugesetzt, und durch Abdampfen, wie vorhin beschrieben, zum Krystallisiren gebracht.

Erklärung. Nimmt man an, das Pariserblau (S. 192) sey Eisencyanürcyanid, und wird dieses mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, so findet ein Austausch der Bestandtheile Statt, indem der Sauerstoff des letzteren an das Eisen übergeht, damit proportional unlösliches Eisenoryduloryd bildend, während das sämtliche Cyan sich mit dem Quecksilber verbindet und damit Mercurcyanid darstellt, das in Wasser sich auflöset und nach dem Verdunsten desselben krystallisirt. — Sieht man aber das Pariserblau als ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoryd an, so entzieht das Quecksilberoxyd solchem sämtliche Blausäure, damit anfangs cyanwasserstoffsaures Mercuroryd darstellend, das aber während dem Verdampfen in Wasser und Quecksilbercyanid, das sich herauskrystallisirt, zerfällt, das während vorbesagter Reaction hervorgegangene Eisenoryduloryd aber abgeschieden wird. — Jedoch das ganze Pariserblau wird hierbei nicht zersezt, daher der braune Rückstand keineswegs reines Eisenoryduloryd ist, sondern noch obgedachte Verbindung enthält, wie schon daraus zu entnehmen, daß, wenn man solchen mit verdünnter Salzsäure digerirt, der unaufgelöste Antheil wieder die blaue Farbe annimmt, außerdem läßt sich solches auch aus der stöchiometrischen Berechnung entnehmen, denn 3 Theile Quecksilberoxyd würden, wenn die Zersekung vollständig vor sich ginge, nur 1,65 des Eisencyanürcyanids erfordern, um hieraus 0,724 Cyan zu entnehmen, welches mit 2,78 in 3 Theilen Quecksilberoxyd enthaltenden Mercur 3,5 Quecksilbercyanid bilden, welche Quantität Produkt aber nie erhalten wird, besonders weil das Auslaugen der sich abscheidenden Eisenmasse ungemein schwierig, daher in der Regel unvollständig Statt findet; denn wenn man auch zwanzigmal Wasser aufgießt, so wird man doch wahrnehmen, daß das abfließende Fluidum (siehe S. 246 die Note) noch immer metallisch schmeckt, daher man, um nicht zu viel sehr verdünnte Solution zu bekommen, welche ein langwieriges Verdampfen erfordert,

immer diese Operation viel früher unterbricht, als sie eigentlich beendigt ist; sonst kommt noch in Betracht, daß das Kochen der Zuthaten nicht abgekürzt werden darf, da sonst nicht allein die Zersetzung des Pariserblaus noch unvollständiger Statt finden, sondern auch eine basische Cyan- eigentlich eine Verbindung von Quecksilbercyanid und Quecksilberoxyd sich bilden würde, welche schwieriger krystallisirbar ist und die vorbesagte (S. 283) basische Reaction besitzt, weshalb das eben angezeigten Ortes angegebene Verfahren — insbesondere auch vor dem Abdampfen der Mutterlaugen, welche durch unvorsichtige Erhitzung leicht einen Theil der Säure verloren haben können — nöthig. Ein anderer Umstand ist, daß das Cyanquecksilber leicht über den Rand der Gefäße sich erhebt, und die Flüssigkeit überführt, daher hohe Gefäße nöthig, worinnen man solches dem Krystallisiren überläßt; endlich daß das Salz hartnäckig Wasser mechanisch zwischen den Krystallen eingeschlossen enthält, was das Austrocknen sehr erschwert.

In mehrfacher Beziehung erweist sich die zweite Bereitungsart vortheilhafter, schon deswegen, weil das lästige Auslaugen der braunen Eisenmasse wegfällt, und auch verhältnißmäßig mehr, wie auch ein reineres Produkt erhalten wird. — Da hier unmittelbar Blausäure und Quecksilberoxyd zusammenkommen, so bildet sich entweder alsogleich durch gegenseitige Reaction Wasser und Mercurcyanid, oder das anfangs entstehende blausaure Quecksilberoxyd erleidet diesen Austausch der Bestandtheile erst, wenn die Flüssigkeit bis zum Krystallisationspunkte abgedampft worden; nur kommt zu bemerken, daß die Menge des zu nehmenden eisenblausauren Kalis gegen das Quecksilberoxyd zu geringe ist, denn abgesehen von der Reinheit des Produktes wird man kaum einen geringen Verlust von Blausäure vermeiden können, daher schon deshalb zur vollständigen Auflösung des besagten Oxydes wenigstens 16 Drachmen Blutlaugensalzes zu nehmen wären; mehrere Vorschriften lassen eine größere Quantität des eben benannten Salzes — selbst 2 Theile gegen 1 Theil Oxyd — nehmen oder geben nur an, aus demselben, wie gewöhnlich, wasserhältige Blausäure darzustellen, und so viel fein gerriebenes Quecksilberoxyd einzutragen, als sich darin durch Schütteln auflöst; ist jedoch dieselbe concentrirt, so wird, wenn auch von

folcher ein bedeutender Ueberschuß vorhanden, vom Dryd nichts mehr aufgelöst, daher die concentrirte Solution, wenn sie noch stark nach Blausäure riecht, mit destillirtem Wasser verdünnt werden muß, wo dann wieder neue Einwirkung Statt findet, bis jene ganz gebunden, wo die Flüssigkeit dann auch keinen derselben zukommenden Geruch besigen wird; wenn dann auch noch etwas Dryd ungelöst bleibt, so darf man doch nicht, wenn wie angegeben verfahren wird, die Bildung der basischen Cyanquecksilberverbindung befürchten, da solche hauptsächlich durch Anwendung der Wärme begünstigt wird, oder wenn, wie gleichfalls schon gesagt, durch Abdampfen bei bedeutend gesteigerter Temperatur ein Antheil Blausäure entwichen ist, welcher demnach vor Concentration der Mutterlauge wieder zu ersetzen ist, so daß solche merklich sauer reagirt.

Das Quecksilbercyanid besteht aus

1 Atom Quecksilber	oder . 79,32	} in 100 Theilen.
2. » Cyan	oder . 20,68	

Dasselbe krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden vierseitigen, schief abgestuhten Prismen, die geruchlos sind, einen ungemein stark metallisch widerlichen, lange anhaltenden Geschmack besigen, luftbeständig, in 8 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wie auch in Weingeist löslich sind; einer trockenen Destillation unterworfen, zerfällt diese Verbindung, falls sie rein war, in Cyan, das sich verflüchtigt und in Quecksilber, welches dann auch entweicht; mit vielen Salzen geht sie Doppelverbindungen ein.

Die Reinheit dieser Verbindung ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der deutlichen Krystallisation, denn bildet sie eine unförmlich krystallinische Masse, so ist sie großentheils die basische Verbindung, welche in Wasser aufgelöst — was ohne Rückstand zu einer klaren Flüssigkeit geschehen muß — das rothe Lackmuspapier bläut, außerdem darf die Solution weder durch Aeskali noch durch Salzsäure getrübt werden, endlich muß sich das Salz ohne Rückstand verflüchtigen lassen.

Das Mercurcyanid wird in der wässerigen Solution für sich oder mit andern Zusätzen, sowohl innerlich als auch äußerlich in Form einer Salbe, dann in Pillenform u. s. w. medicinisch angewendet; man sehe *Ni eck e*, die neuern Arzneimittel, S 348.

o) Hydrargyrum jodatum.

Nachdem sich das Quecksilber mit dem Jod so wie mit Chlor und Brom in zwei Verhältnissen verbindet, so muß man auch nachstehende Präparate unterscheiden.

a. Hydrargyrum jodatum viride,

Joduretum hydrargyri, Jodetum hydrargyrum, Mercurius jodatus flavus, Hydrargyrum projodatum, Protojoduretum mercurii, Quecksilberjodür, einfach Quecksilberjodid, grünes Jodquecksilber, Halb-Mercurjod.

Diese Verbindung kann nach Vorschrift mehrerer Pharmacopöen durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile oder auch im Wege der gegenseitigen Zersetzung erhalten werden; auf erstere Weise verfährt man nachstehendermaßen:

Jod 5 Drachmen werden in einem steinernen oder porzellanenen Mörser mit Zusatz von etwas Weingeist gerieben, dann

gereinigtes Quecksilber 1 Unze hinzugesetzt und unter öfterem Besprengen mit Weingeist — damit die Mischung stets feucht sey — so lange durch unausgesetztes Umrühren in gegenseitige Berührung gebracht, bis die Vereinigung erfolgt, daher alles Quecksilber verschwunden, und ein schön dunkelgrünes Pulver erhalten worden, das dann auf Fliesspapier ausgebreitet, getrocknet, endlich in gut verschlossenen Gefäßen, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt wird.

Mehr als die angegebene Menge der Ingredienzien auf einmal zusammenzubringen, ist nicht rätlich, weil wegen der heftigen Reaction die Erhigung oft bis zur Entzündung und Explosion gesteigert, wobei Jod verflüchtigt und eine schwarzgraue Masse erhalten wird, die ein Gemenge von Quecksilberjodür, Jodid und Drydul ist, daher um die zu heftige gegenseitige Wirkung zu mäßigen, und eine gleichförmige, bloß aus Jodür bestehende Verbindung zu erhalten, das Anfeuchten mit Weingeist und das fleißige Verreiben der Zuthaten nothwendig ist.

Nach der zweiten, von der Hamburger Pharmacopöe aufgenommenen Methode werden:

Frisch bereitetes salpetersaures Quecksilberoxydul (S. 257) 100 Gran, in heißem destillirten

Wasser 2 Unzen, das mit 10 — 15 Gran Salpetersäure versetzt worden, aufgelöst, der noch heißen Flüssigkeit werde unter fleißigem Umrühren

hydrojodsaures Kali 1 Drachme, früh. r in destillirtem Wasser 12 Drachmen aufgelöst, hinzugesetzt, der gebildete gelblich grüne Niederschlag nach Absonderung der Flüssigkeit sorgfältig ausgewaschen, dann auf ein Filtrum gesammelt, im Schatten getrocknet und wie oben angegeben aufbewahrt.

Beim Zusammenbringen obangegebener Salze findet, wie gesagt, ein Austausch der Bestandtheile, unter gleichzeitiger Zersetzung des Quecksilberoxyduls und der Hydrojodsäure, welche letztere Wasserstoff an den Sauerstoff des ersteren abgibt, aus welchem sich Wasser bildet, während Jod und Quecksilber zu einfach Mercurjodid zusammen treten, so wie andererseits auch salpetersaures Kali gebildet wird; oder nimmt man an, das angewendete Jodsalz ist Kaliumjodid, so findet ein analoger Vorgang wie S. 72 angegeben Statt; in der über den gebildeten Niederschlag befindlichen Flüssigkeit ist keineswegs Salpeter allein, sondern auch ein Antheil des Quecksilbersalzes aufgelöst enthalten, denn die Menge des angewendeten Jodsalzes reicht in der Regel nicht hin, solches vollständig zu zersetzen, was auch beabsichtigt wird, weil, wenn die Solution des erstern, wie gewöhnlich der Fall, freie Säure enthält, dadurch verhältnismäßig von hydrojodsaurem Kali zersetzt, Jod frei wird, das dann an die äquivalente Menge des Quecksilberjodürs übergeht, und eine höhere Verbindung darstellt, wodurch der Niederschlag um so mehr gelb *) gefällt wird, je größere Quantität derselben sich bildet; ist jedoch überschüssiges Kaliumjodid vorhanden, so hat dieses die merkwürdige Eigenschaft, das Quecksilberjodid aufzulösen, womit eine besondere Doppelverbindung entsteht, während das Jodür ungelöst bleibt, daher sich auch beide Verbindungen auf diese Weise trennen lassen, wenn man den gebildeten gelben Nieder-

*) Zersetzt man eine Quecksilberlösung, die sowohl oxydul- als oxydhaltig ist, so erhält man einen schön citronengelben Niederschlag (Hydrargyrum jodatum flavum), welcher sich auch bildet, wenn man dem hydrojodsauren Kali Jod zusetzt und dann die Fällung vornimmt, wo sich dann auch Quecksilberjodürjodid bildet.

schlag mit einer verdünnten Solution des hydrojodsauren Kalis kurze Zeit hindurch in Berührung setzt. — Die Schönheit des gebildeten Niederschlages ist übrigens von der entsprechenden Verdünnung beider Salze, — die am zweckmäßigsten in dem 20fachen Gewichte Wasser gelöst anzuwenden sind — die Quantität des Productes aber von der Beschaffenheit des Quecksilbernitratfalzes, d. h. ob solches mehr neutral oder basisch (S. 259) dann wasserhältig u. s. w. abhängig, daher wenn auch solches kein Oxyd, und die Solution wenig freie Säure enthält, so kann doch wegen stattfindender weiterer Reaction ein gelber Niederschlag gefällt, oder später gebildet werden, wenn man nämlich den Niederschlag längere Zeit mit der über demselben befindlichen Flüssigkeit stehen läßt, da das Jodür durch das Kaliumjodid selbst in Jodid und Quecksilber umgewandelt wird; enthält die Mercursolution einen bedeutenden Ueberschuß freier Säure, so bemerkt man während der Präcipitation ein Freiwerden von Jod und salpetriger Säure; um daher das in Rede stehende Präparat im entsprechenden Zustande darzustellen, erscheint es zweckgemäß statt der salpetersauren eine Solution des essigsauren Quecksilberoxyduls (S. 276) anzuwenden, aber auch hier einen Antheil derselben unzersezt zu lassen, die Flüssigkeit von dem gebildeten Niederschlag, nachdem sich dieser abgelagert hat, alsobald abzufondern, und wie angegeben zu verfahren.

Das Quecksilberjodür besteht aus

1 Atom Quecksilber	61,58	} in 100 Theilen.
1 » Jod	oder . 38,42	

Daselbe bildet, wie bereits gesagt, ein schön dunkelgrünes geruch- und geschmackloses, in Wasser so wie im Weingeist unlösliches Pulver, das aber unter Einfluß des Lichtes eine dunklere Färbung annimmt; einer mäßig höheren Temperatur ausgesetzt, wird es theilweise in Jodid umgewandelt, durch rasches Erhitzen aber sublimirt.

Fehlerhaft ist dasselbe, wenn dessen Farbe mehr gelb ist, an kaltes Wasser oder Weingeist salzige Theile abgibt, und nach dem Erhitzen feuerbeständige Stoffe hinterläßt.

Daselbe wird in Pulver- oder Pillenform, als Salbe und in anderen Zusammensetzungen medicinisch angewendet; man sehe Präparatentunde.

Riefe die neuern Arzneimittel S. 352, und unter den pharmaceutischen Zubereitungen.

Hydrargyrum jodatum rubrum.

Jodetum hydrargyricum, Hydrargyrum perjodatum, Bijoduretum hydrargyri, Deutojodidum mercurii, Mercurius jodatus ruber, zweifach Jodquecksilber, Quecksilberjodid, rothes Quecksilberjodid, Quecksilberdeutojodür, doppelt Quecksilberjod.

Auch diese Verbindung läßt sich durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile auf die (S. 287) beschriebene Weise, die allda angegebene Menge Jod doppelt genommen, darstellen, doch wählt man gewöhnlich und sicherer den mittelbaren Weg, und zwar verfährt man nach Vorschrift der Hamburger Pharmacopöe nachstehender Weise:

Hydrojodsaures Kali (Kaliumjodid) $\frac{1}{2}$ Unze, werde in heißem destillirten Wasser 2 Unzen aufgelöst, der noch heißen und wenn nöthig filtrirten Flüssigkeit eine Solution von

Aezsublimat 10 Scrupel in

heißem destillirten Wasser 6 Unzen unter häufigem Umrühren hinzugesetzt, worauf man alles in einem Glascolben so lange kocht, bis der Niederschlag eine schön rothe Farbe angenommen hat, sodann nach dem Erkalten und absondertem Fluidum solchen mit kaltem Wasser auswäscht, endlich im Schatten getrocknet, aufbewahrt.

Die übrigen Vorschriften weichen darin ab, daß sie auf 8 Theile Aezsublimat 10 Theile Kaliumjodid nehmen lassen, welches Verhältniß unter den gewöhnlichen Umständen das entsprechende ist; denn ist das Jodsalz im Ueberschuß, so wird ein Theil der gebildeten Verbindung aufgelöst und ist der Aezsublimat vorwaltend, so erhält man einen gelben chlorhältigen Niederschlag; sonst kommt noch zu bemerken, daß es angemessener ist, das Jodsalz dem Sublimate als umgekehrt zuzusetzen, weil sonst der anfangs gebildete Niederschlag immer wieder aufgelöst wird; endlich erweist sich das anfängliche Ausfüßen mit sehr schwach salpetersäurehaltigem Wasser vortheilhaft, da, wenn das Jodsalz nicht ganz rein gewesen seyn sollte, die sonst nicht

ganz entsprechende Beschaffenheit des Niederschlages verbessert wird.

Das Quecksilberjodid besteht aus

1 Atom Quecksilber $\left. \begin{array}{l} 44,49 \\ \text{oder} \cdot 55,51 \end{array} \right\}$ in 100 Theilen.
2 » Jod

Dasselbe bildet ein schön hochrothes, gleichfalls geruch- und geschmackloses, luftbeständiges Pulver, das jedoch durch Einfluß des Lichtes braun wird; Wasser nimmt nur sehr wenig von demselben auf, dagegen wird es von Weingeist, besonders mit Hilfe der Wärme, so wie von hydrojodsauren Alkalien, Quecksilberoxydsalzen, Chlorverbindungen, so wie mehreren andern Salzen aufgelöst, womit es zum Theil Doppelverbindungen eingeht; in der Hitze schmilzt es und sublimirt sich in gelben rhombischen Tafeln, die durch Kizen zc. wieder die rothe Farbe annehmen.

Die Reinheit desselben ergibt sich aus der schön rothen Farbe, der vollkommenen Auflösung in hydrojodsaurem Kali, endlich der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen.

Die Anwendung ist, wie bei dem vorbeschriebenen Präparate angegeben, außerdem wird auch die alkoholische und ätherische Auflösung beuüht. Erlere,

Solutio s. Liquor Deutojodureti hydrargyri
v. mercurii alcoholica,

wird erhalten, wenn man

Quecksilberjodid 20 Gran in

höchstrectificirtem Weingeist $1\frac{1}{2}$ Unzen
auflöst; letztere,

Solutio s. Liquor Deutojodureti hydrargyri
aetherea,

wenn man Quecksilberjodid 20 Gran in

reinem Aether $1\frac{1}{2}$ Unze auflöst.

Durch Zusammenmischen von eben angegebener Menge des Jodids mit $1\frac{1}{2}$ Unze gereinigten Schweinesettes erhält man:

Unguentum jodureti mercurii.

Wird das Sesquijoduretum hydrargyrii oder das gelbe Quecksilberjodid (S. 288 Note) verlangt, so erhält man

solches, wenn man die salpetersaure Quecksilberoxydulsolution durch eine Auflösung des jodhaltigen hydrojodsauren Kali (siehe unter den Kaliverbindungen), unter beständigem Umrühren, ohne aber solche im Uebermaße zuzusetzen, fällt, im Uebrigen wie angegeben verfährt.

Hierher gehört auch der von Donovan als Arzneimittel gegen Psoriasis u. s. w. (Dublin Journal Nr. 65, S. 165) empfohlene:

Liquor hydrojodatis arsenici et hydrargyri, welcher erhalten wird, wenn man 6 Gran reines metallisches Arsen, 15 Gran Quecksilber und 49 Gran Jod in einem Porzellanmörser unter stetem Feuchterhalten mit Weingeist so lange zusammenreibt, bis die Vereinigung Statt gefunden hat und ein blasfrothes Pulver erhalten wird, dem man nach und nach gleichfalls unter fleißigem Verreiben 8 Unzen destillirtes Wasser zumischt, dann noch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Drachme flüssiger Hydrojodsäure aus 2 Gran Jod (S. 22) bereitet, in einem Glascolben einige Male aufwallen, dann aber erkalten läßt, den Abgang von 8 Unzen durch Zusatz von destillirtem Wasser ergänzt, endlich die schwach grünlichgelbe, styptisch schmeckende Flüssigkeit in wohl vermachten Glasgefäßen aufbewahrt; selbe soll in jeder Drachme $\frac{1}{3}$ Gran arsenige Säure, $\frac{1}{4}$ Gran Quecksilberoxyd und $\frac{3}{4}$ Gran Hydrojodsäure enthalten und wird $\frac{1}{2}$ Drachme pro dosi mit Wasser 1c. verdünnt medicinisch angewendet.

p) Hydrargyrum phosphoricum.

Auch hier sind nachbezeichnete zwei Verbindungen zu unterscheiden, und zwar:

α. Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum, Phosphas oxyduli hydrargyri, Mercurius phosphoricus oxydulatus, phosphorsaures Quecksilberoxydul, Mercuroxydulphosphat, das erhalten wird, wenn man sich eine reine völlig oxydfreie Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls (S. 257) bereitet, diese mit 10 Theilen schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser verdünnt, dann eine Auflösung des phosphorsauren Natrons unter fleißigem Umrüh-

ren bis zur beendeten Fällung, — wobei durch Austausch der Bestandtheile leicht auflösliches salpetersaures Natron, dann unlösliches Mercurorydphosphat gebildet wird — zusetzt, den so erhaltenen Niederschlag gehörig ausfüßt und bei gelinder Wärme trocknet. — Selber besteht aus

1 Atom Mercurorydul 85,6 }
1 » Phosphorsäure oder . 14,4 } in 100 Theilen.

Man erhält ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das in der Glühhitze unter Entweichen von Quecksilber und Sauerstoff Phosphorsäure, obgleich nicht vollkommen rein hinterläßt.

β. Hydrargyrum phosphoricum oxydatum, Phosphas oxydi hydrargyri, Mercurius phosphoricus oxydatus; phosphorsaures Quecksilberoxyd, Mercurorydphosphat. Selbes wird am zweckmäßigsten dargestellt, wenn man durch Auflösen des Quecksilberoxydes in erwärmter verdünnter reiner Salpetersäure sich salpetersaures Quecksilberoxyd verschafft, die Auflösung mit 12 Theilen heißem destillirten Wasser verdünnt, dann noch warm eine Solution des phosphorsauren Natrons bis zur beendeten Fällung unter fleißigem Umrühren zusetzt, den gebildeten Niederschlag — der auf gleiche Weise wie das vorige Präparat entstanden, nur daß sich hier natürlicher Weise ein Oxydphosphat bilden muß — dann nach gehörigem Ausfüßen gut trocknet. Es besteht aus

1 Atom Mercuroryd 24,7 }
2 » Phosphorsäure oder . 75,3 } in 100 Theilen.

Daselbe bildet gleichfalls ein ganz weißes Pulver, das aber einen merklichen metallischen Geschmack, auf die Zunge gebracht, äußert, in Wasser und Weingeist unlöslich ist, erhitzt zu einer nach dem Erkalten undurchsichtigen schweren Masse schmilzt, und weiterhin gleichfalls, aber in Quecksilber, Sauerstoff und phosphoriger Säure zersezt wird; mit Kalilauge gerieben wird es alsogleich rothgelb, und wenn solche im Uebermaße angewendet worden, so scheidet sich Quecksilberoxyd ab, wodurch dieses Salz von dem vorigen, das schwarz wird, sich unterscheidet.

Beide Salze werden, obgleich selten, mit Zucker und anderen Zusäßen, besonders Opium und Zimmt in Pulver-, zuweilen auch

in Pillenform gegen veraltete Sichtübel und Syphilis, jedoch wegen der heftigen Wirkung nur in Gaben von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Gran angewendet.

γ) Hydrargyrum saccharatum.

Mercurius saccharatus, Aethiops saccharatus, Saccharum mercurii vermifugum s. anthelminthicum, zuckerhaltiges Quecksilber, Zuckermohr.

Dieses zuweilen noch angewendete, das Quecksilber in fein zerkleinertem Zustande enthaltende Präparat wird dargestellt, wenn man: gereinigtes Quecksilber 1 Theil,
weißen Zucker 2 Theile

in einem Glas- oder Porzellanmörser so lange zusammenreibt, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden, und ein gleichförmig graues Pulver erhalten worden, das dann so, oder mit verschiedenen Zusätzen wie Weinstein, Mainfarrenkrautöl u. dgl. in Pulverform, oder als eine Schokolade u. dgl. als Wurmmittel bei Kindern angewendet wird.

Außer dem eben beschriebenen, hatte man früherhin noch mehrere, das Quecksilber in feinerztheiltem Zustande enthaltende Arzneimittel angewendet, die daher nach besondern Magistralformeln darzustellen sind, und zwar:

α. Mercurius alcalisatus,

Aethiops alcalisatus, alkalisirtes Quecksilber, welches entweder mit Kreide, Krebssteinen oder Magnesia dargestellt werden kann, wovon man wieder Merc. alcal. cum creta, oculi caneror. et magnesia unterscheidet, und demnach erhalten wird, wenn man

1 Theil Quecksilber mit

2 Theilen präparirte Kreide, feingepulverte Krebssteine oder Magnesia so lange zusammenreibt, bis das Metall völlig verschwunden und mit dem Pulver möglichst gleichförmig zerkleinert ist, was besonders bei der Magnesia wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit große Aufmerksamkeit erfordert, daher anfangs nur wenig derselben zu nehmen, wie auch das Quecksilber allmählig zuzusetzen, bis die Zerkleinung erfolgt ist.

β. Mercurius gummosus,

gummiges Quecksilber, wird gleichfalls durch Zusammenreiben von Quecksilber 1 Theil,

arabischem Gummipulver 2 Theile, bis zum Verschwinden

des ersten dargestellt; setzt man dem Gemenge das gleiche Gewicht Wasser zu, so erhält man:

Mercurius gummosus Plenckii,

Mucilago gummi arabici mercurialis, Plenck's Quecksilber-
schleim.

γ. Aethiops graphiticus,

Graphites hydrargyricus, graphithältiges Quecksilber;
gleichfalls durch Zusammenreiben von 1 Theil Quecksilber, mit 2 Theilen
gereinigten Graphit (S. 56), dann

δ. Mercurius tartarizatus,

mittelft Weinsteinrahm darzustellen.

ε. Mercurius mellitus,

Mel hydrargyrum, Quecksilberhonig, durch Zusammenreiben
gleicher Theile Mercur und weißen Honig darzustellen.

Anderer, das Quecksilber gemengt enthaltende Zubereitungen sind
unter den pharmaceutischen Präparaten angegeben zu finden.

r) *Hydrargyrum sulfuricum.*

Obgleich man chemisch, wie aus dem Vorbesagten (S. 257)
hervorgeht, ein Quecksilberoxydul- und Dryd-Sulfat unter-
scheidet, so kommt doch hier nur letzteres in Betracht, welches
auch unter der Bezeichnung: Sulfas oxydi hydrargyri, Mer-
curius vitriolatus, Vitriolum mercurii bekannt, und zur
Darstellung des Aethersublimates (S. 232) so wie anderer Mercur-
verbindungen, insbesondere um nachfolgend beschriebenes, frü-
her officinell gewesenes und von mehreren Pharmacopöen noch
immer aufgeführtes Präparat zu erhalten, benützt wird, zu wel-
chem Zwecke gereinigtes Quecksilber 4 Theile,

Vitriolöl 6 Theile, ganz so wie S. 232 näher
beschrieben behandelt werden, je nachdem man die sich ent-
wickelnde schwefelige Säure benützen will oder nicht; die zurück-
bleibende, auf die, obgedachten Ortes S. 235 erläuterte Weise
gebildete, meist etwas freie (nur nach stärkerem Erhitzen ent-
weichende) Säure enthaltende weiße Salzmasse, welche einen
sehr herb metallischen Geschmack besitzt, zerfällt, wenn solche
mit Wasser in Berührung gebracht wird, in zwei, in dem Ver-
hältnisse der Bestandtheile verschiedene Salze, nämlich in sa-

res schwefelsaures Quecksilberoxyd, das sich auflöst, und in ein basisches Sulfat, das ungelöst zurück bleibt und das

Hydrargyrum oxydatum subsulfuricum,

Sulfas hydrargyri basicus, Mercurius praecipitatus flavus, Mercurius vitriolatus s. luteus, Turpethum minerale, Mercurius causticus s. emeticus, basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd, ein Drittel Mercursulfat, Mineralturpeth darstellt, welches erhalten wird, wenn man das bis zur vollständigen Trockenheit erhitzte Quecksilbersulfat nach dem Erfalten in einem Porzellanmörser zu Pulver zerreibt, dieses dann mit 8 — 12 Theilen kochendem Wasser übergießt, einige Zeit damit durch Umrühren in Berührung setzt, dann der Ruhe überläßt, das sich abgesonderte Fluidum — welches mit Zusatz von dem halben Gewichte des früher angewendeten Quecksilbers in einer Porzellanschale abgedampft, wieder auf Mercursulfat benützt werden kann — abgießt, das zurückbleibende gelbe Pulver aber einigemal mit wenig heißem auswäscht, dann auf ein Filtrum gesammelt, an einem dunklen warmen Orte trocknet.

Dasselbe besteht aus

3 Atom Quecksilberoxyd \cdot 80,11 }
1 „ Schwefelsäure \cdot 10,89 } in 100 Theilen
und bildet ein schön citronengelbes Pulver, das geruchlos ist, widrig metallisch schmeckt und Brechen erregend wirkt, 2000 Theile kaltes und 600 Theile heißes Wasser zur Auflösung braucht, feucht durch das Licht, sonst durch die Hitze zerfällt wird.

Es wurde früherhin als purgirendes und emetisches Mittel, gegenwärtig fast nur in der Thierarzneikunde gebraucht.

s) Hydrargyrum tartaricum *).

Tartras hydrargyri, Tartarus mercurialis, Mercurius tartaricus, Pulvis albus Constantini, weinsaures Quecksilberoxyd, Quecksilbertartrat.

Dieses selten mehr gebrauchte Präparat wird erhalten, wenn man neutrales weinsaures Kali in 12 Theilen destillirtem Wasser auflöst, und der filtrirten Flüssigkeit eine verdünnte, schwach angesäuerte Solution des salpetersauren Quecksilberoxyd-

*) Nicht zu verwechseln mit Merc. tartarisatum S. 295.

duls unter häufigem Umrühren so lange zutropft, als noch ein weißer Niederschlag erfolgt; der auf ein Filtrum gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser ausgefüßt und ohne Wärme mit Ausschluß des Lichtes getrocknet, dann mit derselben Vorsicht aufbewahrt wird.

Die Bildung desselben findet gleichfalls im Wege doppelter Wahlverwandtschaft Statt, in dessen Folge sich aus den zusammengebrachten Salzen weinsaures Quecksilberoxydul, das gefällt, und salpetersaures Kali, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, bildet; enthält die Quecksilbernitratlösung eine bedeutende Menge vorwaltender Säure, so fällt auch Weinstein zu Boden, weshalb es zweckgemäßer erscheint, Seignettfals statt weinsauren Kali's zu nehmen, da dieses minder schnell durch freie Säure zersezt wird als letzteres.

Solches bildet ein weißes Pulver, von geringem metallischen Geschmacke, ohne Geruch, in Wasser unlöslich, das dem Lichte ausgesezt sich leicht schwärzt, und in der Hitze eine Zersekung erleidet; es besteht aus gleichen Atomen Quecksilberoxydul und Weinsäure, oder 76 des Erstern und 24 des Letztern.

Von dem eben beschriebenen Präparate ist verschieden:

Tartras hydrargyri et kali,

weinsaures Kali = Quecksilber oder Quecksilberweinstein genannt, welcher mit Unrecht in Vergessenheit gekommen, da solcher minder heftig als viele andere Mercurialpräparate auf den Organismus wirkt, und deswegen in vielen Fällen in größerer Menge als Letztere angewendet werden kann.

Um diese Doppelverbindung darzustellen, werden:

Reines Quecksilberoxyd 1 Theil,

gepulverter Weinstein 2 Theile, in einem

Porzellanmörser mit Zusatz von etwas Wasser durch längere Zeit (2 — 3 Stunden, bis nämlich kein freies Oxyd mehr zu bemerken) anhaltend zusammengerieben, das Gemenge mit 48 Theilen heißem destillirten Wasser verdünnt, und in einem Kolben *cc.* etwa eine Stunde lang noch erhitzt, darauf die Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand ausgefüßt, und das Fluidum in einer Porzellanschale bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, das sich durch ruhiges Stehen abgefonderte Salz von der Mutterlauge getrennt,

Letztere concentrirt und so weiter auf das Präparat benutzt, welches dann im Schatten getrocknet, vor Einfluß des Lichtes geschützt, aufbewahrt wird.

Kommt Quecksilberoxyd mit Weinstein in Berührung, so verbindet sich ersteres nur sehr langsam mit dem zweiten Verhältniß der Säure des letzteren, weßhalb das anhaltende Reiben erforderlich, da sonst beim nachfolgenden Auflösen bedeutend von solchem sich absondert, wie auch aus der heißen Flüssigkeit zuerst Weinstein an den Wänden der Gefäße sich abscheidet; aber auch nach dem sorgfältigsten Zusammenreiben erfolgt keine vollständige Auflösung des Salzes, denn das Quecksilberoxyd kann nur als saures Salz sich leicht auflösen, weßhalb der ungelöst bleibende Antheil sich als basisches Tartrat erweist; die stark sauer reagierende Flüssigkeit dann abgedampft, liefert demnach ein Salz, das aus weinsaurem Kali und saurem weinsauren Quecksilberoxyd besteht.

Daselbe bildet ungefärbte glänzende Schuppen oder dergleichen Tafeln, die geruchlos sind, einen salzig metallischen Geschmack besitzen, sich in Wasser auflösen, dem Lichte ausgesetzt gelb werden und mit Ammoniak versetzt einen weißen Niederschlag geben.

Es wird in Gaben von 2 — 6 Gran in der Auflösung: *Liquor vegeto-mercurialis de Pressavia*, wie auch in Pulver-, Pillenform, Latwerg etc. medicinisch verwendet.

8. Manganum.

Das Mangan, auch *Manganesium* genannt, ist ein schwer reducirtbares und daher nur äußerst schwierig im reinen regulinischen Zustande darstellbares Metall, das als solches keine medicinische Wichtigkeit hat, wie überhaupt fast nur eine einzige Verbindung, und diese nur selten arzneilich angewendet wird; in chemischer Beziehung kommt das *Manganhyperoxyd*, auch schwarzes *Manganoxyd*, *Braunstein* (*Manganum hyperoxydatum* s. *Oxydum mangani nigrum*) in Betracht, das als pharmaceutische Waare im I. Bande des Commentars S. 77 nach den nöthigen Beziehungen abgehandelt worden; da solches aber nicht stets von entsprechender Reinheit vorkommt, und in diesem fehlerhaften Zustande angewendet, einen nach-

theiligen Einfluß auf die Beschaffenheit der darzustellenden Präparate äußert, so erscheint es nothwendig, wenn eben keine bessere Waare zu haben, solche zum pharmaceutisch-chemischen Zwecke mehr geeignet zu machen, was nachstehender Weise, um nämlich

Manganum hyperoxydatum depuratum,

Oxydum mangani depuratum, gereinigtes schwarzes Manganoryd zu erhalten, geschieht:

Fein gepulvertes schwarzes Manganoryd eine beliebige Menge, wird in einem Kolben mit einer Mischung von eben so viel verdünnter Salpetersäure und destillirtem Wasser übergossen, mit welcher man solches längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Digestion stellt, dann die meist gelblich gefärbte oben anstehende Flüssigkeit abgießt, und versucht, ob eine Probe des schwarzen Pulvers an dieselbe Mischung nach längerer Berührung noch etwas abgibt, in welchem Falle man solches mit einer angemessenen Menge derselben, wie früher angegeben, behandelt, bis selbe keine merkliche auflösende Wirkung hat, dann das so gereinigte Pulver gut mit Wasser auswäscht und nach dem Trocknen aufbewahrt.

Die eben beschriebene Reinigung gründet sich auf die Eigenschaft der verdünnten Salpetersäure, dem Minerale nur die beigemengten Stoffe, insbesondere den kohlenfauren Kalk unter Aufbrausen, so wie auch das Eisenorydul und selbst vorhandenes Manganorydul etc. zu entziehen, ohne auf das Hyperoxyd eine Wirkung zu haben, daher nur letzteres — allenfalls noch mit etwa vorhandener Kieselsäure, die sich auf diese Weise nicht entfernen läßt — zurückbleibt, und so zu dem Zwecke der Chlorauscheidung um so geeigneter ist.

Dasselbe bildet dann ein schwarzes glanzloses, geruch- und geschmackloses Pulver, das mit Schwefelsäure reines Sauerstoffgas und mit Salzsäure erhitzt, Chlorgas entwickelt.

Die Anwendung zu medicinischen Zwecken geschieht entweder mit andern Zusätzen in Form von Boli oder mit Fett u. dgl. zusammengerieben, als Salbe, sonst zu der Chlorräucherung (S. 13).

Die zuweilen medicinische Anwendung findende chemische Verbindung ist:

Manganum oxydulatum muriaticum,

Hydrochloras manganesii, Murias manganesii, Chloruretum manganii, salzsaures Manganoxydul, hydrochlorsaures Mangan, Manganchlorür.

Selbes erhält man (als Nebenprodukt) wenn, wie S. 17 beschrieben, um Chlorgas zu entwickeln, Salzsäure mit gereinigtem Manganhyperoxyd erhitzt wird, wo letzteres, 1 Atom Sauerstoff an das Hydrogen der erstern abgebend, Wasser gebildet, und dadurch auch 1 Atom Chlor abgeschieden, während ein anderes Verhältniß Salzsäure mit dem auf Oxydul reducirten Mangan, zu salzsaurem Manganoxydul sich vereinigt, oder vermöge weiterer Reaction und Bildung von einem zweiten Atom Wasser, Manganchlorür gebildet wird, welche rückständige Masse man dann mit Wasser auslaugt, die Flüssigkeit in einer Porzellanschale rasch zur Trockenheit abdampft, die erhaltene Salzmasse, um sie rein von freier Salzsäure zc. zu erhalten, in einem bedeckten heftigen Ziegel durchglüht, dann neuerlich in heißem destillirten Wasser auflöst, nach den Regeln der Kunst zum Krystallisiren bringt, und das Salz in gut zu verstopfenden Gefäßen aufbewahrt.

Man erhält blasröthliche, vierseitige, durchsichtige Tafeln, die geruchlos sind, einen stark salzig brennenden Geschmack besitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen, in Wasser und Weingeist sich leicht auflösen und in offenen Gefäßen stark erhitzt nach Verdampfung von 2 Atomen Wasser eine Zersetzung erleiden, denn selbe bestehen aus:

1 Atom Manganoxydul	35,98	} in 100 Theilen,
1 » Salzsäure	oder . 36,78	
3 » Wasser	27,24	
oder		
1 Atom Chlor	34,73	} in 100 Theilen,
1 » Mangan	d. i. . 28,94	
4 » Wasser	36,33	

Die Anwendung geschieht mit andern Zusätzen in Pillenform oder in der Auflösung.

* Platinum.

Das Platin ist ein, in mehrfacher Beziehung in seinem chemischen Verhalten dem Golde nahestehendes Metall, das so wie es in der Natur vorkommt, viele Beimengungen enthält, und deswegen auf umständlichem Wege — m. s. *Ehrmann's populäre Chemie*, S. 284 — hiervon getrennt werden muß, ehe es zu den verschiedenen Zwecken anwendbar ist.

In dem gehörig gereinigten Zustande hat es eine weiße, etwas ins Grauliche ziehende Farbe, starken Metallglanz, ist weicher als Silber, aber sehr dehn- und streckbar, von 21,530 spec. Gewicht, luftbeständig, in Wasser unveränderlich, im Ofenfeuer unschmelzbar, kann aber bei starker Weißglühhitze geschweißt werden, sonst hauptsächlich nur in Königswasser oder flüchtigem Chlor mit Hilfe der Wärme löslich.

Der Strengflüssigkeit und Unlöslichkeit in Säuren wegen, ist das Platin für chemische Zwecke unschätzbar, weshalb auch Ziegel, Schalen, Löffel u. d. daraus verfertigt, und in chemischen Laboratorien häufig benützt, außerdem auch kupferne Gefäße damit auf galvanischem Wege überzogen (platinirt), in welchem Zustande sie zu Auflösungen, Abdampfungen u. dgl. mit großem Vortheile angewendet werden; sonst ist die Benützung als Platinschwamm in den *Döbereiner'schen* Feuerzeugen, bei chemischen Analysen der Gasarten, des Platinmohres zur Zersetzung des Alkohols u. s. w. wichtig, worüber in obbezeichnetem Werke S. 286 das Nähere zu finden ist.

Auch medicinisch hat man nachbeschriebene zwei Platinverbindungen versucht, weshalb ihnen hier ein Platz angewiesen werden mußte, und zwar:

a) Platinum muriaticum,

Platina muriatica, Chloridum platinae s. platinicum, salzsaures Platinoxyd, Platinchlorid, Chlorplatin.

Selbes wird erhalten, wenn man die im Materialhandel zu habenden reinen Platinabfälle, oder zerschnittenes Platinblech oder dergleichen Draht in eine kleine tubulirte Retorte bringt, mit 3 Theilen concentrirter Salzsäure, aber früher mit der Hälfte destillirtem Wasser verdünnt, übergießt, eine Vorlage

anlegt, dann bis zum Sieden erhitzt, und nun in kleinen Portionen mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnte Salpetersäure durch den Tubulus zu dem Retorteninhalte bringt, wo die Einwirkung des so gebildeten Königswassers (S. 85) unter lebhafter Gasentwicklung Statt findet, während auch ein Theil der Flüssigkeit überdestillirt, daher wenn sich eine bedeutende Quantität derselben angesammelt hat, sie in die Retorte zurückgegossen und so weiter, wenn nöthig, noch unter neuerlichem Zusatz von Salpeter- oder Salzsäure verfahren wird, bis alles Platin aufgelöst worden; die erhaltene rothgelbe Solution wird dann in einer Porzellanschale so weit abgedampft, bis Alles zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die dann in gut zu verschließenden Glasgefäßen aufbewahrt wird.

Der Erfolg bei Einwirkung des Königswassers, die aber schwieriger als auf das Gold erfolgt, ist derselbe wie beim letzteren S. 85 angegeben; es bildet sich nämlich alsogleich Platinchlorid, das mit einem verhältnißmäßigen Antheil Wasser die krystallinische Masse darstellt, oder es erzeugt sich durch Einwirkung der Salpetersäure unter Einfluß der Salzsäure und der höhern Temperatur Platinoryd, das, von der andern Säure aufgelöst, salzsaures Platinoryd darstellt, und erst durch weiteres Erhitzen, wobei Wasser entweicht, in Platinchlorid übergeht.

Die obbeschriebener Weise erhaltene krystallinische Masse hat eine dunkelrothe Farbe, einen sehr zusammenziehenden Geschmack, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löset sich in Wasser, Weingeist und Aether auf, welche Solutionen die Haut w. purpurroth färben; einer höhern Temperatur ausgesetzt, entweichen Wasserdämpfe, wornach eine schwarzbraune Substanz zurückbleibt, die das eigentliche Platinchlorid ist (aus 1 Atom Platin und 2 Atomen Chlor, oder 58,22 des erstern, und 41,78 des letzteren bestehend) darstellt, das weiter und zwar bis zur Temperatur des schmelzenden Zinnes erhitzt, 1 Atom Chlor gasförmig entweichen läßt, wornach ein grünlich-graues, in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt, das Platinchlorür ist, und bei stärkerer Hitze alles Chlor verliert, so daß dann nur das Metall im Rückstande bleibt. — Als bemerkenswerthe Eigenschaft kommt noch anzuführen, daß die wässerige oder weingeistige Solution des obbeschriebenen Platin- mit einem Kali- oder

Ammoniakfalte zusammengebracht, ein schön citronengelber pulveriger Niederschlag erfolgt, während Natronsalze nicht getrübt werden, welchen Umstand man auch benützt, um letztere von ersteren bei chemischen Reaktionen zu unterscheiden, wie auch zu trennen.

b) *Platinum muriaticum natronatum.*

Murias natri et platinae, Platina muriatica natronata, Chloridum platini et natrii, salzsaures Platinoryd-Natron, Platin-Natriumchlorid Natriumplatinchlorid.

Selbes wird erhalten, wenn man 100 Theile der auf die vorbeschriebene Weise erhaltenen krystallinischen Masse und 63 Theile reines Kochsalz in der hinreichenden Menge heißem destillirten Wasser auflöset, und die nöthigenfalls filtrirte Solution durch Abdampfen zc. zum Krystallisiren bringt.

Dieses Salz bildet schön gelbe, aus 14,8 salzsaurem Platinoryd, 34,5 Kochsalz und 10,7 Wasser bestehende, glänzende, dem analogen Goldsalze ähnliche Prismen, die keinen Geruch, aber einen metallischen Geschmack besitzen, luftbeständig sind, sich in Wasser, wie auch im Weingeist auflösen, und in der Hitze, nachdem sie zuerst unter Aufblähen Wasser abgegeben und braun geworden, derart zersezt werden, daß Platin nebst Kochsalz zurückbleiben.

Mit beiden Präparaten sind erst vorläufige Versuche angestellt worden, woraus sich ergab, daß sie in ihren Wirkungen mit den gleichen Goldverbindungen übereinkommen, daher in syphilitischen, wie nicht minder in scirrösen und rheumatischen Leiden mit Erfolg angewendet werden können. — Man sehe *Magen die*, die neuern Arzneimittel, S. 376.

9. *Plumbum.*

Das Blei (Saturnus) ist ein allgemein bekanntes Metall, das in Bezug seines Vorkommens, Gewinnung, Sorten und Beschaffenheit in der ersten Abtheilung dieses Commentars S. 97 erläutert worden; eben allda sind in den nöthigen Beziehungen die eine pharmaceutische Waare ausmachenden, nachfolgend namentlich angeführten Bleiverbindungen erörtert worden, und zwar:

a) Das halbverglaste Bleioryd, gewöhnlich Bleiglätte, Lithargyrum genannt, S. 71.

b) Das rothe Bleioryd, auch Mennig, Minium, Bleihyperoxydul*), Plumbum oxydatum rubrum, Minium, geheissen, S. 83.

c) Das kohlen saure Bleioryd, meist Bleiweiß, Plumbum carbonicum, Cerussa alba, genannt, S. 47; dann

d) das essig saure Bleioryd oder der Bleizucker, Plumbum aceticum, Saccharum saturni, S. 99; — da das käufliche Bleiacetat nicht die erforderliche Reinheit besitzt, insbesondere häufig mit gereinigtem Holzessig bereitet, aber doch nicht ganz frei vom brenzlichen Oele ist, so schreibt die österreichische Pharmacopöe vor, sich

Acetas plumbi purus,

Plumbum aceticum purum s. crystallisatum, reines essig saures Bleioryd nachstehender Weise zu bereiten:

Bleiglätte eine beliebige Menge, werde in der hinreichenden Quantität verdünnter Essigsäure aufgelöst, so aber, daß letztere vorwaltet, wornach man die Flüssigkeit filtrirt, durch Abdampfen bis zur Honigdicke concentrirt, damit sich nach dem Erkalten Krystalle bilden, die getrocknet und dann aufbewahrt werden.

Hierbei ist zu bemerken: Die zur Darstellung des reinen essig sauren Bleiorydes bestimmte Glätte muß frei von Eisen und Kupfer (1. Abtheilung des Commentars S. 72) und anderen Beimengungen, dann fein gepulvert seyn; die Auflösung bewirkt man, indem man das Bleioryd in einem feinguternen glasurten Gefäße mit der vierfachen Menge destillirten Essig übergießt, erwärmt, dann unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel noch so lange portionenweise von derselben verdünnten Essigsäure zugießt, bis die Auflösung desselben beinahe erfolgt ist, nämlich nur eine geringe Quantität eines braunen Pulvers sich im Rückstande befindet, wornach man die Solution durch weißes Papier filtrirt, in demselben gereinigten Gefäße bis zur Bildung eines Salzhäutchens bei mäßiger Wärme abdampft, nun

*) Man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 128.

derselben so viel concentrirte Essigsäure unter beständigem Umrühren zusetzt, bis solche das blaue Lakmuspapier deutlich röthet, das Gefäß jetzt mit Papier bedeckt, an einem kühlen Orte der Ruhe überläßt, die Lauge von den abgesetzten Krystallen vollkommen abgießt, wenn nöthig neuerlich mit concentrirter Essigsäure versetzt, wie früher durch Abdampfen concentrirt und so weiter verfährt, als sich noch Krystalle ablagern, die man auf weißes Papier ausgebreitet an einem, von sauren und ammoniakalischen Dämpfen freien Orte trocknet, endlich in wohl vermachten Gefäßen aufbewahrt.

Erklärung. Die Bleiglätte ist, wie vorbesagt, Bleioryd, welches zum Theil Kohlensäure angezogen und eine veränderliche, jedoch nicht beträchtliche Quantität Mennig beigemengt enthält, welches Oryd sich in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit unter mehr oder weniger bemerkbarem Aufbrausen, letztere aber unter Rücklassung eines braunen Pulvers (Bleihyperoxyd) auflöst; wenn jedoch von besagter Säure nur so viel angewendet wurde, als zur Auflösung des Bleiorydes nothwendig, so bildet sich keine stöchiometrische neutrale, sondern basische Verbindung (eigentlich eine Doppelverbindung von neutralem und basischem Acetat), die nur undeutliche Krystalle liefert; um daher neutrales essigsaures Bleioryd zu erhalten, ist es nothwendig, der Auflösung Essigsäure bis zur sauern Reaction zuzusetzen; wenn man jedoch der Auflösung gleich so viel von der verdünnten Essigsäure zusetzt, als zur Bildung der neutralen Verbindung nöthig, so lösen sich die besagten Beimengungen mit auf, woraus sich auch der Zweck ergibt, nicht mehr Essigsäure anzuwenden, als eben nur nöthig, das angewendete Bleioryd aufzulösen, und das basische Salz zu bilden, wo jene zurück bleiben, daher man im Großen, wie in der 1. Abtheilung des Commentars S. 100 ongegeben, die besagte Operation selbst in kupfernen Gefäßen, in welche man Bleistreifen einsetzt, vornehmen kann. Die übrigen angegebenen Vorsichten sind zu beobachten nöthig, um schöne Krystalle zu erhalten, insbesondere ist ein rasches Abdampfen bei starker Hitze, wobei Essigsäure verdampft, der Bildung derselben nachtheilig.

100 Theile Glätte liefern bei 165 Theile Bleizucker, welcher aus

Präparatensunde.

1 Atom Bleioryd	58,71	} in 100 Theilen besteht.
1 » Essigsäure oder .	27,08	
3 » Wasser	14,21	

Die übrigen Pharmacopöen weichen darin ab, daß sie entweder Bleiweiß oder Minium zur Auflösung nehmen lassen, oder den käuflichen Bleizucker zu reinigen vorschreiben, was, falls er nicht brenzlich, nachstehender Weise zu geschehen hat:

Käuflicher Bleizucker 1 Theil, werde in der hinreichenden Menge heißem destillirten Wasser aufgelöst, der Solution $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{4}$ verdünnte Essigsäure zugesetzt, die Flüssigkeit dann filtrirt, und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht, im Uebrigen wie oben angegeben verfahren. — Der Zusatz von Essigsäure hat den Zweck, das Salz in entsprechend neutralen Zustand zu versetzen, nachdem solches, wie es gewöhnlich vorkommt, schon der minder sorgsamten Bereitungsart wegen, oder durch längeren Einfluß der Atmosphäre zum Theil basisch wie auch kohlenensäurehaltig geworden ist, weshalb meist keine vollständig klare Auflösung desselben in destillirtem Wasser erfolgt, und die entstehende Trübung nach Zusatz der Säure wieder verschwindet.

Anbelangend die Benützung des Bleiweißes zur Darstellung der in Rede stehenden Verbindung, so ist solche kostspielig, wenn man ein reines Produkt anwendet, und falls dazu eine wohlfeile Waare genommen wird, so erhält man theils ein unreines Präparat, theils wird Zeit und Material ohne beabsichtigten Erfolg angewendet, weil, wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 50 angeführt, selbe oft einen beträchtlichen Gehalt fremder Beimengungen enthält. — Mennig ist in vielen Fällen der Bleiglätte der größern Reinheit vorzuziehen, und ist solches nicht der Fall, so verwendet man ohne Zweck ein theures Material statt des gewöhnlichen.

Das krystallisirte essigsäure Bleioryd bildet ungefärbte, durchsichtige, glänzende, vierseitige, pyramidalisch zugespitzte Säulen, die geruchlos sind, einen süß zusammenziehenden Geschmack besitzen, an der Luft oberflächlich verwittern (Essigsäure verlieren und Kohlenensäure anziehen), daher matt und undurchsichtig werden, sich in 2 Theile kaltem und gleichen Theilen heißem Wasser wie auch in Weingeist auflösen, mäßig erhitzt

schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren, wornach wasserleeres essigsaures Bleioryd in Form eines weißen Pulvers zurückbleibt, das bei stärkerer Erhitzung eine weitere Zersetzung erleidet, indem eine neuerliche Schmelzung erfolgt, dann Kohlensäure und Aceton entweicht, nun wieder plötzlich zu einer weißen porösen Masse erstarrt, die zwei Drittel (basisch) essigsaures Bleioryd ist, jedoch mehr oder weniger kohlenstoffsaures Bleioryd beigemischt enthält, und zur vollständigen Zersetzung einer viel höhern Temperatur bedarf, wo dann größtentheils nur Blei im Rückstande sich befindet; durch Säuren, Salze und viele andere Stoffe erleidet der Bleizucker eine Zersetzung, daher dessen Anwendung als Reagens und Zersetzungsmitel (pharm. Chemie S. 308).

Die Reinheit des Bleizuckers ergibt sich aus der weißen Farbe und gehörigen Krystallisirung, der vollkommenen Auflösung in destillirtem Wasser, dann daß die Auflösung mit eisenblausaurem Kali versetzt, nur einen rein weißen, nicht aber röthlichen oder bläulichen Niederschlag gibt, was einen Gehalt von Kupfer oder Eisen anzeigen würde; endlich auch von Weingeist vollständig aufgenommen werde, und diese Solution nichts Brenzliches etc. wahrnehmen lasse.

Falls derselbe durch längeres Aufbewahren theilweise verwittert ist, muß er auf die S. 306 beschriebene Weise wieder in entsprechenden Zustand versetzt werden.

Das essigsaure Bleioryd wird in einigen Fällen innerlich, jedoch nur in kleinen Gaben wegen dessen giftigen Wirkung auf den Organismus, dagegen häufiger äußerlich und zur Darstellung anderer Präparate angewendet; insbesondere kommen hier anzuführen:

a. *Acetas plumbi solutus,*

Plumbum aceticum solutum, Liquor plumbi acetici, Solutio acetatis plumbi aquosa, aufgelöstes essigsaures Bleioryd, Bleizuckerlösung, welche nach Vorschrift erhalten wird, wenn man:

Krystallisirtes essigsaures Bleioryd 2 Unzen in destillirtem Wasser 1 Pfund auflöst, und die bewirkte Solution nach dem Filtriren aufbewahrt.

Selbe bildet eine farblose Flüssigkeit, die den eigenthümlich süßlich zusammenziehenden Geschmack des Salzes, dann ein

spec. Gewicht von 1,095 besitzt, das blaue Lakmuspapier röthet, sich mit Wasser und Weingeist ohne Trübung mischen läßt, und längere Zeit dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt, erfolgt eine Ablagerung eines weißen Niederschlages an die Wände der Gefäße.

Diese Flüssigkeit wird als innerliches Arzneimittel, sonst als Reagens, und zur Zersetzung mehrerer Stoffe angewendet.

β. *Acetas plumbi basicus solutus*,

Liquor plumbi acetici basici, Liquor subacetatis plumbici, Liquor acetatis triplumbici, Acetum plumbici s. saturnium, Acetum lithargyri, basisch essigsaure Bleioxydauflösung, basische Bleiacetatsolution, Bleieffig, Silberglättestig.

Die gegenwärtige Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

KrySTALLISIRTES essigsaures Bleioxyd 6 Unzen, werde in

destillirtem Wasser 2 Pfund aufgelöst, die Auflösung mit Bleiglätte 3 Unzen, in einem verschlossenen Gefäße unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis die rothe Farbe des Rückstandes sich in Weiß umgewandelt hat, wornach man die Flüssigkeit filtrirt und in einem wohlverschlossenen Gefäße aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Bleiglätte, welche man zur Darstellung des Bleieffigs nimmt, muß nicht nur rein seyn, sondern auch zu einem feinen Pulver gerieben, nöthigenfalls auch in einem reinen eisernen Löffel mäßig erhitzt werden, um nämlich die aus der Luft aufgenommene Kohlenensäure zu verjagen; sonst kann man zweckgemäß derart verfahren, daß man in einem geräumigen Glasmörser zuerst den Bleizucker zerreibt, dann das Bleiglättepulver und eine Quantität destillirtes Wasser, so viel nämlich zur Bildung einer weichen breiartigen Masse nöthig, hinzusetzt, dann Alles so lange anhaltend zusammenreibt, bis eine gleichförmige Masse hieraus geworden, der, falls sie zu dick ist, wieder eine angemessene Menge desselben Wassers zugesetzt werden muß, um sie liquider zu machen, welche man dann noch mehr verdünnt, in eine Flasche, die von der Flüssigkeit

möglichst voll werde, bringt, mit dem rückständigen, hierzu noch gehörigen Wasser den Mörser auswäscht, dann das Gefäß wohl verstopft, unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte einige Tage lang stehen läßt, dann das Abfiltriren der Flüssigkeit mittelst eines, mit einer Glasplatte zu bedeckenden Filtrirtrichters ohne Verzug, damit nämlich die atmosphärische Luft keine lange Einwirkung habe, vornimmt, und das Filtrat vor deren Einfluß möglichst geschützt, aufbewahrt.

Erklärung. Der Bleizucker als neutrales essigsaures Bleiorxyd ist vermögend, noch von derselben Basis aufzunehmen, und zwar unterscheidet man $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ essigsaures Bleiorxyd, je nachdem die unter den bestimmten Umständen gebildete Verbindung (m. s. E h r m a n n's populäre Chemie, 2. Bd., S. 310) 3 Atome Oxyd mit 2, 1, oder 6 Atome desselben mit 1 Atom Essigsäure vereinigt enthält.

Werden die besagten 6 Unzen Bleizucker = 48 Drachmen, dem angegebenen proportionalen Verhältnisse nach, aus 28,18 Drachmen Bleiorxyd und 13 Drachmen Essigsäure bestehend, mit 3 Unzen = 24 Drachmen Bleiglätte auf die beschriebene Weise behandelt, so bleiben bei $1\frac{1}{2}$ bis 2 Drachmen unlöslicher Rückstand, folglich haben sich etwa 22 Drachmen derselben aufgelöst; um $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleiorxyd zu bilden, müßte sich die Menge der Basis begreiflicher Weise noch um die Hälfte = 14,12 Drachmen, um aber dreifach basisches Acetat zu bilden, noch um das Doppelte = 56,42 Drachmen vermehrt haben; nun entspricht aber die Menge der aufgelösten Basis weder der einen noch der andern Verbindung, folglich muß sich verhältnißmäßig sowohl von der erstern als letztern Verbindung bilden, und in der Flüssigkeit sind die 13 Drachmen Essigsäure mit 50,8 Bleiorxyd gesättigt, was einer Vereinigung von 5 Atomen Essigsäure mit 9 Atomen Bleiorxyd entspräche, was natürlich nur der Fall, wenn genau wie angegeben verfahren worden; denn ist die Bleiglätte stark kohlenensäurehaltig, oder hat man deren Auflösung nicht durch Digestionswärme begünstigt, so bleibt ein größerer kohlenensäurehaltiger Rückstand, und die Flüssigkeit enthält verhältnißmäßig mehr $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleiorxyd; dampft man die Flüssigkeit ab, so bekommt man bei 8 Unzen einer weißen, aus glänzenden Schuppen bestehenden Salzmasse, demnach in 4 Gewichts-

theilen der Flüssigkeit ungefähr 1 Theil der salzigen Verbindung enthalten ist; der bei Darstellung derselben bleibende pulverige Rückstand besteht größtentheils aus kohlensaurem Bleioryd, das von verdünnter Essigsäure mit Aufbrausen aufgenommen wird, etwas metallischem Blei und Mennig, dann mehr oder weniger sechssteleffigsaurem Bleioryd.

Die preussische, sächsische, hanoversche und mehrere andere Pharmacopöen weichen von obiger Vorschrift nur darin ab, daß sie auf die angegebene Menge Bleizucker und Glätte 21 Unzen destillirtes Wasser, die bairische aber 3 Theile des erstern, 1 Theil Glätte und 9 Theile Wasser nehmen und alles bis zum erfolgten Aufwallen erhigen läßt, womit auch das französische Dispensatorium übereinkommt, nur daß sie die Flüssigkeit so lange kochen läßt, bis selbe eine Dichtigkeit von 30° (= 1,360 spec. Gewicht) zeigt. Nach der Pharm. bad. werden 6 Theile Bleizucker, 7 Theile Glätte und 30 Theile destillirtes Wasser bei gelinder Wärme digerirt, bis der Rückstand eine weiße Farbe zeigt; die Absicht hierbei ist, eine Auflösung des Drittel essigsauren Bleioryds, somit auch eine, mit dem früher gebräuchlich gewesenen Präparate übereinkommende Flüssigkeit zu erhalten, welche nach Angabe der ältern österreichischen Pharmacopöe (v. J. 1794) derart zu bereiten war, daß man 1 Pfund Bleiglätte mit 4 Pfund Weinessig auf 2 Pfund Flüssigkeit einkochen ließ; wo bei dem Ueberschusse des Drydes gegen die Säure sich obbesagte basische Verbindung, jedoch je nach der Stärke des angewendeten Essigs, in ungleicher Menge bilden konnte, wie auch außerdem die übrigen Bestandtheile des letzteren, in vegetabilischen Säuren, deren Salze, Farbe- und Extraktivstoff bestehend, zum Theil un- oder schwerlösliche Verbindungen bildeten, wodurch die Menge des beim Abfiltriren des Bleieffigs auf dem Filtrum bleibenden Rückstandes sich vermehrt hatte. — Da nun auf diese Weise kein stets gleichförmiges Präparat, besonders als man nur auf die Quantität des Productes, nicht aber auf die Dichtigkeit desselben Rücksicht nahm, zu erzielen war, so wurde die neuere Bereitungsart eingeführt, obgleich die ältere Methode noch von vielen Pharmacopöen mit sehr abweichenden Verhältnissen der zu nehmenden Ingredienzien, der Zeit des Kochens oder der Quantität der darzustellenden Flüssigkeit zum Theil mit oder ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht derselben, beibehalten worden,

Der mittelst Essig bereitete sogenannte Bleieffig ist demnach sowohl der Beschaffenheit als dem äußern Ansehen nach verschieden, nämlich er bildet eine gelbe, stark zusammenziehend süßlich schmeckende, an der Luft leicht zersehbare und durch Weingeist sich stark trübende Flüssigkeit, welche von den ältern Wundärzten noch immer dem jetzt gebräuchlichen Präparate vorgezogen wird, und daher in vielen Apotheken noch vorrätzig gehalten werden muß.

Wird solcher so weit abgedampft, daß ein dickliches Fluidum von 1,500 spec. Gewicht erhalten wird, so hat man dieses insbesondere Bleiextract (Extractum saturni) genannt.

Der nach der Pharm. badens. bereitete Bleieffig kommt außer der Farbe mit dem ältern Präparate fast überein, nur steht der allgemeineren Einföhrung die ungemein leichte Zersezbarkeit durch Einfluß der Atmosphäre entgegen, wodurch das Verhältniß der Bestandtheile geändert wird. — Sonst kommt noch anzuföhren, daß hierbei eine bedeutend größere Menge (meist 1 bis 1½ Theile der angewendeten Zuthaten betragend) Sechstel essigsaures Bleioryd gebildet wird, das mit Essigsäure aufgelöst u. s. w. verwendet werden kann.

Der officinelle Bleieffig bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die einen süß zusammenziehenden Geschmack und ein spec. Gewicht von 1,210 besitzt, auf Curcumä- und Rhabarberpapier alkalisch reagirt, in Berührung der Luft sich nach einiger Zeit trübt, dann einen weißen Niederschlag absetzt, sich mit reinem destillirten Wasser ohne Veränderung mischen läßt, mit Brunnen- oder Quellwasser zusammengebracht, entsteht alsogleich eine milchichte Trübung, indem die in selbem vorhandenen Salze eine Zersezung des basisch essigsauren Bleiorydes bewirken, und jenen entsprechend neue unlösliche Bleiorydverbindungen gefällt werden; eine dergleichen verdünnte Bleieffigflüssigkeit ist nach mehreren Pharmacopöen unter der Bezeichnung:

Aqua vegeto-mineralis Goulardi,

Aqua saturnia s. plumbica, Aqua lithargyri, Acetas plumbi dilutus, Liquor acetatis plumbi, Solutio aceti saturni, Aqua acetatis plumbi, Goulardi'sches Bleiwasser, Bleieffigflüssigkeit, Goulardi'sche Flüssigkeit, als officinel-

ler Artikel aufgeführt, welche entweder durch Vermischen von
Bleiessig 1 Theil und

destillirtem Wasser 24 Theile (nach der baierischen, oder 48 Theile, nach der preussischen Pharm. wie auch nach anderen Angaben) dargestellt wird; wie man außerdem nach mehreren Vorschriften noch der, mit 48 Theilen Wasser bewirkten Verdünnung 1 bis 4 Unzen gemeinen Weingeist zusetzt; wie überhaupt die Verhältnisse der Ingredienzien zu dieser, als äußerliches Arzneimittel gebrauchten Flüssigkeit sehr abweichen, und zum Theil auch nach der besondern Anwendung bezeichnet werden, so heißt auch das alkoholhaltige Bleiwasser:

Fomentatio saturnia v. plumbica.

Die Mischung von Bleiessig 1 Theil,

Rosenwasser 48 Theilen:

Collyrium plumbicum s. plumbatum, vel Aqua ophthalmica plumbica, und falls früher zu 3 Unzen Rosenwasser 6 Tropfen Opiumtinktur zugesetzt, dann erst der Bleiessig hinzugebracht worden:

Collyrium saturnium opiatum.

Andere der nach besondern Magistralforneln zu bereitlehenden bleihältigen Zusammensetzungen sind unter den pharmaceutischen Zubereitungen angegeben zu finden.

Nachdem das käufliche kohlen-saure Bleioxyd oder das Bleiweiß, wie in der I. Abtheilung des Commentars S. 50 angeführt, nicht immer rein vorkommt, und zu mehreren Zwecken erforderlich ist, solches frei von fremdartigen Beimengungen anzuwenden, so wird es nöthig, solches auf chemischem Wege darzustellen, um nämlich, nach mehreren Pharmacopöen,

Plumbum carbonicum purum,

Carbonas plumbi purus, Cerussa alba pura, Magisterium saturni, reines kohlen-saures Bleioxyd, oder reines Bleiweiß zu erhalten, was nachstehender Weise geschieht:

Reiner Bleizucker, eine beliebige Menge, werde in einer reichlichen Menge destillirtem Wasser aufgelöst, und der filtrirten, in ein geräumiges Präcipitirgefäß gebrachten Solution unter unausgesetztem Umrühren so lange verdünnte kohlen-saure Kalilflüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr

erfolgt, zugesetzt, welcher, nachdem er sich vollständig abgelagert, die oben anstehende Flüssigkeit abgegossen worden, mehrmals mit reinem Wasser ausgewaschen, dann auf ein Filtrum gesammelt, vollends ausgefüßt, und an einem von Schwefeldämpfen freien Orte getrocknet wird.

Wie leicht zu entnehmen, wird beim Zusammenbringen der beiden bezeichneten Substanzen vermöge gegenseitigem Austausch der Bestandtheile unlösliches kohlensaures Bleioryd, dann essigsaures Kali, das in dem vorhandenen Wasser aufgelöst sich befindet, gebildet, welches Fluidum — nachdem durch zugesetzte Schwefelwasserstoffflüssigkeit das noch etwa vorhandene Blei herausgefällt worden — durch Abdampfen concentrirt, sich zur Darstellung der concentrirten Essigsäure, oder um wieder reines kohlensaures Kali zu erhalten, benügen läßt. Um aber ein reines Präparat zu erhalten, darf keine Pottasche oder unreines kohlensaures Kali, das salz-, schwefel- und kiesel-saures Kali enthält, sondern nur gehörig beschaffenes Weinstein-salz genommen werden, da sonst auch jene durch das essigsaure Blei zersetzt werden; auch mit der künstlichen Soda erhält man aus derselben Ursache kein ganz reines kohlen-saures Bleioryd.

Das reine kohlen-saure Bleioryd bildet ein vollkommen weißes, luftbeständiges, aber durch Schwefeldämpfe leicht braun werdendes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Essigsäure unter starkem Aufbrausen ohne allen Rückstand auflöst, und in einem Tiegel erhitzt, nur Bleioryd, und auf Kohle vor dem Löthrohre, besonders mit etwas Soda behandelt, nur ein Bleikorn hinterlassen darf.

Nachdem das kohlen-saure Bleioryd fast ausschließlich zu Zubereitungen verwendet wird, die nach pharmaceutischen Regeln zu bereiten, so sind dieselben in der 2. Abtheilung der Präparatenkunde zu finden.

Da, wie in der 1. Abtheilung des Commentars S. 84 angegeben, die im Handel vorkommende Mennig immer mehr oder weniger Bleioryd enthält, so kann solche, um

Plumbum hyperoxydulatum purum,

S. Oxydum plumbi rubrum purum, reines Bleihyperoxydul oder reines rothes Bleioryd zu erhalten, solche

mit verdünnter Essigsäure längere Zeit, und wenn nöthig wiederholt unter häufigem Umschütteln in Digestion gestellt, dann nach abgeonderter Flüssigkeit das rothe Pulver vollkommen ausgewaschen und getrocknet werden; gewöhnlich lösen sich 13 bis 15 pCt. Dryd auf, weshalb man die abgegossene Flüssigkeit, so wie die ersten Absüßwasser auf essigsaures Bleioryd benützen kann.

Außer den beschriebenen sind noch nachstehende Bleipräparate pharmaceutisch = medicinisch wichtig.

e) Plumbum cyanicum,

Plumbum hydrocyanicum, richtiger: Plumbum syderocyanicum, Syderocyanas plumbi, Ferrocyanblei, eisenblausaures Blei, Cyaneisenblei.

Selbes wird erhalten, wenn man einer verdünnten Auflösung des neutralen essigsauren Bleiorydes so lange eine gleichfalls verdünnte Solution des Blutlaugensalzes (S. 191) zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der, nachdem er sich gehörig abgelagert und die obanstehende Flüssigkeit abgegossen worden, vollkommen ausgefüßt, dann auf ein Filtrum gesammelt, getrocknet wird.

Die Bildung dieser Verbindung läßt sich aus dem S. 192 Erläuterten entnehmen, nur daß hier essigsaures Kali, das aufgelöst bleibt, und Ferrocyanblei gefällt wird.

Daselbe bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das aber durch Digestion mit kohlen-saurer Kaliflüssigkeit wieder derart zersezt wird, daß sich eisenblausaures Kali, dann kohlen-saures Bleioryd bildet.

Selbes wird nur selten in Pulverform mit anderen Zusätzen medicinisch angewendet.

f) Plumbum jodatum,

Jodetum plumbi, Plumbum hydrojodicum, Hydrojodas plumbi, Plumbi jodidum, Jodblei, Bleijodid.

Daselbe wird erhalten, wenn man eine verdünnte Auflösung des neutralen essigsauren Bleioryds durch eine, mit etwas Essigsäure angesäuerte Solution des Kaliumjodids (hydrojod-sauren Kali) bis zur beendeten Fällung versetzt, dann noch einige

Zeit lang stehen läßt, darauf die über dem gebildeten Niederschlag befindliche Flüssigkeit abgießt, solchen auf ein Filtrum sammelt, mit in kleinen Portionen aufgeggossenem destillirten Wasser ausfüßt, dann das Filtrum in Fließpapier eingeschlagen trocknet.

Die Bildung dieser Verbindung findet analoger Weise wie die des Silberjodids (S. 72) Statt, nur daß sich hier leicht lösliches essigsaures Kali, dann Bleijodid bildet, von welchen der größere Antheil pulverig, der andere späterhin in schönen glänzenden Schuppen oder Blättchen gefällt wird, da sich die ganze Menge desselben nicht alsobald, sondern erst nach einiger Zeit absondert, weshalb die Flüssigkeit nicht alsogleich zu entfernen ist; sonst darf das zur Fällung verwendete Jodsalz kein freies Alkali enthalten, sondern muß mit Essigsäure versetzt werden (eben so die Bleizuckersolution vollkommen neutral seyn), weil sonst Bleiorxydhydrat gefällt würde, das dem Niederschlage beigemenget bleibt, und selbst zur Bildung einer basischen Verbindung Veranlassung gibt, endlich darf das Präparat nicht mit großen Quantitäten Wasser ausgelaugt werden, da es in selben nicht unlöslich ist, also sich Verlust an selbem ergeben würde; dessen Zusammensetzung ist:

1 Atom Jod	oder .	54,96	}	in 100 Theilen.
1 » Blei		45,04		

Dasselbe bildet, wie gesagt, theils ein schön gelbes Pulver, theils glänzende eben so gefärbte Schuppen, ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, mehr mit Hilfe der Wärme löslich, aus welsch letzterer Solution es sich nach dem Erkalten größtentheils krystallinisch wieder absondert; sonst wird es in der Hitze, nachdem es zuvor dunkler und flüssig geworden, theilweise zersetzt, eben so durch längere Berührung mit einer Auflösung des essigsauren Bleiorxyds, besonders, wenn solches basisch ist.

Die Anwendung geschieht theils in Form einer Latwerge, Pillen und Salbe, hauptsächlich in scrophulösen und andern Krankheiten des Drüsen systems; man sehe *Niecke* die neuern Arzneimittel S. 537.

g) Plumbum muriaticum,

Chloridum plumbi, Plumbum chloratum, Murias plumbi, Chlorblei, Bleichlorid, salzsaures Bleioryd, auch Hornblei genannt.

Diese, außer zum nachfolgend beschriebenen Präparate, wenig gebrauchte Verbindung wird erhalten, wenn man aufgelöstes essigsaures Bleioryd (S. 307) mit einer Solution des gereinigten Kochsalzes bis kein Niederschlag mehr erfolgt versetzt, letzteren dann wie bei dem vorigen Präparate angegeben, behandelt, dessen Bildung analoger Weise, wie die des Hornsilbers (S. 69) Statt findet, nur daß hier nicht alles Blei gefällt wird, sondern ein bedeutender Antheil in der über dem Präcipitate befindlichen Flüssigkeit neben gebildetem essigsauren Natron enthalten ist; daher nur nach weiterer angemessener Behandlung zu andern Zwecken verwendet werden kann. — Sonst läßt sich auch Salzsäure zur Fällung des Hornbleies anwenden, wo dann bleihaltige Essigsäure in der Flüssigkeit enthalten ist.

Das Hornblei bildet ein weißes, in kaltem Wasser wenig, mehr mit Hilfe der Wärme lösliches Pulver, das in der Hitze gleichfalls zu einer hornartig durchscheinenden Masse schmilzt, und endlich verdampft.

Früherhin wurde dasselbe, mit Mandelmilch versetzt, auch als cosmetisches Mittel unter der Bezeichnung: Lac. plumbi, angewendet.

h) Plumbum phosphoricum,

Phosphas plumbi, Saturnus phosphoratus, phosphorsaures Bleioryd, Bleiphosphat.

Dieses nach mehreren Pharmacopöen officinelle Präparat wird nachstehender Weise bereitet:

Frisch gefälltes, noch feuchtes Hornblei eine beliebige Menge, werde in 30 Theilen kochendem destillirten Wasser aufgelöst, und dieser Flüssigkeit eine Solution des vollkommen neutralen (mit Salzsäure neutralisirten) phosphorsauren Natrons unter fleißigem Umrühren so lange zugefetzt, als noch eine starke Trübung erfolgt, und falls dieses nicht mehr der Fall, die Operation alsogleich unterbricht, den gebildeten Nie-

derschlag nach abgesonderter obenanstehender Flüssigkeit mit kochendem Wasser gut ausläßt, dann an einem schattigen Orte getrocknet, aufbewahrt.

Die Bildung dieses Salzes findet gleichfalls im Wege des gegenseitigen Austausch der Bestandtheile Statt, vermöge welchem auflösliches salzsaures Natron und phosphorsaures Bleioryd hervorgeht, das als unlöslich gefällt wird; da aber letzteres leicht Doppelverbindungen eingeht, oder auch $\frac{2}{3}$ phosphorsaures Salz bilden kann, so darf nicht jedes Bleisalz, sondern wie angegeben am besten das aufgelöste Hornblei angewendet, und die Zersetzung nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels, sondern besser, daß ein Theil jener Auflösung unzersezt bleibt, vorgenommen werden; die so erhaltene Verbindung besteht dann aus:

1 Atom Phosphorsäure oder $\frac{24,24}{75,76}$ } in 100 Theilen,
1 » Bleioryd

und bildet ein weißes geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, aber in Salpetersäure wie auch in Kali- und Natronflüssigkeit leicht lösliches Pulver, das in der Hitze schmilzt und dann krystallinisch erstarrt.

Es wird in Pulverform mit andern Zusätzen innerlich angewendet.

i) Plumbum scytodepsicum,

Unguentum plumbi scytodepsici, Plumbum tannicum, Unguentum contra decubitum Autenriethi, gerbsaures Bleioryd, Bleitannat, Autenriethische Salbe gegen das Aufliegen.

Die Hamburger Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieser als äußerliches Mittel, besonders zu dem obangedeuteten Zwecke gebrauchten Verbindung nachstehende Vorschrift:

zerschnittene Eichenrinde 2 Unzen, werde mit gemeinem Wasser 16 Unzen gekocht, bis die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, dem abgeseihten und filtrirten Dekokte werde dann unter fleißigem Umrühren

Bleiessig so viel nöthig zugesetzt, um gerbsaures Bleioryd zu fällen, das, nachdem es sich gehörig abgelagert, und die obanstehende Flüssigkeit abgegossen worden, gut ausgeseigt, auf ein Filtrum gesammelt, und wenn nichts mehr abtropft, die noch

ein dickes Liniment bildende Masse in einen Topf gebracht, und rektificirter Weingeist 2 Drachmen zugemischt, aber nur auf besonderes Verlangen bereitet.

Nachdem, wie in der ersten Abtheilung des Commentars S. 312 angegeben, die Gerbsäure einen Hauptbestandtheil der Eichenrinde ausmacht, so wird auch das Dekokt derselben mit Bleiessig zusammengebracht, vorzugsweise gerbsaures, auch etwas gallussaures Bleioryd, dann zum Theile auch Verbindungen der übrigen Stoffe mit besagtem Dryde gebildet, während in der essigsäurehaltigen Flüssigkeit die extractiven und sonstigen Bestandtheile aufgelöst bleiben, welche dem gebildeten Niederschlage anhängend, größtentheils durch das Ausfüßen entfernt werden; der Zusatz von Weingeist hat den Zweck, das sonst leicht eintretende Schimmeln hintanzuhalten, weshalb dieses als äußerliches Arzneimittel gebrauchte Präparat auch nicht vorräthig gehalten werden darf.

10. Stannum.

Das Zinn (Jupiter) ist als pharmaceutische Waare in den nöthigen Beziehungen in der ersten Abtheilung des Commentars S. 116 erläutert zu finden. Falls das im Handel vorkommende Zinn nicht die entsprechende Reinheit hat, wird es nothwendig, dasselbe von den beigemengten Metallen zu befreien, was nachstehender Weise geschieht:

Daselbe wird zuerst derart zertheilt, daß man es in einem reinen eisernen Löffel schmilzt und dann in Wasser gießt, das während diesem durch Rühren in eine wirbelnde Bewegung versetzt worden; solches wird nun in einer geräumigen Porzellanschale mit dem dreifachen Gewichte verdünnter Salpetersäure übergossen und die gegenseitige Einwirkung durch öfteres Umrühren begünstiget, falls sie aber zu heftig vor sich geht, muß man sie durch Zugießen von kaltem destillirten Wasser mäßigen, so wie umgekehrt, durch gelindes Erwärmen der Schale beschleunigen; findet keine Reaktion mehr Statt, und ist das Metall in ein weißes Pulver verwandelt worden, so wird dieses mit Wasser angerührt und durch Abschlemmen von dem etwa unverändert gebliebenen Metalle getrennt, worauf man, nachdem es sich wieder abgelagert, und die Flüssigkeit abgeseiht worden, mit reiner

verdünnter Salzsäure, so daß diese etwa einen Quersfinger hoch über dem Pulver steht, übergießt, einige Stunden lang in Digestion stellt, dann Alles auf ein Filtrum bringt, das auf demselben bleibende Oxyd vollkommen mit Wasser auswäscht und endlich trocknet.

Drei Theile des so behandelten Oxyds und 1 Theil reines Kohlenpulver werden, genau gemengt, in einen mit Kohle ausgefüllten feuerfesten Tiegel eingedrückt, solcher mit einem genau passenden Deckel versehen und einer heftigen Glühhitze, je nach der Quantität, 1 — 2 Stunden lang ausgesetzt; nach dem Erkalten wird das am Boden des Tiegels befindliche Metall gesammelt und von den anhängenden Theilen gereinigt, aufbewahrt.

Die Salpetersäure hat die merkwürdige Eigenschaft das Zinn zu oxydiren, ohne es aufzulösen, während die fremden Metalle größtentheils von der Salpetersäure, vollends aber durch die nachfolgende Behandlung mit Salzsäure von dieser aufgenommen werden, daher gehörig verfahren, nur Zinnoxid im Rückstande bleibt, das durch die Kohle in der Glühhitze reducirt, das Metall liefert.

Das reine Zinn hat eine eigenthümlich weiße, ins Bläuliche übergehende Farbe, starken Metallglanz, geringe Härte und Elastizität, zeigt einen hackigen Bruch und verursacht beim Biegen ein Knirschen, ist sehr dehnbar, läßt sich daher in feine Blättchen, Zinnfolie, Stanniol genannt, schlagen; dessen spec. Gewicht ist 7,295, verliert an der Luft nur wenig von seinem Metallglanz, eben so im Wasser, schmilzt vor dem Glühen und geht unter Luftzutritt geschmolzen, in ein graues Pulver, Zinnasche genannt, bis zum Glühen erhitzt, aber indem es verbrennt in ein weißes Pulver: Zinnblumen über; die Salpetersäure oxydirt, wie vorbesagt, das Zinn, ohne es aufzulösen, wogegen es die Salzsäure mit Hilfe der Wärme leicht und vollständig unter Entwicklung von reinem Hydrogen gas — das demnach in eine Kupfervitriollösung geleitet keine Trübung verursachen darf — auflöst, welche Solution ungefärbt, durch Ammoniak nicht blau oder gelb werden, eben so mit Blutlaugensalz keinen gefärbten Niederschlag geben darf.

Das Zinn findet in zweierlei Form medicinische Anwendung, nämlich:

a) *Limatura stanni*,

Stannum raspatum s. limatum, welche Zinnfeile durch mechanisches Feilen des reinsten Zinnes mit einer hierzu bestimmten Feile gewonnen, dann durch ein angemessenes Sieb geschlagen, um die größern Theile abzufondern, während das feinere in wohlvermachten Gefäßen aufbewahrt wird.

b) *Stannum granulatum*,

Stannum pulveratum s. praeparatum, granulirtes, gepulvertes oder präparirtes Zinn. Um solches zu erhalten, wird reines Zinn in einem eisernen Löffel geschmolzen und in diesem Zustande in eine hierzu bestimmte hölzerne, innen mit Kreide gut ausgestrichene Granulirbüchse eingegossen, dann nach einigen Augenblicken, damit sich die durch das heiße Metall erwärmte Luft ausdehnen könne, der gleichfalls befreidete Deckel aufgesetzt, und nun so lange schnell geschüttelt, bis das Metall wieder in ganz kleinen Theilchen erstarrt ist, das, um den größern Antheil zu entfernen, durch ein mittleres Haarsieb geschlagen, das abgeseibte feinkörnige Pulver aber zur Absonderung der Kreide mit Wasser zusammengerieben, und so lange geschlemmt, bis letzteres rein abläuft, dann das so gereinigte Metall getrocknet und aufbewahrt wird.

In Ermanglung einer Granulirbüchse und der erforderlichen Handhabung kann man auch zweckgemäß derart verfahren, daß man das geschmolzene Zinn in einen erwärmten Mörser gießt, und mit einem abgerundeten Pistille schnell so lange reibt, bis dasselbe wieder gänzlich erstarrt ist, dann das feine Pulver von dem größern durch ein Sieb trennt, letzteres, wenn nöthig, nochmals schmelzt, wie früher verfährt, dann das so präparirte Zinn aufbewahrt.

Sonst kann Zinn in feinpulverigen Zustand versetzt werden, wenn man reines Staniol mit Zucker so lange zusammenreibt, bis Alles ein gleichförmiges Pulver darstellt, das mit Wasser erhigt, an dieses den Zucker abgibt, während das Zinnpulver zurückbleibt, das noch ausgewaschen und dann getrocknet werden muß.

Das granulirte Zinn bildet ein grauweißes, mattglänzen-

des, gröbliches Pulver, das sich in Salzsäure ohne Brausen auflösen, und eine ungefärbte Flüssigkeit (S. 319) liefern muß.

Daselbe wird, so wie das gefeilte Zinn, als Wurmmittel hauptsächlich in Form einer Latwerge wie auch in Boli, oder als Pulver mit anderen Zusätzen medicinisch angewendet; — das feine Zinnpulver, insbesondere mit Zucker, dann Zusatz von etwas Borax als Streupulver gegen Hornhautflecke benützt.

Außer den bezeichneten werden noch nachbezeichnete Zinnpräparate in arzneiliche Anwendung gebracht, und zwar:

c) Amalgama stanni,

Zinnamalgam, welches erhalten wird, wenn man:

Zinn 3 Theile in einem reinen eisernen Löffel schmilzt, dann

Quecksilber 2 Theile hinzusetzt, und darauf in einem feineren Mörser so lange zusammenreibt, bis das Gemenge den starken metallischen Glanz verloren und ein mehr mattgraues Magma darstellt, das gleichfalls mit anderen Zusätzen als Pulver oder in Latwerg, ja selbst als Salbe gegen Würmer und in hämorrhoidalischen Leiden, besonders in lektangegebener Form empfohlen wurde.

d) Stannum muriaticum.

Murias stanni, Hydrochloras stanni, Chloridum stannicum Aqua, salzsaures Zinnoryd, hydrochlorsaures Zinnoryd, Zinnchloridhydrat.

Daselbe wird erhalten, wenn man reines, auf die vorbesagte Weise (S. 320) zertheiltes Zinn mit 6 Theilen einer Mischung von 3 Theilen Salzsäure von 1,150 spec. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,200 spec. Gewicht in einen Kolben übergießt und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt, falls sie aber zu heftig werden sollte, durch Zusatz von destillirtem Wasser mäßiget; ist die Auflösung vollkommen erfolgt, so wird die Solution, wenn nöthig, filtrirt, und in einer Porzellanschale bis zur Erscheinung einer starken Salzhaut abgedampft, dann an einem kühlen Orte stehen gelassen; die der Salzmasse noch beigemengte Flüssigkeit wird sodann abgeseigt, jene auf ein Filtrum gesammelt, sämmtlich abgesondertes Fluidum weiter

Präparatentunde.

concentrirt, und wie früher verfahren; das erhaltene abgetrocknete Salz aber in wohl vermachten Glasgefäßen aufbewahrt.

Durch die Salpetersäure wird das Zinn unter Entwicklung von Stickstoffoxydul oder Drydgas oxydirt, aber in statu nascenti von der Salzsäure aufgelöst, so daß die Flüssigkeit salzsaures Zinnoryd enthält, was aber nur der Fall, wenn eine Probe derselben mit Aetzsublimatsolution versetzt, keine Trübung mehr hervorbringt, denn hat sich während der Einwirkung des Königswassers auf das Metall bedeutend Säure verflüchtigt, oder ist dieselbe überhaupt nicht hinreichend, dagegen jenes in größerer Menge angewendet worden, so bildet sich auch gleichzeitig salzsaures Zinnorydul (Zinnchlorür), welches auf die Aetzsublimatsolution zersetzende Wirkung hat, in welchem Falle der Zinnauflösung noch verhältnismäßig Königswasser zugesetzt und weiter erhitzt werden muß; durch das nachfolgende Abdampfen wird nebst dem Wasser auch die beigemengte Säure entfernt, so daß dann eine Verbindung zurückbleibt, die aus

1 Atom Zinnoryd	42,85	}	in 100 Theilen,
2 » Salzsäure oder	41,69		
3 » Wasser	15,46		
oder auch aus 35,97 Zinn		}	in 100 Theilen
	42,31 Chlor		
	21,72 Wasser		

besteht.

Das salzsaure Zinnoryd oder das wasserhältige Zinnchlorid bildet eine ungefärbte, seidenglänzende, aus kleinen Nadeln bestehende Salzmasse, die einen sehr styptischen Geschmack besitzt, an der Luft hygroskopisch sich verhält, in Wasser, wie auch in Weingeist auflöslich ist, und in der Hitze in Wasser, Salzsäure, Zinnchlorid, die sich sämtlich verflüchtigen, dann rückbleibendes Zinnoryd zerfällt.

Man hat dieses Salz in mehreren Krankheiten (Hufeland's Journal 1837, S. 94) als sehr wirksam angerühmt, daher es vorzügliche Beachtung verdient; die beste Anwendungsform ist nach Dr. Schlesinger die Auflösung in Salzáthergeist, und zwar 1 Gran des Salzes in 1 Drachme des letzteren, von welchem dann 4 bis 5 Tropfen, und wenn erforderlich, in steigenden Gaben verabreicht werden.

Doch ist zu bemerken, daß die Bezeichnung *Stannum muriaticum* eine zweifelhafte Bezeichnung ist, und wenn nicht ausdrücklich *oxydatum* beigesezt wird, wohl auch das salzsaure Zinnoxydul verstanden seyn kann, welches

Stannum muriaticum oxydulatum,

Murias oxyduli stanni, Chloruretum stanni hydratum, salzsaures Zinnprotoryd, Zinnchlorürhydrat, Kiecke in: »Die neuern Arzneimittel« S. 562 ausschließlich berücksichtigte, und nachstehende Bereitungsart zu dessen Darstellung gibt:

Sehr fein geförntes Zinn werde in eine tubulirte Retorte gebracht, diese in ein Sandbad gestellt, mit einer Vorlage, und diese durch eine ungleichschenkelige Röhre mit einer Wasser enthaltenden Flasche in Verbindung gesezt, so daß deren längerer Schenkel in das Wasser taucht; nun wird durch den Tubulus auf das Metall:

concentrirte Salzsäure (3 Theile) gegossen und gelinde Wärme gegeben, bis die Auflösung des Zinns fast erfolgt ist, wornach man weiter erhizt, damit das gebildete Salz nach dem Erkalten krystallinisch gesezt, das man sorgfältig vor dem Zutritte der Luft in wohl zu verschließende Gefäße aufbewahrt.

Die Salzsäure löset das Zinn unter Wasserstoffgasentwicklung nach der ältern Ansicht als salzsaures Zinnoxydul, oder nach der neuern Annahme als Zinnchlorür auf, und solches krystallisirt dann in Verbindung mit 3 Atomen Wasser nach Verdampfung des überschüssigen Auflösungsmittels heraus; damit sich aber nur die besagte Verbindung bilde, ist es nöthig, daß ein Antheil Zinn ungelöst bleibe, dann daß während der ganzen Operation der Luftzutritt abgehalten werde, da sonst auch verhältnißmäßig von der höhern Verbindungsstufe sich bilden kann.

Das salzsaure Zinnoxydul krystallisirt in nadelförmigen Prismen, die sehr styptisch schmecken, an der Luft Feuchtigkeith und Sauerstoff anziehen, sich in wenig Wasser auflösen, mit einer größern Menge desselben zusammengebracht, scheidet sich eine basische Verbindung in Form eines weißen Pulvers ab; nicht minder wird jene Solution unter Einfluß der Luft getrübt,

wo sich dann gleichfalls ein weißer Präcipitat ablagert, der basisches Drydsalz ist; durch stärkere Erhitzung geht es unter Verlust von Wasser und partieller Zersetzung in eigentliches Zinnchlorür über, das sich sublimirt.

In Bezug der Anwendung muß auf das obbezeichnete Werk S. 564 verwiesen werden.

Stannum et Kali muriaticum.

Murias stanni et kali, Chloridum stanni et kalii, salzsaures Zinnoryd-Kali, Zinn-Kaliumchlorid.

Prof. Dr. Buchner hat die Doppelverbindung von salzsaurem Zinnoryd und salzsaurem Kali, oder der beiden dießfälligen Chloriden zur medicinischen Anwendung (m. s. Rept. der Pharm. 14. Bd. S. 8) empfohlen, nachdem das obbeschriebene Zinnsalz seiner hygroskopischen Beschaffenheit wegen nicht in allen Fällen entsprechend anwendbar sich erweist, und zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift gegeben.

Reines Zinn werde auf die S. 319 angegebene Weise durch Salpetersäure in Dryd verwandelt, daselbe gut ausgewaschen und getrocknet.

20 Theile dieses Zinnorydes und 15 Theile reines Kalihydrat in einem silbernen Ziegel (oder in Ermanglung auch in ein Glasfläschchen, daselbe zwischen Sand in einen Ziegel gestellt) bei gelinder Glühhitze zusammenschmelzen, die geschmolzene Masse in einer Porzellanschale (oder im Glasgefäße) mit so viel nöthig erwärmter verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Solution filtrirt und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht.

Man erhält mehr oder weniger deutliche octaedrische ungefärbte, glasglänzende Krystalle, die salzig metallisch schmecken, an der Luft beständig sind, sich in Wasser auflösen, und aus gleichen Atomen der Bestandtheile, oder 36,2 Kaliumchlorid und 63,8 Zinnchlorid bestehen.

Stannum oxydatum stibiatum.

Antihecticum Poterii, Bezoardicum s. Diaphoreticum joviale; Antimon-Zinnoryd. Ein von älteren Aerzten in mehreren Lungenkrankheiten, hauptsächlich der Zehrfieber belobtes und in ältern Dispensatorien, besonders der Pharm. Würtemb.

aufgenommenes Mittel, welches erhalten wird, wenn man

Sinn 4 Theile,

Antimon 6 Theile zusammenschmilzt, dann zu Blättchen ausgießt; die weiter mechanisch zertheilte Legirung mit 20 Theilen Salpeter vermengt und in einem Ziegel verpuffen, die Masse noch eine Zeit lang mäßig erhitzt, dann erkalten läßt, nun sie pulvert, mit warmem Wasser auswäscht, das rückbleibende Pulver durch Schlemmen von den gröbern Theilen trennt, endlich das feine Pulver sammelt, und bei gelinder Wärme trocknet.

Durch den Salpeter werden beide Metalle oxydirt, jedoch gleichzeitig auch Verbindungen des Kali mit Antimonsäuren (wovon unter der Rubrik: Antimon. diaphoreticum ein Näheres vorkommt) und Zinnoryd gebildet, die sich zum Theil in Wasser auflösen, daher das besagte Mittel aus Zinnoryd-Kali und dem sogenannten ausgewaschenen schweißtreibenden Spießglanz besteht, ein weißes, in Wasser unlösliches, daher auch geschmackloses Pulver darstellt.

11. Stibium.

Antimonium, Antimon, auch Spießglanzmetall genannt, ist ein pharmaceutisch-medicinisch wichtiges Metall, von dem es eine große Anzahl Präparate gibt; die wichtigsten derselben sind:

a) Stibium purum,

Regulus antimonii, reines Antimon, Spießglanzkönig, von welchem wieder unterschieden werden:

a. Regulus antimonii simplex.

Regulus antimonii medicinalis, gemeiner oder medicinischer Spießglanzkönig.

Derselbe wird nach der ältern österreichischen Pharmacopöe und mehreren andern Dispensatorien dargestellt, wenn man:

Schwefelantimon 4 Theile,

rohen Weinstein 3 Theile,

Salpeter $1\frac{1}{2}$ Theil, jedes für sich zu Pulver zerrieben mengt, dieses Gemenge in kleinen Portionen mittelst eines eisernen Löffels oder Spatels in einen zuvor glühend gemachten Ypser Schmelztiegel einträgt, darauf letzteren bedeckt,

noch so lange einer etwas vermehrten Hitze aussetzt, bis der Inhalt vollkommen geschmolzen ist, in welchem Flusse man ihn eine Zeit lang (je nach der Quantität 5 — 10 Minuten lang) erhält, dann in einen früher mit Unschlitt oder Kreide bestrichenen und erwärmten Gießpufel ausgießt — in Ermanglung dessen die Masse im Ziegel erstarren läßt — nach dem Erkalten die über dem Metalle befindliche Schlacke sorgfältig entfernt, das Metall aber aufbewahrt.

Wird Schwefelantimon, Weinstein und Salpeter auf die angezeigte Weise in Berührung gebracht, so erfolgt zuerst eine Zersetzung der beiden Salze, indem die Wein- und Salpetersäure gegenseitig Bestandtheile abgeben, in dessen Folge mehrere gasförmige Produkte gebildet werden, die entweichen, wornach das in beiden Salzen einen Bestandtheil ausmachende Kali und das vorhandene Schwefelantimon auf einander wirken, ihre Bestandtheile austauschen, so daß Kaliumsulfurid und Antimonoryd gebildet wird, welches letzteres aber wieder durch die von der zersetzten Weinsäure übrig bleibende Kohle, sohin unter Bildung von Kohlenorydgas reducirt wird, weshalb sich metallisches Antimon abscheidet, und späterhin zu einer Masse zusammenschmilzt; jedoch wird auch ein Antheil von Kaliumsulfurid aufgenommen, so wie andererseits das Antimon sich mit einem Antheil Kalium verbindet und selbst etwas schwefelsaures Kali gebildet wird. Die über dem erhaltenen kaliumhaltigen Antimon befindliche Schlacke besteht demnach aus Spießglanz-Schwefelkalium, dann gleichzeitig gebildeten kohlen- und schwefelsauren Kali. — Damit aber ein zusammengeschlossener Regulus erhalten werde, ist es nöthig, daß die Masse im gehörigen Flusse sich befinde, weil sonst das Metall in einzelnen ungleich großen Körnern, oder noch mehr zertheilt, der Spießglanzleber beige-mengt bleibt, daher sich nicht absondert, nur schwer durch Auslaugen derselben abgeschieden werden kann und dann ein nachfolgendes Zusammenschmelzen nothwendig macht. — Von vier Theilen angewendeten Schwefelantimons erhält man gewöhnlich 1 Theil, oder etwas darüber Regulus und $4\frac{1}{4}$ Theil Spießglanzleber.

β. *Regulus antimonii martialis*,
Eisenhaltiger Spießglanzkönig.

Um solchen zu erhalten, gibt die ältere österreichische und mit einigen Abweichungen auch mehrere auswärtige Pharmacopöen nachstehende Vorschrift:

Roßfreie Eisenfeile 1 Theil, werde in einem irdenen Schmelztiegel bis zum starken Rothglähen erhitzt, dann gepulvertes Schwefelantimon 2 Theile, eingetragen, der Tiegel bedeckt, bis zum Schmelzen des Inhaltes weiter erhitzt, nun

Salpeter $\frac{1}{3}$ Theil zugesetzt, und wenn die Masse noch eine Weile im Flusse erhalten, wie vorhin angegeben, in einen Gießpukel ausgegossen, oder im Tiegel dem Erkalten überlassen, dann die über dem Regulus befindliche Schlacke abgeseondert, und das Metall sorgfältig von anhängenden Theilen befreit, oder nach Angabe einiger Pharmacopöen nochmals mit $\frac{1}{3}$ Salpeter zusammen geschmolzen und neuerlich von Schlacken befreit.

Wird Schwefelantimon mit Eisen in der Hitze zusammengebracht, so entzieht letzteres ersterem den Schwefel, und das Antimon wird frei; da aber 100 Theile Spießglanz nur 42 Theile Eisen zur vollständigen Entschwefelung bedürfen, so geht das überschüssige Eisen mit den Antimon in Verbindung, weshalb der zugesetzte Salpeter den Zweck hat, das Eisen zu oxydiren und in die Schlacke überzuführen, demnach letztere aus antimonhaltigem Eisensulfurid, Eisenoxyd, etwas freiem und schwefelsaurem Kali und einer geringen Menge Antimonoxyd-Kali besteht. — Man erhält etwas über die Hälfte vom angewendeten Spießglanz Antimon.

Der nach beiden Methoden erhaltene Regulus ist aber selten reines Antimon, sondern enthält meist etwas Schwefel und die im Spießglanze vorhanden gewesenen Metalle, nämlich Arsen, außerdem Eisen wie auch Blei und Kupfer in Verbindung, das Antimoneisen und Schwefelantimon aber beigemengt, weshalb man mehrere Verfahrensarten angegeben hat, um ein ganz reines Antimon zu erhalten, und zwar sollen nach *Piebig* 16 Theile des auf eine oder die andere Weise, so wie selbst des im Handel vorkommenden Spießglanzkönigs in gröblich zerstoße-

nen Zustande mit einem Theil gepulverten Schwefelantimon in einem irdenen (hessischen, aber keinem Graphit-) Ziegel unter öfterem Umrühren mit einem Thonstabe geschmolzen, dann 2 Theile trockenes kohlenfaures Natron zugesetzt und durch eine Stunde (mit der Vorsicht, daß keine Kohle in den Ziegel falle, da sonst Reduktion des Arsens erfolgen würde) im Flusse erhalten werden, wornach man Alles erkalten läßt, den Ziegel dann zerschlägt, die dunkelbraune Schlacke vom Regulus trennt, solchen zum zweiten Male mit $1\frac{1}{2}$, endlich zum dritten Male mit 1 Theil trockenem kohlenfaurem Natron jedesmal eine Stunde lang im Schmelzen erhält, wo dann die sich zuletzt bildende Schlacke nur gelblich und der Regulus ganz rein seyn wird.

Der Zweck der Manipulation ist, durch das zugesetzte Schwefelantimon das Arsen, so wie das vorhandene Kupfer und Blei in Sulfuride zu verwandeln, die dann von dem gleichzeitig gebildeten Schwefelnatrium, jedoch auch ein Antheil Antimon aufgenommen, daher meist nur 14 bis 15 Theile Metall erhalten werden, das durch die angegebene noch zweimalige Schmelzung mit kohlenfaurem Natron vollends frei von fremden Beimischungen zu machen beabsichtigt wird; jedoch nicht immer gelingt es chemisch reines Antimon, d. i. frei von allem Gehalt an Arsenik, Blei, Kupfer und Eisen zu erhalten, was daher nothwendig macht, denselben neuerlich mit $\frac{1}{12}$ Schwefelantimon, dann nochmals mit $\frac{1}{6}$ Antimonoryd zusammenzuschmelzen.

Ganz reines Antimon erhält man übrigens, wenn man aus dem käuflichen Spießglanz auf die, unter der betreffenden Rubrik angegebene Weise Antimonoryd bereitet, und dieses dann mit Zusatz von dem halben Gewichte reinem Kohlenpulver und $\frac{1}{4}$ Theil trockenem kohlenfaurem Natron durch Schmelzen in einem irdenen bedeckten Ziegel reducirt.

Schließlich wird hier noch Berthier's Methode, das Antimon aus dem Spießglanze darzustellen, die sich in mehrfacher Beziehung empfiehlt, mitgetheilt. Selbe besteht darin:

Schwefelantimon 100 Theile,
Eisenfeile 42 Theile,
trockenes schwefelsaures Natron 10 Theile,
Kohlenpulver 2 Theile, werden genau vermengt, dann wie gewöhnlich geschmolzen; hierbei bildet sich aus dem zugesetzten Salze Schwefelnatrium, welches das gleichzeitig entstehende Eisensulfurid

so wie die anderen Beimengungen des Spießglanzes aufnimmt, und eine dünnflüssige Schlacke darstellt, aus welcher sich der Regulus leichter absondert, als wenn blos Eisen angewendet worden, da das Eisensulfurid fast dieselbe Dichtigkeit als jener hat; doch hängt die Schlacke dem Metalle fest an, so daß man Mühe hat, dieselbe vollkommen abzusondern, weshalb, um das Metall von den anhängenden Theilen zu befreien, besonders auch um es sonst reiner zu erhalten, dasselbe mit Zusatz von $\frac{1}{12}$ Salpeter in einem bedeckten Tiegel umgeschmolzen werden muß; gehörig verfahren erhält man 60 pSt. und auch etwas darüber von dem angewendeten Spießglanz eines schönen Regulus, der meist entsprechend beschaffen ist, und nur selten die oben angegebene Reinigung mit Zusatz von Antimonoryd erfordert.

Das Antimon zeichnet sich durch eine weiße, etwas ins Bläulichgraue übergehende Farbe, starken Metallglanz, strahlig-blätteriges Gefüge mit mehrfachem Durchgange der Blätter, — wornach an der Oberfläche leicht eine stern- oder farrenkraut-ähnliche Figur zu bemerken, und in diesem Falle auch gestirnter Spießglanzkönig (Regulus antimonii stellatus) genannt wird — ferner durch mäßige Härte, Sprödigkeit, dann ein spec. Gewicht von 6,702 aus; sonst ist es luftbeständig, im Wasser unveränderlich, schon vor dem Glühen schmelzbar, und bei starker Rothglühhitze sublimirbar; in Berührung der Luft erhitzt, wird es unter Feuererscheinung oxydirt, welches Oxyd in Form eines weißen Rauches verdampft, sich an kältere Körper absetzt und vormalis: silberglänzende Spießglanzblumen (Flores antimonii argentei, vel Nix antimonii) benannt wurde; in Königswasser ist es löslich.

Die Reinheit des Antimons und so auch die Gegenwart anderer Metalle läßt sich auf mehrfache Weise darthun; nämlich wird es auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so schmilzt das reine Antimon leicht mit reiner glänzender Oberfläche; unreiner Regulus schmilzt schwerer, das Metallhorn wird bald matt und überzieht sich mit einer dunklern Schlacke, ferner verbrennt, jenes vollkommen, selbst dann, wenn weiter die Löthrohrflamme nicht mehr darauf wirkt, und geht in dicken weißen, völlig geruchlosen Dämpfen, die sich an den entferntern Stellen der Kohle ablagern, davon, wogegen der Beschlag von unreinem Metall mehr oder weniger gelb ist, wie auch die Dämpfe — wenigstens anfangs — den eigenthümlichen Knoblauchgeruch wahrnehmen

Antimonium

lassen, wenn auch nur Spuren von Arsen vorhanden sind; weiters wenn man eine Probe des zu untersuchenden Antimons in einem Kolben mit dem 8 bis 10fachen Gewichte verdünnter Salpetersäure kocht, so wird dasselbe im reinen Zustande in ein weißes Pulver verwandelt, die demselben beigemengten Metalle finden sich dagegen in der über solchen befindlichen Flüssigkeit; wird demnach dieselbe klar abgegossen, mit einer gleichen Quantität Wasser verdünnt, nöthigenfalls filtrirt, dann in einen Antheil derselben Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuß geleitet, so darf dieses keinen dunkelfärbigen Niederschlag von Bleisulfurid bewirken; einer andern Probe überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, darf gleichfalls kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioryd erfolgen, der besonders leicht nach Zusatz von Weingeist gefällt wird; eben so einer dritten Probe Ammoniak bis zur Uebersättigung zugesetzt, gibt die Gegenwart des Kupfers durch eine blaue Farbe, und die des Eisens durch einen braunen, besonders aber eisenblausaures Kali zur neutralisirten Flüssigkeit hinzu gebracht, durch einen blauen, Arsen aber mittelst Silbernitratlösung durch Bildung eines rothen Niederschlags zu erkennen; nicht minder muß sich reines Antimon in Königswasser leicht und vollständig auflösen und die Solution, so weit es ohne Trübung geht, mit destillirtem Wasser verdünnt und dann salzsauren Kalk zugesetzt, darf gleichfalls keinen Niederschlag geben, der sonst vorhanden gewesenenen Schwefel anzeigen würde.

Das mittelst Weinstein oder sonst bei Gegenwart von fixen Alkalien und Kohle ausgeschiedene Antimon, welches demnach Kalium oder Natrium enthält, verliert an der Luft an seinem Metallglanz, wird matt, und im zerkleinerten Zustande mit Wasser übergossen, entwickelt sich Hydrogengas, wornach dasselbe alkalisch reagirt.

Das metallische Antimon wird gegenwärtig hauptsächlich nur zur Darstellung des reinen Schwefelantimons verwendet, früher hatte man aus einer Legirung von 3 Theilen Zinn und 1 Theil Antimon die sogenannten Brechpokale (Pocula vomitoria) verfertigt, in welchen über Nacht Wein stehen gelassen wurde, dann als, jedoch höchst ungleich wirkendes Brechmittel wegen der mannigfachen Beschaffenheit des Weines verwendet; sonst auch noch zu den immerwährenden Pillen benützt, von welchen mit Recht keine Anwendung mehr gemacht wird.

b) Stibium muriaticum.

Murias stibii, Liquor stibii muriatici, Liquor chloreti stibii, Chloretum antimonii liquidum, Antimonium muriaticum liquidum, Butyrum antimonii, Causticum antimoniale s. potentiale, Oleum antimonii; salzsaures Antimonoxyd, salzsaure Spießglanzflüssigkeit, flüssiges hydrochlores Antimonoxyd, Antimonchlorid, liquides Chlorantimon, Spießglanzbutter oder Del, Spießglanzsalzflüssigkeit.

Die gegenwärtige Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Braunes Spießglanzoxyd 4 Unzen,
trockenes Kochsalz 12 Unzen, werden in einem Glasmörser genau vermengt, dann in eine Glasretorte gebracht und nach und nach mit einer zuvor bereiteten und wieder erkalteten Mischung von:

concentrirter Schwefelsäure 8 Unzen,
destillirtem Wasser 4 Unzen übergossen, dann bei gelinder Wärme aus dem Sandbade bis zur Trockenheit destillirt; die übergegangene Flüssigkeit in wohlvermachten Glasflaschen aufbewahrt, das im Rückstande befindliche schwefelsaure Natron aber beseitiget.

Zu bemerken ist: Nachdem das Gemenge von Spießglanzsafran und gereinigtem trockenem Kochsalz in eine geräumige tubulirte Retorte gebracht worden, setzt man solche in ein Sandbad, verbindet diese mit einem trockenen Ballon, und diesen mittelst einer gleichschenkeligen Röhre mit einer zweihalsigen Flasche, verkittet die Fugen mit dem S. 14 angegebenen Kitt, wornach man die früher schon bereitete Mischung von Vitriolöl und Wasser vorsichtig, damit kein starkes Ausschäumen Statt finde, in abgetheilten Portionen einträgt, jedesmal aber den Tubulus genau verschließt, dann, wenn solches geschehen, auch über den, die Tubulatur der Retorte schließenden Stöpsel Kitt aufträgt, nun die Destillation bei allmählig verstärktem Feuer, so daß der Retorteninhalte fortwährend in mäßigem Sieden sich befindet, vornimmt, jedoch gleichzeitig die Vorlagen durch öfters gewechselte nasse Tücher kühl erhält, und so die Operation so lange fortsetzt, bis nichts Tropfbares mehr übergeht, also die

Masse in der Retorte vollkommen trocken geworden; nachdem der Apparat erkaltet, wird die im Ballon befindliche Flüssigkeit, falls sie gelb gefärbt ist, durch neuerliche Destillation rectificirt, dann aber in Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln versehen aufbewahrt.

Ätiologie. Wird Kochsalz, Spießglanzsafran, dann wasserhältige Schwefelsäure einer Destillation unterworfen, so wirkt letztere auf erstere beide Stoffe ein, und zwar nach der neuern Ansicht derart, daß das im Spießglanzsafran einen Bestandtheil ausmachende Antimonoryd seinen Sauerstoff an das Natrium des Kochsalzes abgibt, wo dann das Chlor desselben (S. 15) an das Antimon übergeht und Antimonchlorid darstellt; da jedoch mehr Kochsalz angewendet worden, als zur Bildung des besagten Chlorides nothwendig, so muß weiters durch partielle Wasserzersetzung — dessen Sauerstoff gleichfalls von der verhältnißmäßigen Menge Natrium, das Hydrogen aber vom Chlor gebunden wird — Salzsäure hervorgehen, die auf das gleichfalls einen Bestandtheil des Spießglanzsafrans ausmachende Antimonsulfurid wirkt, und durch Austausch der Bestandtheile eine neue Menge Antimonchlorid, dann Schwefelwasserstoffgas bildet, das im Verlaufe der Operation entweicht, zum Theil aber auch das bereits übergegangene Destillat zersetzt, weshalb man theils am Boden theils an den Wänden des Ballons eine gelbrothe Substanz abgelagert vorfindet. Als Destillationsprodukt geht anfangs fast nur wasserhältige Salzsäure über, die um so mehr antimonchloridhaltig wird, je weiter die Operation bei verstärkter Hitze fortgesetzt wird, so daß zuletzt nur dieses allein sich überdestillirt, während schwefelsaures Natron mit mehr oder weniger unverflüchtigtem Antimonchlorid, so wie auch unzersetztem Spießglanze im Rückstande bleibt. — Nimmt man auf das Gewichtsverhältniß der angewendeten Ingredienzien Rücksicht, so enthalten die 4 Unzen Spießglanzsafran von entsprechender Beschaffenheit 3,25 Antimon, diese bedürfen 2,68 Chlor, um 5,92 Antimonchlorid zu bilden, das von 4,5 Kochsalz entnommen wird, folglich werden aus dem noch übrigen Kochsalz 4,6 Salzsäure ausgeschieden, die sammt dem Antimonchlorid und dem vorhandenen Wasser übergehen, und 14,5 Destillat liefern sollen, welche Quantität aber in der Wirklichkeit nicht erhalten werden kann, weil sowohl beim

Eintragen der Schwefelsäure, wie auch während der Destillation, besonders wenn die Fugen nicht luftdicht vermachet und die Vorlagen sorgfältig abgekühlt worden, ein Verlust sich ergibt, und auch der Retortenrückstand, wenn bloß bis solcher trocken erscheint, destillirt wird, nie frei von Antimonchlorid ist, das nur durch anhaltend sehr starke (bis zum Glühen der Kapelle gesteigerte) Erhitzung ausgetrieben werden kann, daher wenn man demselben Wasser zusetzt, eine verhältnißmäßig starke weiße Trübung erfolgt; in der Regel erhält man bei 12 Unzen Destillat, das, wenn die Zuthaten rein waren, ungefärbt, sonst aber gelblich ist, und wie gesagt durch Destillation rectificirt werden muß.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die officinelle Spießglanzbutter eine Auflösung des Antimonchlorids in wasserhältiger Salzsäure — oder nach der ältern Ansicht wasserhältig saures salzsaures Antimonoryd — jedoch nicht immer in gleichem Verhältnisse des erstern zur letzteren ist; früher hatte man das Antimonchlorid, das nach mehreren Pharmacopöen noch immer officinell medicinisch angewendet, das nach der Pharm. aust. von 1780 erhalten wird, wenn man gleiche Theile fein gepulvertes Schwefelantimon und Aërsublimat in einem Glasmörser genau zusammenmengt, dann nach angelegter Vorlage destillirt, bis nichts mehr übergeht, und die im Halse der Retorte sich ansetzende butterartige Masse durch angenäherte glühende Kohlen flüssig macht, damit sie in die Vorlage übergehe, deren Inhalt dann in wohlvermachten Glasfläschchen aufzubewahren ist.

Da der Aërsublimat Quecksilberchlorid (S. 236) ist, so erfolgt bei Einwirkung der höhern Temperatur ein Austausch der Bestandtheile zwischen diesem und dem in Berührung gesetzten Antimonsulfurid, welchem zu Folge sich dem proportionalen stöchiometrischen Verhältnisse nach, leichter flüchtiges Antimonchlorid, dann noch feuerbeständiges Schwefelquecksilber bildet, das erst bei angewendeter stärkerer Hitze sich sublimirt und den früher so benannten Spießglanzzinnober (Cinnabaris antimonii) darstellt. — Die diese Bereitungsart vorschreibenden Dispensatorien weichen in der zu nehmenden Quantität beider Zuthaten ab, die zwischen der oben angegebenen Menge derselben und 3 Theilen Aërsublimat gegen 1 Theil Schwefelantimon variir-

ren, unter welchen 2 Theile des erstern gegen 1 Theil des letztern proportional, jedoch wenn mehr von ersterem genommen wird, so findet die chemische Einwirkung und die Bildung der beabsichtigten Verbindung um so leichter Statt; daher am zweckmäßigsten 5 Theile Schwefelantimon und 12 Theile Aegsublimat zu nehmen.

Das reine Antimonchlorid läßt sich aber nicht gut als Aegmittel anwenden, schon deswegen, weil es leicht fest wird, dann weil es mit einer Feuchtigkeit in Berührung kommend, Algarothpulver absetzt, das die zu corrodirenden Stellen bedeckt und die weitere Wirkung schwächt, weshalb man sich genöthiget sah, diese eigentliche Spießglanzbutter an einem feuchten Orte dem Zerfließen zu überlassen, oder etwas Wasser hinzuzusetzen, in welchem beiden Fällen aber unter Abscheidung der nachfolgend erläuterten basischen Verbindung die Flüssigkeit eine saure Beschaffenheit annimmt, welcher Umstand auch Veranlassung gab, ein mehr der medicinischen Anwendung entsprechendes Präparat darzustellen, was durch die in den neueren Dispensatorien aufgenommene Vereitungsart zu erreichen beabsichtigt wurde, wo, wie gesagt, die Salzsäure das Bedingniß ist, unter welchem das Antimonchlorid mit Wasser mischbar wird, von welcher aber die Vorschriften vieler Pharmacopöen, sowohl qualitativ als auch in der Darstellungsweise abweichen; so läßt die Pharm. horuss. graues Spießglanzoryd 2 Unzen, mit Salzsäure 6 Unzen in einem gläsernen Kolben so lange kochen, bis 2 Unzen Flüssigkeit verdampft sind, dann dem rückbleibenden Fluidum, wenn nöthig so viel Wasser zusetzen, daß solches ein spec. Gewicht von 1,345 bis 1,355 zeige. — Die bayerische, sächsische, Hamburger u. m. a. Pharmacopöen lassen 2 Theile Spießglanzglas, 6 Theile Kochsalz, 4 Theile Vitriolöl und 2 Theile Wasser einer Destillation unterwerfen, welche Vorschrift mit jener der österreichischen Pharmacopöe quantitativ übereinkommt, nur daß statt dem Spießglanzsafran das Spießglanzglas gewählt worden, das in so ferne vor ersterem einen Vorzug hat, als dessen Schwefelgehalt geringer, sohin weniger Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. — Die Pharm. gallic. läßt 1 Theil Schwefelantimon und 3 Theile Salzsäure einer Destillation unterwerfen und die übergehende Flüssigkeit so lange beseitigen, als sie nicht durch Wasser getrübt wird, dann erst das übergehende Fluidum sammeln, bis

das Destillat beim Erkalten vollkommen fest wird, nun die Vorlage wechseln und nach beendeter Destillation das Produkt — welches reines Antimonchlorid ist — durch Erwärmen flüssig machen und in kleine lange Gläschen aufbewahren.

Die officinelle Spießglanzbutter bildet eine ungesärbte klare Flüssigkeit, die einen Geruch nach Salzsäure dann einen ungemein scharfen ägenden Geschmack besitzt, und auf organische Stoffe, wie gesagt, corrodirend wirkt; deren specifisches Gewicht ist je nach der Menge des vorhandenen Antimonchlorids unter oder über 1,500, an der Luft stößt sie weißgraue Dämpfe aus und zieht gleichzeitig Feuchtigkeit an; ins Wasser gegossen, erfolgt Ablagerung eines weißen flockigen Pulvers in reichlicher Menge; in der Hitze läßt sie sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn dessen Farbe gelb ist, was von einem Eisengehalte herrührt, keine klare Flüssigkeit darstellt, die ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht als 1,500 besitzt, in diesem Falle auch nicht Dämpfe an der Luft ausstößt, vorzüglich aber mit Wasser verdünnt eine geringe Menge weißen Niederschlages gibt, endlich wenn das von dem gebildeten Präcipitate abgeforderte Fluidum mit Ammoniak neutralisirt, dann mit eisenblausaurem Kali versetzt, einen dunkelfarbigen Niederschlag gibt.

Selbes wird nur als äußerliches Mittel zum Cauterisiren fistulöser Geschwüre, der Biswunden, zur Zer störung der Warzen u. dgl. gebraucht.

c) Stibium submuriaticum.

Submurias antimonii, Subchloretum antimonii, Chloretum antimonii basicum. Oxydum antimonii muriaticum, Mercurius vitae, Pulvis Algarothi, Pulvis angelicus, basisch salzsaures Antimonoxyd, Antimonoxydchlorid, Algarothpulver, Lebensmercur.

Dieses früherhin gebrauchte und nach einigen Pharmacopöen noch officinelle Präparat wird erhalten, wenn man die Spießglanzbutter mit Wasser vermischt, wo, wie oben gesagt, ein weißes Pulver gefällt wird, dessen Menge und Beschaffenheit aber von der dießfälligen Behandlungsweise abhängig ist. — Setzt man nämlich der salzsäurehaltigen Antimonchloridflüssigkeit

allmählig in kleinen Portionen Wasser zu, so löset sich in Kurzem der gebildete Niederschlag immer wieder auf, und man bekommt zuletzt nur eine kleine Quantität desselben; gießt man dagegen die Spießglanzbutter in eine nicht zu große Quantität Wasser, so erfolgt eine reichliche Ausscheidung eines weißen flockigen Pulvers; läßt man daselbe mit der darüber befindlichen Flüssigkeit längere Zeit in Berührung, so nimmt dessen Volumen ab, und man findet dann am Boden des Gefäßes ein mehr krystallinisch körniges Pulver; wäscht man dieses anhaltend mit — besonders heißem — Wasser aus, bis solches nichts mehr aufnimmt, so erweist sich der Rückstand fast nur als Antimonoryd, das nämlich sehr wenig chlorhältig ist; je mehr die Spießglanzbutter salzsäurehältig, um so geringer ist die Menge des Niederschlages, denn dessen Bildung wird dadurch veranlaßt, daß das Antimonchlorid durch partielle Wasserersetzung (nach der neuern Ansicht) in Antimonoryd-Chlorid, oder basisch salzsaures Antimonoryd, das sich abscheidet, dann in mehr wasserhältiges saures salzsaures Antimonoryd — oder jener Verbindung analog in Salzsäure, die eine verhältnißmäßig geringe Menge Antimonchlorid enthält — zerfällt; durch längere Einwirkung des, besonders heißen Wassers auf die ausgeschiedene Verbindung wird solcher eine neuerliche Quantität Salzsäure entzogen, und solche dadurch, so wie vermöge einer neugebildeten Menge Antimonoryd noch mehr basisch, so daß dann wie gesagt, fast nur Letzteres vorhanden.

Eine große Menge Algarothpulver erhält man, wenn man den Rückstand, welcher, wie S. 333 gesagt, bei Darstellung der officinellen Spießglanzbutter in der Retorte bleibt, und in der Regel eine bedeutende Quantität Antimonchlorid enthält, in wenig kochendem Wasser auflöset, die noch heiße Solution filtrirt, dann mit einer größern Menge desselben von gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, als solche noch getrübt wird; wozu die 5 bis 6fache Quantität von solchem erforderlich; sammelt den entstandenen Niederschlag auf ein Filtrum von weißem Fließpapier, laugt solchen einige Male mit kaltem destillirten Wasser aus, wornach man das Filtrum in Fließpapier eingeschlagen, den Inhalt trocknet, endlich aufbewahrt.

Um sich sonst auf wohlfeile Weise Algarothpulver zu bereiten, wird fein gepulvertes Schwefelantimon in einem Kolben

mit 3 Theilen — mit eben soviel Wasser verdünnter — Salzsäure übergossen, dann gelinde erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoffgas — das gelegentlich, wie unter dem betreffenden Artikel angegeben, benutzt werden kann — entweicht, wornach man Alles erkalten und selbst einige Tage lang ruhig stehen läßt, die Flüssigkeit von dem gebildeten Bodensatz klar abgießt, mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, als ohne bleibende Trübung möglich, darauf in einer Porzellanschale nochmals erhitzt, bis keine Spur von Schwefelwasserstoffgas (das sonst den später entstehenden Niederschlag missfärbig machen würde), wie auch keine freie Salzsäure mehr entweicht, sie nun wenn nöthig filtrirt, mit dem sechsfachen Gewichte destillirtem Wasser zusammen bringt und den gebildeten Präcipitat wie oben angegeben weiter behandelt.

Die Salzsäure wirkt auf das Schwefelantimon derart ein, daß nach der ältern Ansicht vermöge partieller Wasserzersetzung das Antimon oxydirt, von der Salzsäure aufgenommen und als saures salzsaures Antimonoxyd im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, während der Schwefel an den Wasserstoff tretend, gasförmig entweicht; nach der gegenwärtig allgemeineren Annahme bildet sich vermöge partieller Zersetzung der Salzsäure und wechselseitigen Austausch der Bestandtheile zwischen diesem Antheile und dem Spießglanze Antimonchlorid, das von der übrigen wasserhältigen Salzsäure aufgenommen wird, dann Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht; damit die Auflösung rein und möglichst gesättiget, muß etwas Schwefelantimon unverändert im Rückstande bleiben, das Uebrige ergibt sich aus dem bereits Gesagten, eben so, daß das Verhältniß der Bestandtheile im Algarothpulver sich nicht gleich bleibt; gehörig beschaffen besteht es aus ungefähr 88 Antimonoxyd und 12 Antimonchlorid.

Dasselbe bildet ein weißes, in Salzsäure lösliches, durch Digeriren mit Wasser, vollständiger aber mit kohlensaurer Natronflüssigkeit reines Antimonoxyd lieferndes, und in der Hitze in letzteres, dann Antimonchlorid zerfallendes Pulver, das gegenwärtig kaum mehr medicinisch, sondern nur zur Darstellung des reinen Antimonoxydes verwendet wird.

d) Stibium oxydatum.

Unter dieser Bezeichnung werden mehrere chemisch verschiedene Zubereitungen verstanden, weshalb nöthig, solche näher zu unterscheiden, und zwar:

a. Stibium oxydatum purum,

Oxydum antimonii, Calx antimonii, reines Antimonoxyd oder Spießglanzoxyd.

Dasselbe läßt sich mit Vortheil aus dem vorbeschriebenen Algarothpulver darstellen, und zwar, wenn man dasselbe in noch feuchtem Zustande mit $\frac{1}{2}$ kohlensaurem Natron und 12 Theilen Wasser in einem Kolben durch eine halbe Stunde lange kocht, dann Alles erkalten läßt, die über dem Bodensage befindliche Flüssigkeit möglichst abgießt, und jenen so lange mit wiederholt aufgegoßenem und damit unter öfterem Umschütteln digerirten Wasser auswäscht, bis solches das rothe Lackmuspapier nicht mehr bläut, dann das so gereinigte Oxyd auf ein Filtrum sammelt und dem Trocknen überläßt.

Nachdem das Algarothpulver eine basische Chlorverbindung ist, so hat die angegebene Behandlung den Zweck, diese analoger Weise, wie S. 222 erörtert, zu zersetzen und das Oxyd rein abzuscheiden. Sonst läßt sich dasselbe noch darstellen, wenn man 4 Theile reines Antimon in gepulvertem Zustande in einer im Sandbade gestellten Porzellanschale mit 3 Theilen Bitriolöl übergießt, und an einem dem Luftzuge ausgefetzten Orte (unter einen gutziehenden Schornstein etc.) so lange unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt, bis sich Alles in eine graulichweiße Salzmasse verwandelt hat, die nach dem Erkalten in einem Porzellanmörser zerrieben und mit dem 40fachen Gewichte reinen Wassers in Berührung gesetzt wird; man läßt das entstandene milchichte Fluidum in ein Cylinderglas ruhig absetzen, gießt die geklärte Flüssigkeit ab, laugt das rückbleibende weiße Pulver einige Male mit reinem Wasser aus, digerirt es mit einer schwachen Lauge von kohlensaurem Natron, und wäscht dann dasselbe weiter, wie oben angegeben, vollkommen aus.

Das Antimon wird auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure, sohin unter Entwicklung von schwefeliger Säure oxydirt,

welches Dryd sich dann mit der übrigen Säure vereiniget, und schwefelsaures Antimonoryd bildet, das in Form einer grauweißen Salzmasse im Rückstande bleibt; beim Hinzukommen von Wasser in eine saure auflöbliche *) und basisch unlösliche Verbindung zerfällt, welch letzterer durch kohlensaures Natron vollends alle Säure entzogen wird, so daß dann nur das Dryd im Rückstande bleibt.

Etwas minder rein, aber doch zu den gewöhnlichen pharmaceutischen Zwecken anwendbar, läßt sich Antimonoryd auf eine wohlfeile Weise darstellen, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen gepulvertem Salpeter, Schwefelantimon und Vitriolöl, selbes zuvor mit 10 Theilen Wasser verdünnt, in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe mäßig erhitzt, und wenn die Gasentwicklung fast nachgelassen, zur Trockenheit abdampft, die erhaltene Salzmasse mit einer reichlichen Menge reinem Wasser auskocht, dann das abgeschiedene Pulver durch Schlemmen von dem noch unverändert gebliebenen Schwefelantimon trennt, endlich jenes durch Behandlung mit schwacher Natronlange, wie oben angegeben, von dem Säuregehalt befreit u. s. w.

Hier wirkt die Schwefelsäure zuerst auf den Salpeter, macht dessen Säure frei, die wieder die Bestandtheile des Spießglanzes oxydirt, welches Dryd sich, zum Theil an Salpeter und Schwefelsäure gebunden, nebst etwas Schwefel abscheidet, was die nachfolgende Behandlung nothwendig macht.

Das reine Antimonoryd besteht aus

1 Atom Antimon	84,21	} in 100 Theilen.
1 1/2 » Sauerstoff	oder 15,69	

Selbes bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das durch Erhitzen zuerst gelb wird, dann schmilzt und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, wie auch sublimirbar ist; in offenen Gefäßen erhitzt, geht es größtentheils in antimonige Säure über, daher die soge-

*) Aus der sauren Flüssigkeit, so auch aus jener, welche bei Bildung des Algarothypulvers erhalten wird, läßt sich zwar durch Fällung mit kohlensaurem Natron das darin befindliche Antimonoryd gewinnen, doch braucht man von demselben so viel, daß die Kosten mehr betragen, als der Werth des erhaltenen Drydes.

nannten Spießglanzblumen (Flor. antimonii) je nach Umständen besagte Säure oder ein Gemenge von dieser und Antimonoryd sind.

Als fehlerhaft erscheint solches, wenn es grau oder gelblich — letztere Färbung von Eisen oder Schwefel herrührend — grobkörnig, schwer oder gar nicht schmelzbar ist, und von Salzsäure mit einem bedeutenden Rückstande aufgenommen wird, endlich wenn in dieser Solution die Alkalien keinen rein weißen Niederschlag bewirken.

β. Stibium oxydatum griseum,
graues Antimonoryd.

Die preussische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Käufliches metallisches Antimon 4 Unzen,
concentrirte Salpetersäure 8 Unzen,
destillirtes Wasser 32 Unzen, werden in einem Glaskolben bei einer Temperatur von 55°-60° R. unter öfterem Umschütteln 2 Stunden oder so lange digerirt, bis die Entwicklung von salpetrigen Dämpfen aufgehört hat, wornach man die Flüssigkeit abgießt, den Rückstand auslüßt, dann mit einer Auflösung von

Käuflichem kohlensauren Natron $\frac{1}{2}$ Unze in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser bewirkt, eine halbe Stunde hindurch kocht, das zurückbleibende schmutzig weiße Pulver neuerlich mit destillirtem Wasser auslaugt, endlich trocknet und aufbewahrt.

Die Salpetersäure wirkt auf das Antimon mit Hilfe der Wärme unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas oxydirend, und verwandelt es gleichzeitig in ein basisches Nitrat, das durch die nachfolgende Behandlung mit kohlensaurem Natron wieder unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, und Antimonoryd, jedoch nicht im reinen Zustande, sondern immer mit mehr oder weniger pulverigem Metall gemengt abscheidet, denn letzteres wird auf diese Weise nie vollkommen oxydirt, was nur dann der Fall seyn würde, wenn man das graue Pulver neuerlich mit ziemlich concentrirter Säure behandelte, wodurch aber wieder das bereits gebildete Dryd in antimonige Säure umgewandelt würde.

Daselbe unterscheidet sich sonach von dem vorbeschriebenen Präparate dadurch, daß es von Salzsäure unter Rücklassung des Metalls aufgelöst wird, und um so schwieriger schmilzt, je mehr es antimonige Säure beigemischt enthält, und war unzerlegtes basisches Nitrat vorhanden, so stößt es rothe Dämpfe aus, und der Rückstand nimmt eine gelbliche Farbe von gleichzeitig gebildeter antimoniger Säure an.

Beide Arten des Antimonoxydes werden kaum für sich als Arzneimittel, sondern zur Darstellung anderer Präparate, insbesondere des Brechweinsteins verwendet.

γ. Stibium oxydatum fuscum.

Oxydum stibii fuscum, Oxydum antimonii cum sulfureto antimonii, Oxydulum stibii sulfuratum fuscum, Crocus metallorum s. antimonii, braunes Antimonoxyd, spießglanzhältiges Antimonoxyd, Spießglanz- oder Metallsafran.

Um dieses Präparat zu erhalten, wird vorschriftmäßig eine beliebige Menge Spießglanzleber (siehe Artikel *k*) in einem Porzellanmörser zu Pulver zerrieben, dann so lange mit wiederholt aufgegoßenem destillirten heißen Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst, wornach das zurückbleibende Pulver getrocknet und aufbewahrt wird.

Mit Hinweisung auf die chemische Beschaffenheit der Spießglanzleber oben angezeigten Ortes wird hier nur bemerkt, daß sich beim Zusammenkommen derselben mit Wasser eine unlösliche Verbindung abscheidet, die aus Antimonoxyd verbunden mit einer veränderlichen Menge Schwefelantimon und Antimonoxyd-Kali besteht; das Verhältniß derselben richtet sich nach der Behandlungsweise; wird nämlich die Spießglanzleber, nachdem sie zu Pulver zerrieben, mit kaltem Wasser ausgelaugt, und die Flüssigkeit nicht mit dem unlöslichen Antheil derselben in Berührung gelassen, sondern immer alsobald abgegoßen, so ist das Präparat blässer, nämlich nur bräunlich gelb, und enthält mehr kalihältiges Antimonoxyd; wird dagegen die Behandlung mit heißem Wasser vorgenommen, vorzüglich die Flüssigkeit längere Zeit mit dem Bodensatz in Berührung gelassen, so nimmt er eine mehr braune Farbe, eine kermesartige Beschaffenheit wegen

der stattgefundenen Reaktion zwischen den Bestandtheilen der Spießglanzleberlösung und dem kalihältigen Antimonoryd an, so daß dieses größtentheils in die besondere Schwefelverbindung übergeht, woraus sich ergibt, daß es zweckmäßiger ist, die zu feinem Pulver zerriebene Spießglanzleber in ein Cylinderglas mit etwa 12 Theilen Wasser zu übergießen, Alles gut umzurühren, und wenn sich das Pulver wieder zu Boden gesetzt hat, dieses weiter auf dieselbe Weise auszuwaschen, bis solches keine löslichen Theile abgibt, dann auf ein Filtrum zu sammeln, 2c.

Der Spießglanzsafran bildet entweder ein mehr braungelbes oder gelbbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das jedoch brechenenerregend wirkt, von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, oder auch wenn sie schwach und nicht in hinreichender Menge angewendet worden, unter Abscheidung eines rothen Pulvers aufgelöst wird, welches letzteres auch bei Einwirkung der meisten vegetabilischen Säuren der Fall ist.

Derselbe wird meist in der Thierarzneikunde, außerdem zur Darstellung anderer Antimonialpräparate angewendet.

δ. Stibium oxydatum fusum.

Oxydum stibii vitrificatum, Antimonium oxydato-sulfuratum vitrificatum, Vitrum antimonii, geschmolzenes Antimonoryd, verglastes spießglanzhältiges Antimonoryd, Spießglanzglas.

Dieses nach mehreren Pharmacopöen noch officinelle Präparat wird erhalten, wenn man gepulvertes Schwefelantimon in einem irdenen unglasirten flachen Gefäße an einem dem Luftzuge ausgesetzten Orte (S. 338) bei gelindem Feuer unter beständigem Umrühren mit einem Thonstabe vorsichtig, damit die Masse nicht zusammenbacke, so lange röstet, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und ein graues Pulver zurückgeblieben, welches in einen Diegel gebracht, so daß selber bis auf zwei Drittel voll werde, und dieser bedeckt in einem Windofen so lange erhitzt wird, bis der Inhalt vollkommen und gleichförmig schmilzt, eine mittelst eines Thonstabes herausgenommene Probe sonach durchsichtig roth ist, sich in Fäden ziehen läßt und glasartig erstarrt, wo dann die geschmolzene Masse auf eine er-

wärmte Marmorplatte ausgegossen und nach dem Erkalten von dem etwa an der Oberfläche befindlichen grauen Pulver gereinigt, aufbewahrt wird.

Schwefelantimon unter Luftzutritt erhitzt, wird dergestalt verändert, daß der größte Theil des Schwefels durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in schwefelige Säure übergeht, während auch das Antimon auf gleiche Weise oxydirt wird, ein aschgraues Pulver darstellt, das deswegen Spießglanzasche (*Cinis antimonii*) heißt, und aus einer ungleichen Mischung von Antimonoryd, antimoniger Säure und unzerseht gebliebenem Spießglanze besteht; wenn jedoch das Rösten gleich anfangs bei stärkerer Hitze vorgenommen wird, so backt das Pulver zusammen und die Operation findet unvollkommen Statt, in welchem Falle es nöthig wird, solche zu unterbrechen, die Masse zu zerreiben und das Erhitzen von neuem zu beginnen, welches am besten derart geleitet wird, daß die gebildete schwefelige Säure nur mäßig dampft, ohne daß ein eigentliches Verbrennen mit Flamme wahrzunehmen ist, andererseits darf solches aber auch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil dann das Dryd größtentheils in antimonige Säure übergegangen und diese nicht leicht schmelzbar ist, sondern eine hellgelbe Masse bildet, welche nur dadurch verbessert werden kann, daß man eine geringe Quantität Schwefelantimon zusetzt, wodurch die besagte Säure unter Bildung von gasförmig entweichender schwefeliger Säure in Dryd zurückgeführt wird, das mit dem noch vorhandenen Spießglanz zusammenschmilzt; ist dagegen letzteres zu wenig geröstet, daher zu wenig Antimonoryd gebildet, so nimmt das Glas wegen des Ueberschusses an Schwefelantimon eine zu dunkle Farbe an, welcher Umstand erfordert, daß verhältnißmäßig Antimonoryd zugesetzt werde, weshalb man eine Quantität Spießglanzasche zu diesem Zwecke zurück behalten kann; der gehörige Zeitpunkt des beendeten Röstens ist jener, wenn sich nur noch wenig schwefelsaure Dämpfe entwickeln und das Pulver eine schmutzig graue Farbe hat, welches in einem bedeckten Schmelztiegel stärker und rasch erhitzt leicht in verglasten Zustand übergeht, jedoch setzen sich stets im obern Theile des Tiegels Spießglanzblumen (S. 340) ab. Aus dem Gesagten ergibt sich, daß das Spießglanzglas gleichfalls Antimonoryd mit einer nicht immer constanten Menge

Schwefelantimon verbunden im verglasten Zustande ist; nur wenn das dazu verwendete Spießglas nicht rein war, enthält es alle fremden Beimengungen desselben, eben so wenn die Schmelzung nicht rasch geschah und die flüssige Masse lange mit der Tiegelsubstanz in Berührung blieb, nimmt sie von selber Kieselerde u. auf.

Einfacher läßt sich dasselbe darstellen, wenn man 8 Theile Antimonoryd und 1 Theil Schwefelantimon im gepulverten Zustande vermengt, rasch zusammenschmilzt, und die flüssige Masse wie angegeben ausgießt.

Das Spießglanzglas bildet eine hyacinth- oder orange-rothe, durchsichtige, klingende, feste, spröde, geruchlose, brechen-erregend wirkende Masse, die in Wasser unlöslich ist, von säure-hältigen Flüssigkeiten entweder unter Rücklassung von Schwefelantimon oder unter Entwicklung von Hydrothiongas aufgenommen wird, in welchem Falle sich nur die fremden Substanzen im Rückstande vorfinden.

Früher hatte man das Spießglanzglas zur Darstellung des Brechweins, so wie zu mehreren anderen Präparaten verwendet, wofür man jetzt das Antimonoryd u. nimmt. Ein gleichfalls obsoletes Arzneimittel ist das

Vitrum antimonii ceratum,

welches erhalten wird, wenn man 1 Unze gepulvertes Spießglanzglas mit 1 Drachme Wachs zusammenschmilzt, und die durch fleißiges Umrühren gleichförmige Masse in Papierkapseln ausgießt, welche als Purgier- und Brechmittel angewendet wurde.

e. Stibium oxydatum album.

Oxydum antimonii album, Acidum stibiosum cum Kali stibioso-stibicum, Deutoxydum antimonii album, Antimonium diaphoreticum album s. ablutum, Cerussa antimonii, Pulvisfebrifugus antimonialis, weißes Antimonoryd, falkhältige antimonige-Antimonsäure, gewaschener schweistreibender Spießglanz, Spießglanzweiß, fieberwidriges Spießglanzpulver.

Um dieses, gegenwärtig wie es scheint wieder mehr beach-

tete Arzneimittel zu erhalten, muß man sich zuvor ein anderes Präparat darstellen, das unter der Bezeichnung:

Antimonium diaphoreticum non ablutum,

Stibium oxydatum album salitum, unausgewaschener schweißtreibender Spießglanz, salziges weißes Antimonoryd, früher gleichfalls arzneiliche Anwendung fand, und nach der ältern österreichischen Pharmacopöe erhalten wird, wenn man

Schwefelantimon 1 Pfund,

Salpeter 3 Pfund, jedes für sich gepulvert genau zusammenmengt, dann in einen geräumigen bereits glühend gemachten (heftigen) Ziegel nach und nach einträgt, während man öfters umrührt; die verpuffte Masse noch kurze Zeit erhitzt, dann den Ziegel aus dem Feuer nimmt und den Inhalt nach dem Erkalten aufbewahrt.

Wird Schwefelantimon und Salpeter in dem angegebenen Verhältnisse zum Verpuffen gebracht, so wird durch die Säure des letztbenannten Salzes unter Entwicklung von Stickstofforydgas sämmtlicher Schwefel des ersteren in Schwefelsäure, das Antimon aber in antimonige und Antimonsäure umgewandelt, wie sich auch ein Antheil desselben während der Operation als Spießglanzblumen (S. 340) verflüchtigt, oder, wenn der Ziegel sehr geräumig, an den obern Wänden desselben ablagert, welche durch das vorgeschriebene Umrühren mit dem Ziegelinhalt zu vereinigen sind; die Schwefelsäure bemächtigt sich des größten Antheils Kalis, um damit ein Sulfat zu bilden, während das übrige Kali an die Antimonsäuren übergeht; nach geendigter Operation wird daher im Ziegel ein Gemenge von kalihaltiger antimoniger und Antimonsäure (saures antimonig- und antimon-saures Kali), schwefelsaurem Kali, und wenn die Erhitzung nicht lange genug anhaltend oder stark war, auch salpetrigsaures oder Stickstofforyd-Kali sich vorfinden; das Verhältniß der ersten beiden Bestandtheile ist, wie bereits angedeutet, von der Stärke der Feuerung und Dauer der Erhitzung abhängig, demnach, wenn solche anhaltend war, das sonst noch vorhandene salpetrigsaure Kali vollständig zersezt und diesem gemäß auch mehr antimon-saures Kali gebildet wird. Um daher ein entsprechend beschaffe-

nes Präparat zu erhalten, ist es nöthig die verpuffte Masse, je nach der Quantität, wenigstens eine halbe Stunde lang und darüber der Rothglühhitze auszusetzen, wie auch darauf zu sehen, daß während der Operation keine Kohlentheile, Asche etc. in den Ziegel fallen, durch welche erstere eine theilweise Reduktion der Antimonverbindungen, durch letztere aber eine Verunreinigung derselben erfolgen würde, daher auch nach dem Eintragen des Gemenges und Vereinigung der an der obern Wand des Ziegels angelegten Spießglangblumen solcher leicht bedeckt werden kann; endlich ist auch beim Herausnehmen des Inhaltes darauf zu sehen, daß nichts von der Ziegelmasse mitgenommen werde, nachdem der Inhalt an solche fest anhängt.

Der gehörig beschaffene unausgefüßte, schweißtreibende Spießglang bildet eine weiße Salzmasse, oder zerrieben ein dergleichen Pulver, ist geruchlos, besitzt einen salzigen Geschmack und löset sich in Wasser nur theilweise auf. — War der hierzu verwendete Spießglang eisenhältig, so hat selber eine mehr oder weniger gelbe Farbe.

Um nun aus selber den gewaschenen schweißtreibenden Spießglang zu erhalten, wird solcher in einem Porzellanmörser fein zerrieben, darauf in einen feinguternen Topf gebracht, mit reinem heißen Wasser in bedeutender Quantität übergossen, Alles gut umgerührt, nach Ablagerung des Pulvers das Fluidum ab-, neues Wasser aufgegossen und so weiter verfahren, bis letzteres nichts Salziges mehr aufnimmt, wornach man Jenes auf ein Filtrum gesammelt, trocknet.

Durch die angegebene Behandlung wird das schwefelsaure so wie auch das vorhandene salpetrigsaure oder Stickstoffoxyd-Kali, endlich ein Antheil antimonisches und etwas antimonisches Kali aufgelöst, während der größte Theil der Antimonischen kalihältig, daher als saure Salze ungelöst bleiben und das obbezeichnete Präparat darstellen.

Daselbe bildet ein zartes weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das nicht brechennerregend wirkt, sich in Wasser nicht, wohl aber in Salzsäure mit Hilfe der Wärme, so auch in alkalischer Lauge auflöset.

Fehlerhaft erscheint daselbe, wenn dessen Farbe von einem Eisengehalte gelb, oder von eingefallenen Kohlentheilen grau

ist; beigemengtes Antimonoryd gibt sich durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffflüssigkeit zu erkennen, wo dessen Farbe also gleich rothbraun (das reine Präparat aber erst später hell- dann röthlichgelb) wird; endlich darf es mit verdünnter Salzsäure digerirt, an diese nichts abgeben.

Werden die bei Darstellung des gewaschenen schweißtreibenden Spießglanges abgegossenen Salzlaugen bis zur Trockenheit abgedampft, so bildet die erhaltene Salzmasse den früher gebräuchlichen Spießglangsalpeter (Nitrum antimoniatum s. stibiatum); setzt man selben aber verdünnte Schwefelsäure im Uebermaße zu, so scheiden sich die an das Kali gebunden gewesenen Antimonsäuren im Hydratzustande ab, bilden ein weißes Pulver, das unter der Bezeichnung: *Materia perlata Kerkringii* (Kerkring's Perlmaterie) besondere medicinische Anwendung fand, und vorzugsweise das

Stibium oxydatum album,

Acidum stibiosum et stibicum der preussischen Pharmacopöe ausmacht, welches nach derselben erhalten wird, wenn man

käufliches Antimonmetall 1 Theil,

gereinigten Salpeter $2\frac{1}{2}$ Theile im gepulverten Zustande vermengt, dann in einen geräumigen glühenden Siegel nach und nach einträgt, die verpuffte Masse noch eine halbe Stunde hindurch glüht, sie dann mittelst eines eisernen Löffels herausnimmt, und noch heiß in destillirtes Wasser schüttet, welchem man weiters verdünnte Schwefelsäure zutropft, bis diese merklich vorwaltet, womit man jene unter häufigem Umrühren digerirt, darauf die Flüssigkeit abgießt, den Rückstand gehörig ausfüßt, trocknet und zu feinem Pulver zerrieben aufbewahrt.

Da hier metallisches Antimon mit Salpeter verpufft wird, so kann sich verhältnißmäßig mehr antimonisches, dagegen sehr wenig oder auch gar kein antimonisches Kali bilden, welche Salze durch hinzugebrachte Schwefelsäure wieder größtentheils — nachdem nur ein Uebermaß derselben eine vollständige Abscheidung bewirken kann — zerlegt werden, so daß dann hauptsächlich Antimonsäurehydrat, mit einem Antheil saurem antimonischem (beziehungsweise auch etwas antimonischem) Kali gleichfalls

im Hydratzustande im Rückstande bleibt, und dann ein weißes geruch- wie geschmackloses, in schwachen Säuren unlösliches Pulver darstellt.

Auch mehrere andere Pharmacopöen lassen Antimon, oder dessen Sulfurid im abweichenden Verhältnisse mit Salpeter verpuffen und den Rückstand bloß mit Wasser auslaugen, oder auch gleichzeitig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln; letzteres Verfahren schreibt die Hamburger Pharmacopöe vor, nämlich die verpuffte Masse von 2 Theilen Schwefelantimon und 8 Theilen Salpeter wird nach halbstündigem Glühen in dem zehnfachen Gewichte heißem destillirten Wasser eingetragen, verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, digerirt u. s. w. wie oben angegeben verfahren.

Diese Vorschrift mit 6 Theilen Salpeter ausgeführt, verdient alle Beachtung (m. s. das Neueste aus der Pharmacie, 6. Heft, S. 12, dann Buchner's Repert. 16. Bd. S. 146), nur kommt die gegen die ältere Methode etwas abweichende medicinische Wirksamkeit in Betracht, demnach zu ermitteln, ob das frühere, mehr kalihältige oder die davon freien Antimonsäuren und in welchen Fällen vorzuziehen wären, wobei noch zu bemerken, daß Dr. Buchner gerade jenem aus der Flüssigkeit durch Schwefelsäure abgeschiedenen sauren antimonfauren Kali, wegen dessen größern Löslichkeit in Pflanzensäuren den Vorzug vor der ungelöst gebliebenen Modification gibt, wie auch Figuier (Journ. de Pharm. 1839 Févr. p. 92) sich im gleichen Sinne äußert, und demnach die unlösliche Masse beseitiget, oder durch neuerliches Glühen mit Kali oder Salpeter in die auflösliche Modification des sauren antimonfauren Kali verwandelt, und aus der Auflösung durch verdünnte Essigsäure wieder abgeschieden wissen will.

e) *Stibium sulfuratum aurantiacum.*

Sulfur stibiatum aurantiacum, Oxydulum stibii hydrosulfuratum aurantiacum, Hydrosulfuretum antimonii sulfuratum, Bisulfuretum stibii cum Aqua, Oxydum antimonii hydrosulfuratum, Sulfur auratum antimonii, Spießglanzgoldschwefel, pomeranzenfarbiger Spießglanzschwefel, schwefelhaltiges Antimonsulfurid = Hy-

drat, goldfarbiger Spießglanzschwefel, Hydrothion = Schwefelantimonoxyd, Antimonpersulfurid.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift.

Man bereite sich aus:

Kohlensaurem Kali 5 Pfund,
gebranntem Kalk $2\frac{1}{2}$ Pfund und der hinlänglichen Menge Wasser eine Aeskallauge, welche filtrirt, zum Kochen gebracht, und nun ein früher bereitetes Gemenge von gepulvertem Schwefelantimon 7 Unzen, gereinigtem Schwefel 11 Unzen bis zur beendeten Auflösung eingetragen wird; die noch heiß filtrirte Flüssigkeit werde mit destillirtem Wasser verdünnt, dann

verdünnte Schwefelsäure so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der mit warmem Wasser gut ausgesüßt, dann getrocknet und aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Die Darstellung der Aeskallauge kann wie bei Erläuterung des Schwefelniederschlags S. 38 vorgenommen und das klar abgesonderte Fluidum in einer blanken eisernen Pfanne zum Kochen gebracht, dann das Gemenge von 7 Theilen Schwefelantimon und 11 Theilen Schwefel in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren mit einer eisernen Spatel, bis sich nichts mehr auflöst, eingetragen werden, wornach man die Solution in einen reinen feinguternen Topf überleert, selben bedeckt über Nacht stehen läßt, dann erst filtrirt, auf welche Weise eine reinere Lauge erhalten wird, die man mit einer reichlichen Menge — 10 bis 20faches Volumen — reinem Wasser verdünnt und nun die Fällung an einem freien Orte (S. 39) mit reiner verdünnter Schwefelsäure, die man in abgetheilten Portionen unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel — aber ohne lange Zwischenpausen, damit keine Reaktion *) der Lauge auf den bereits entstandenen Niederschlag Statt finde — einträgt, vornimmt, welche beendet ist, wenn die Flüssigkeit bereits sauer reagirt, oder eine abfiltrirte Probe

*) Um dieser zu begegnen, kann man auch zweckgemäß die Antimon-schwefellauge unter unausgesetztem Umrühren zu der stark verdünnten Schwefelsäure gießen.

mit derselben Säure versetzt, nicht mehr getrübt wird, wornach man alsogleich die Absonderung der Flüssigkeit bewerkstelliget, und zwar, indem man ein leinenes Seihetuch auf ein Zenakel befestiget, dieses mit zwei Bogen weißen Fließpapiers belegt, solches mit destillirtem Wasser benezt, und nun mittelst einer Porzellanmensur 2c. den Niederschlag sammt der Flüssigkeit aufgießt, und wenn solches geschehen, solche noch vollkommen abtropfen läßt, darauf das Auslaugen *) mit wiederholt aufgegoßenem warmen reinem Wasser vornimmt, bis das lezt abaufende durch die Bleizuckerlösung nicht mehr getrübt wird; wenn auch jezt nicht mehr abtropft, wird das Filtrum mit Fließpapier bedeckt, an einem mäßig warmen Orte dem Trocknen überlassen, endlich das Präparat zerrieben und vor Einfluß des Lichtes geschützt aufbewahrt.

Erklärung. Wird das Gemenge von Schwefel und Spießglanz in die kochende Kalilauge (deren Bildung unter der betreffenden Rubrik zu finden ist) eingetragen, so erfolgt, wie S. 40 erörtert, eine partielle Wasserzersetzung, in dessen Folge aus einem Antheile Schwefel unterschwefelige Säure, aus dem andern aber hydrothionige Säure entsteht, die beide an das Kali treten und demnach unterschwefelig- dann hydrothionigsaures Kali gebildet wird, welches letzteres das vorhandene Schwefelantimon aufnimmt und alles im Wasser sich auflöst. Kommt zu dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure, so wird — wie man bei allmähligem Zusatz derselben und genauer Beachtung der Einwirkung wahrnehmen kann — zuerst das hydrothionigsaure Kali zersetzt, indem sich solche des Kalis bemäch-

*) War die Schwefelantimonlauge nicht sehr verdünnt, so zeigt der Niederschlag eine hydratische, gleichsam Kleisterartige voluminöse Beschaffenheit, in welchem Zustande sich solcher ungemein schwer auslaugen läßt; um solches leicht und vollständiger zu bewirken, nimmt man ihn mittelst eines Porzellanlöffels vorsichtig vom Filtrum ab, und trägt selben in eine reichliche Menge warmen Wassers ein, rührt Alles gut um, wo man alsobald bemerken wird, daß er sich pulverig zertheilt und sich schnell zu Boden senkt, daher man die sich abgefonderte Flüssigkeit dann abgießen, auf den Rückstand wieder Wasser aufgießen und sonach einige Male auslaugen kann, ehe man ihn wieder auf das Filtrum bringt und so weiter verfährt.

tiget, und die hydrothionige Säure frei macht, welche, wie gleichfalls S. 40 erörtert, in Schwefelwasserstoff — die theils gasförmig entweicht, theils in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wie auch ein Antheil mit dem gleichzeitig frei werdenden Schwefel in Verbindung tritt — und sich abscheidenden Schwefel zerfällt; wenn die besagte Zersetzung weiter fortgeschritten, so kann sich das Antimon-sulfurid nicht mehr aufgelöst erhalten, sondern fällt als Antimon-per-sulfid zu Boden, daher der Niederschlag um so röther wird, je weiter besagte Zersetzung fortschreitet; zuletzt wird auch das unterschwefelige Kali zerlegt, in dessen Folge (S. 41) man eine milchichte Trübung der Flüssigkeit außer dem entstandenen gelbrothen Niederschlag wahrnehmen kann, was räthlich macht, solchen alsobald von der Flüssigkeit durch Filtration zu trennen, um ihn von entsprechender schöner Beschaffenheit zu erhalten; aus dem durchgegangenen Fluidum setzt sich, besonders unter Einfluß der Luft, eine Quantität Schwefelniederschlag (S. 42) ab.

Nach der Berzelius'schen Erklärungsart findet beim Eintragen obgedachten Gemenges keine Wasserzersetzung Statt, sondern ein Theil des Kalis gibt seinen Sauerstoff an eine proportionale Menge Schwefel ab, woraus unterschwefelige Säure und durch weitere Verbindung derselben mit Kali das entsprechende Salz, dann aus dem übrigen Schwefel mit dem reducirten Kalium fünffach Kaliumsulfurid entsteht, welches das vorhandene Schwefelantimon in der Flüssigkeit löslich macht, jedoch solchem gleichzeitig 1 Atom Schwefel entzieht und die höchste Antimonschwefelverbindung: Antimon super-sulfid, Antimon per-sulfid, dritthalb Schwefelantimon bildet, welche sich gegen andere Sulfuride als Säure verhält, daher auch Sulfantimon-säure genannt, die sich demnach auch mit einem Antheil Kaliumsulfurid verbindet, und nebst den übrigen Stoffen im Wasser aufgelöst bleibt, durch die hinzugesetzte Schwefelsäure aber wieder entmischt wird, so daß dieses Antimon super-sulfid und durch weitere Zerlegung des Kaliumsulfurids auch Schwefelniederschlag unter Entwicklung von Hydrothionsäure gefällt wird. Der weitere Vorgang bleibt sich daher mit Berücksichtigung des S. 42 Gesagten analog.

Nachdem sich keine genaue Berechnung über den Kaligehalt der Aetzlauge wegen mehreren hierbei in Betracht kommenden Umständen machen läßt, so läßt sich auch nicht angeben, wie viel

sich von den Zuthaten — jedenfalls aber mehr als die Vorschrift angibt — auflöset, demnach ist nur so viel bestimmbar, daß von dem zugefügten Schwefel 1,84 in unterschwefelige, 9,6 aber in hydrothionige Säure übergeht, woraus bei der Ausscheidung durch die Schwefelsäure ungefähr 7,76 in Form des Schwefelniederschlags (S. 40) gefällt, die übrige Quantität aber als Schwefelwasserstoffgas frei wird; da nun gleichzeitig sämtliches Schwefelantimon gefällt wird, so ergibt sich durch eine aporimative Berechnung 14,76 an Niederschlag, während in der Wirklichkeit bei 15 erhalten werden; die Differenz ergibt sich in Berücksichtigung der theilweisen Zersetzung der unterschwefeligen Säure, dann des noch beigemengten Wassergehaltes. — Sonst kommt noch in Betracht, daß wenn man mehr von dem Gemenge des Schwefels und Antimonsulfurids einträgt, als anfänglich leicht aufgenommen, die Lauge weiters auf letzteres unter Rücklassung des ersteren auflösende Wirkung äußert, wodurch das beabsichtigte gleichförmige Mischungsverhältniß gestört wird, woraus sich die Nothwendigkeit ergibt, keinen bedeutenden Ueberschuß von selbst einzutragen.

Anbelangend die chemische Constitution des Präparates, so ist solches der neuern Ansicht gemäß ein Gemenge von Antimonsupersulfid, dann Schwefelniederschlag, und enthält dem oben Erläuterten gemäß ungefähr 44 des erstern und 52 des letztern und 4 Wasser oder 34,5 Antimon und 61,5 Schwefel und 4 Wasser in 100 Theilen.

Der sogenannte Goldschwefel ist ein Präparat, das nach den meisten Pharmacopöen in abweichenden Verhältnissen der Zuthaten bereitet, daher auch ein verschiedenes Mischungsverhältniß besitzt; so läßt die Pharm. bavar. u. m. a. ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefel und Spießglanz, andere aber 2 Theile des letztern und 3 Theile des erstern in Nephkalilauge auflösen u. s. w. Nach einigen der neuern Dispensatorien, insbesondere der Pharm. boruss., saxon. und hamburg. ist das Antimonsupersulfid als Goldschwefel officinell, welcher nach ersterer erhalten wird, wenn man:

Reines kohlensaures Natron 6 Unzen,
reinen Schwefel $3\frac{1}{2}$ Unze,
feines Schwefelantimon 6 Unzen,
präparirte Kohle 6 Drachmen, alles genau

vermengt, in einem bedeckten Ziegel bei mäßigem Feuer schmelzen läßt; die Masse in destillirtem Wasser auflöst, und die filtrirte Solution zum KrySTALLISIREN bringt, das erhaltene Salz in einer reichlichen Menge destillirtem Wasser auflöst und der filtrirten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure bis zur beendeten Fällung zusetzt u. s. w.

Aus dem obangegebenen Gemenge bildet sich durch Einwirkung der Kohle auf das Salz und gleichzeitigem Zugesehyn von Schwefel: Natriumsulfurid, das mit dem Schwefelantimon eine eigenthümliche Doppelverbindung eingeht, die im Wasser aufgelöst, dann in dem Verhältnisse krystallisirt, daß die sich bildenden ziemlich großen farbenlosen, oder schwach gelblichen, salzig kühlend schmeckenden, in Wasser leicht löslichen Tetraeder, aus 3 Atomen Schwefelnatrium, 1 Atom Antimonpersulfid und 18 Atomen Wasser bestehen, welche durch verdünnte Säuren aber so zersezt werden, daß durch partielle Wasserzersezung aus erstem: Natron, das sich mit der zugesetzten Säure verbindet und entweichendes Schwefelwasserstoffgas gebildet wird, während das Antimonpersulfid sich (unbezweifelt ein Antheil Wasser innig gebunden) abscheidet und den in Rede stehenden Goldschwefel darstellt, welcher demnach aus 1 Atom Antimon und $2\frac{1}{2}$ Atom Schwefel oder aus 38,41 des letztern und 61,59 des ersteren besteht.

Die sonstigen nebenbei sich bildenden Substanzen bleiben theils ungelöst, theils in der unkrySTALLISIRBAREN Mutterlauge zurück, so daß die erhaltenen Krystalle: Schlippe'sches Salz, Natriumsulfantimoniat, Antimon Schwefeliges Schwefelnatrium, Antimonpersulfid-Natrium, Natriumantimonpersulfid (Natrium sulfurato-stibiatum, Natrum sulfurato-hydrothionicum stibiatum) genannt, stets die gleiche angegebene chemische Zusammensetzung haben, welches jedoch noch auf anderem Wege dargestellt werden kann, und zwar nach der Pharm. saxonica werden:

trockenes schwefelsaures Natron 6 Unzen,
Kienruß 1 Unze, in einem geräumigen Ziegel geschmolzen, bis die Masse ruhig fließt, welche in einen eisernen Mörser ausgegossen, in dem sechsfachen Gewichte destillirtem Wasser aufgelöst, zum Kochen erhitzt, dann während diesem
Präparatentunde.

reine Schwefelblumen 7 Drachmen,
Schwefelantimon $4\frac{1}{2}$ Drachmen aufgelöst, und
die filtrirte Solution zum Krystallisiren gebracht u. s. w. wird.

Die Hamburger Pharmacopöe läßt aus
kohlen saurem Natron 3 Pfund,
kochendem Wasser 20 Pfund,
gebranntem Kalk 12 Unzen, eine Natronlauge
bereiten, und in selber kochend

gewaschenen Schwefel $\frac{1}{2}$ Pfund,
gepulverten Schwefelantimon $1\frac{1}{2}$ Pfund
eintragen, eine Stunde lang unter Ersatz des verdampften Was-
sers kochen, die Lauge kochend filtriren, dann nach Zusatz von
1 Unze Aegnatronlauge bis auf beiläufig 4 Pfund rückständiges
Fluidum concentriren, das, falls es trübe, noch heiß filtrirt,
dann dem Krystallisiren überlassen wird; die meist 28 Unzen
betragenden Krystalle mit destillirtem Wasser waschen, in 4 Theile
kochendem Wasser auflösen, etwas Aegnatronlauge hinzusetzen, um
den abgeschiedenen Goldschwefel aufzulösen, dann nach Zusatz von
10 Theilen Wasser durch verdünnte Schwefelsäure präcipitiren
u. s. w.

Nach dieser Methode bekommt man einen schön feurigro-
then Niederschlag, nur hat die Bereitungsart das Unangenehme,
daß, da der Schwefelgehalt sehr gering, die Lauge sich leicht
trübt, einen Theil der Antimonverbindung abscheidet, wodurch
auch die Krystalle gelbbraunlich gefärbt, undurchsichtig werden
und sich in Wasser nicht vollständig, außer auf Zusatz von etwas
Natronlauge klar auflösen; übrigens muß hierbei gleichfalls ver-
möge partieller Wasserzersetzung: Antimonoxyd und Schwefel-
wasserstoff gebildet werden, durch welcher letzteres, an das Natron
tretend, das aus der weitem Vereinigung von Schwefelantimon
und Schwefel entstandene Sulfantimoniat von der Flüssigkeit auf-
gelöst, während auch Antimonoxyd-Natron gebildet wird; oder
selbes erzeugt sich nach der neuern Erklärung wegen gegenseitiger
Zersetzung des Schwefelantimons und Natrons, in welchem
Falle demnach auch Natriumsulfurid entsteht, das dann mit
dem Sulfantimoniat sich vereinigt. — Ist jedoch der Schwefel-
gehalt größer, wie bei der sächsischen Pharmacopöe, so findet
keine Bildung von Antimonoxyd Statt, eben so wenn man nach

einigen Angaben zuerst den Schwefel in der Natronlauge auflöst, und in dieses schwefelhältige Fluidum dann Antimonsulfurid einträgt, welches Verfahren vor jenem der Schmelzung wesentliche Vorzüge hat, da der verschieden einwirkende Hitzegrad und andere einflusshabende Umstände leicht das entsprechende Mischungsverhältniß des Produktes stören, und aus selbem dann ein Niederschlag von gleichfalls nicht immer gleichförmiger äußerer und innerer Beschaffenheit erhalten wird.

Obgleich nun nicht zu zweifeln, daß unter den angemessenen Bedingungen aus dem so benannten Schlippe'schen Salze ein stets gleichförmig und auch reines Präparat erhalten wird, so darf solches doch nicht unbedingt statt des nach der österreichischen Pharmacopöe dargestellten Arzneimittels gegeben werden, da jenes unbezweifelt seines größern Antimongehaltes auch eine verhältnißmäßig größere Wirkung auf den Organismus ausüben dürfte, daher bei ärztlicher Dispensation hierauf Rücksicht zu nehmen, oder es solchem, in soweit dieses auf mechanischem Wege möglich, durch Zusatz von Schwefelniederschlag quantitativ gleich zu machen wäre. — Um nach der bei uns vorgeschriebenen Methode ein untadelhaftes Produkt zu erhalten, ist es nöthig, daß die Zuthaten entsprechend rein, sohin das kohlen saure Kali nicht kieselhaltig, der Schwefel so wie der Spießglanz frei von Metallen, insbesondere von Arsen sey, nicht minder darf keine käufliche unreine Schwefelsäure zur Präcipitation verwendet werden, indem die sämmtlichen Stoffen anhängenden Beimengungen in den Niederschlag übergehen und solchem eine dießfällige fehlerhafte Beschaffenheit mittheilen können, was auch durch eine sonstig un Zweckmäßige Manipulation herbeigeführt werden kann; so ist, wie bereits gesagt, das Ausfüßen größerer Mengen des Präcipitates auf dem Filtrum wegen dessen hydratischen Zustandes ungemein schwierig, ja fast nie vollständig möglich, weshalb solches zweckgemäßer, wie S. 246 und 350 in der Note angegeben, vorzunehmen ist, auf welche Weise es viel leichter wird, anhängende Salze zu entfernen; weiters hat der längere Einfluß der Atmosphäre auf das feuchte Produkt nachtheilige Wirkung, indem durch selbe sowohl das Antimon, wie auch der Schwefel theilweise oxydirt werden, weshalb es gut, das Filtrum zwischen Bließpapier eingeschlagen, gelinde (zwischen warme Ziegelsteine)

zu pressen, um so einen großen Theil der Feuchtigkeit abzusondern, wornach das Trocknen an einem warmen Orte viel schneller Statt findet; endlich hat auch das Licht auf das Präparat eine schädliche Wirkung, weshalb sowohl das Trocknen desselben, wie auch das Aufbewahren außer dessen Bereiche zu geschehen hat. — Von der ältern Methode der Goldschwefelbereitung aus den Spießglanzelebern muß das Nähere aus *Ch r m a n n's pharm. Chemie*, S. 604 entnommen werden.

Der officinelle Goldschwefel bildet ein orangegelbes, leichtes, zart anzuführendes Pulver, das geruchlos ist und nur in sehr geringem Grade auf die Geschmacksorgane wirkt, an der Luft beständig ist, dem Lichte ausgesetzt aber mißfärbig wird; Wasser hat keine auflösende Wirkung, wohl aber die alkalischen Laugen; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, entwickelt er etwas Wasser und Schwefelwasserstoff, dann sublimirt sich Schwefel und Antimonulfurid bleibt zurück; mit Salzsäure anhaltend gekocht, entweicht Hydrothiongas, das Antimon wird aufgelöst und Schwefel bleibt im Rückstande.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn dessen Farbe zu hell oder zu dunkel ist, was auf ein gestörtes Mischungsverhältniß deutet, wenn es nicht fein und zart, sondern grobpulverig und rauh anzufühlen ist, was zum Theil von Anwendung einer kieselhaltigen Pottasche herrührt; ferner einen Hydrothiongeruch besitzt, dem Wasser salzige Theile abgibt; in erwärmter Kalilauge nicht vollständig auflöslich ist, an die verdünnte Auflösung der Weinsäure einen namhaften Antimonorydgehalt abgibt, endlich wenn der nach Behandlung des Goldschwefels mit Salzsäure zurückbleibende Schwefel in einem kleinen Kolben erhitzt, fremde Beimengungen hinterläßt. — Auf Arsenik und andere metallische Beimengungen wird dasselbe, wie beim Spießglanz S. 367 angegeben, geprüft.

Der Goldschwefel wird fast ausschließlich innerlich in Pulver-, Latweg-, Pillenform, als Linctus u. dgl. verordnet, wobei saure, alkalische und andere metallische Zusätze, besonders Quecksilberverbindungen ausgeschlossen bleiben müssen.

Stibium sulfuratum rubrum.

Sulfur stibiatum rubrum, Oxydum stibii hydrosulfuratum rubrum. Oxysulfuretum stibii, Sulfuretum stibii praecipitatum, Sulfur antimoniatum rubrum, Sulfuretum stibii cum aqua, Hydrosulfuretum oxydi stibii rubrum, Kermes minerale, Pulvis carthusianorum, rothes Schwefelantimon, gefälltes Antimon-sulfurid, hydrothion-saures Antimonoryd, Antimon-sulfur-Antimonoryd, Mineralkermes, Karthäuserpulver.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Feingepulvertes Schwefelantimon 1 Unze, gereinigtes kohlsaures Natron 2 Pfd., destillirtes Wasser 20 Pfund, werden in einer eisernen Pfanne eine halbe Stunde hindurch gekocht, die noch siedende Flüssigkeit durch Fließpapier filtrirt, das sich nach dem Erkalten abgesetzte Pulver durch frisch ausgekochtes, von allem anhängenden Oxygen und Kohlsäure befreites Wasser gut ausgewaschen, dann bei gelinder Wärme getrocknet und aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Nachdem das kohlsaure Natron in einer entsprechenden Menge destillirtem Wasser aufgelöst, die Solution in einer blanken eisernen Pfanne bis zum Sieden erhitzt, dann erst das feingepulverte reine Schwefelantimon eingetragen und Alles die vorgeschriebene Zeit hindurch unter häufigem Umrühren mit einer eisernen Spatel — um das sich sonst immer wieder zu Boden senkende schwere Spießglanzpulver mit der Flüssigkeit in Berührung zu bringen — kochend erhalten, wird das Filtriren der Lauge und zwar dergestalt vorgenommen, daß man in ein steingutenes Gefäß eine Quantität siedend heißes destillirtes Wasser bringt, dieses in die Nähe der Pfanne stellt, darüber einen porzellanenen Filtrirtrichter geeigneter Weise anbringt, mit einem doppelten Filtrum von weißem, gutem Fließpapier versieht, und durch aufgegoßenes kochendheißes Wasser erhitzt, dann mittelst einer Porzellanensur oder reinen eisernen Löffels die kochende Lauge portionweise aufgießt, und dabei darauf sieht, daß solche stets klar und möglichst schnell durchlaufe, sohin nicht im Trichter größtentheils erkalte, daher falls selbe nun langsamer abzutropfen anfängt, sie in die Pfanne zurückzugießen und neue

heiße Lauge in das Filtrum zu bringen ist; wenn Alles durchgegangen, kann das Filtrum noch mit einer Quantität heißem Wasser ausgelaugt, dann das Gefäß bedeckt dem langsamen Erkalten überlassen werden, wornach man die über dem abgefonderten Niederschlage befindliche Flüssigkeit möglichst ab-, dafür aber eine angemessene Menge — früher bis zum Kochen erhitztes, dann in bedeckten Gefäßen, bis solches nur noch lauwarm, abgekühltes — destillirtes Wasser aufgießt, mittelst einer hölzernen Spatel mit jenem in gegenseitige Berührung bringt, wieder das Gefäß bedeckt, absetzen läßt, und so noch einige Male verfährt, dann den Präcipitat auf einem Filtrum von weißem Papier sammelt, noch vollends ausfüßt, endlich das Filtrum in mehrfaches Papier eingeschlagen, die demselben anhängende Feuchtigkeit entfernt, an einem mäßig warmen schattigen Orte trocknet, darauf zu feinem Pulver zerrieben und in wohl vermachten Gefäßen dem Lichte entzogen, aufbewahrt.

Erklärung. Da als gewiß anzunehmen, daß der Kermes kein hydrothionsaures Antimonoryd, wie die angenommene Nomenklatur der österreichischen Pharmacopöe ausdrückt, ist, so läßt sich die Bildung desselben den neuern Erfahrungen zu Folge nachfolgender Weise angeben. Schwefelantimon in die kochende kohlen saure Natronauflösung eingetragen, veranlaßt eine partielle Wasserzersehung, dessen Oxygen an einen Theil Antimon, das Hydrogen aber an den, mit jenem verbunden gewesenen Antheil Schwefel übergeht, wodurch also Antimonoryd und Hydrothionsäure gebildet wird, welche beide sich mit dem äquivalenten Verhältnisse Natron vereinigen, wodurch wieder Antimonoryd = Natron, dann hydrothionsaures Natron — oder nach der neuern Erklärungsart vermöge theilweiser gegenseitiger Zersehung des Natrons und Schwefelantimons: Antimonoryd und Natriumsulfurid — entstehen, welches letzteres die Eigenschaft besitzt, einen verhältnißmäßigen Antheil des noch vorhandenen Antimonsulfurids aufzulösen; die Kohlen säure, welche hierdurch frei geworden, geht an das übrige in der Auflösung noch vorhandene einfach kohlen saures Natron über, und bildet anderthalbfach kohlen saures Natron, das aber, wenn die Lauge durch fortgesetzte Erhitzung concentrirter wird, zum Theil unter Entwicklung

von Kohlensäure zersezt wird. In der kochenden Lauge ist daher außer dem leztbezeichneten Natronsalze hydrothionsaures Natron (Natriumsulfurid) und in diesem Antimon-sulfurid dann Antimonoxyd = Natron aufgelöst; läßt man solche erkalten, so scheidet sich der größte Theil des Antimonsulfurids (im Hydratzustande), außerdem, je nach den späterhin bezeichneten Umständen, auch mehr oder weniger Antimonoxyd allein oder mit Natron verbunden (ja selbst etwas Schwefelantimonnatrium, das jedoch durch Waschen mit warmen Wasser größtentheils entfernt wird) aus; in der erkalteten Lauge findet sich daher nebst kohlensaurem auch hydrothionsaures Natron und eine verhältnißmäßig geringe Menge Schwefelantimon und Antimonoxydnatron aufgelöst, daher solche mit Essigsäure neutralisirt, einen hochrothen Niederschlag von Antimonsulfurid-Hydrat gibt, ohne daß in der Regel — wenn das Zusezen der Säure nur nach und nach geschieht — Schwefelwasserstoff entweicht, weil solches gerade hinreicht, das vorhandene Antimonoxyd in Sulfurid zu verwandeln, in welchem Falle die Flüssigkeit sich anfangs roth färbt, und erst später einen reichlicheren Niederschlag gibt; nur wenn das besagte Oxyd sich wenigstens größtentheils früher abgeschieden hat, muß natürlicher Weise bei dieser Zersezung verhältnißmäßig Hydrothiongas entweichen.

Die Beschaffenheit des Niederschlages ist abhängig von der Dauer des Kochens, der stattgefundenen Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Fluidum, dann der kürzern oder längern Einwirkung desselben auf den abgeschiedenen Präcipitat. — Kocht man das Schwefelantimon mit der kohlensauren Natronlauge nur kurze Zeit, so bekommt man nicht allein weniger Produkt, sondern solches hat eine misfärbig dunkelbraune Farbe und erweist sich vorzüglich reich an obgedachter Schwefelantimonnatriumverbindung, von welcher es durch Auswaschen nicht ganz befreit werden kann, während in der abfiltrirten Flüssigkeit keine oder wenig von der Antimonverbindung enthalten ist, weshalb manche Pharmacopöen auch eine längere Kochdauer, nämlich 1 bis 2 Stunden vorschreiben, um die Einwirkung der lezteren auf ersteres zu begünstigen, und somit auch mehr Kermes zu erhalten; allein dann ist solcher um so mehr antimonoxydhältig, weil sich solches dann in einer Quantität gebildet hat,

die in der Lauge sich nicht gänzlich aufgelöst erhalten kann, was auch der Fall, wenn man das vom Kermes abgegoßene Fluidum mit dem auf dem Filtrum gebliebenen oder einer neuen Menge Schwefelantimon kocht, wo, wenn solches mehrere Male vorgenommen wird, der gebildete Niederschlag immer heller und dem Crocus mehr ähnlich wird, aus welcher Ursache es vorzuziehen, die Natronflüssigkeit nach dem Concentriren mit verdünnter Essigsäure zu neutralisiren und auf concentrirte Essigsäure oder auf phosphorsauren Natron *rc.* zu benützen, nachdem man den noch aufgelöst gebliebenen Antimongehalt durch Schwefelwasserstoff abgeschieden hat.

Die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Lauge während der Ablagerung des Präparates geht zuerst dahin, die Hydrothionsäure allmählig zu zersetzen, wodurch Wasser, dann auch Ammoniak*) gebildet und Schwefel frei, der anfangs von der übrigen Flüssigkeit aufgenommen, später aber zum Theil in unterschwefelige Säure umgewandelt, zum Theil abgeschieden, weil die zuerst entstehende höhere Schwefelungsstufe des Antimons (S. 350) dann selbst entmischt und letzteres oxydirt wird, daher sich weiterhin aus der Lauge, woraus sich der Kermes abgelagert hat, auch Antimonoryd = (oder antimonsaures) Natron absondert, jedoch weniger, wenn die Flüssigkeit bedeutend verdünnt worden, da sich solches darinnen aufgelöst erhalten kann.

Auch auf den frisch gefällten, d. h. noch feuchten Kermes, hat die atmosphärische Luft Wirkung, die vorzüglich auf Bildung von Antimonoryd hingeht, aus welcher Ursache das Ausfäulen desselben immer mit gekochtem, daher von der absorbirten Luft befreitem und wieder abgekühltem Wasser zu geschehen hat. — Gießt man die über dem abgeschiedenen Kermes befindliche Flüssigkeit noch warm, oder besser, filtrirt sie ab, und läßt sie dann erkalten, so findet man, daß der sich noch bildende Niederschlag heller von Farbe ist und mit verdünnter Weinsäure digerirt, an solche bedeutend Antimonoryd abgibt, jedoch ist die Quantität

*) Die Bildung des Ammoniaks unter Einfluß der Luft wird dann bemerkbar, wenn man die kohlensaure Natronsolution wiederholt mit Spießglanz kocht, und das Fluidum immer in unbedeckten Gefäßen erkalten läßt, wo sich solches sowohl durch den Geruch als auch durch Probepapiere zu erkennen gibt.

um so geringer, wenn jene sehr verdünnt worden, oder wenn das Ausfüßen mit vielem heißen Wasser geschah.

Aus dem Gefagten ist sonach zu entnehmen, daß verschiedene Beziehungen bei Darstellung des Kermes in Betracht kommen, und daß dieser nach solchen ein abweichend äußeres Ansehen und chemische Zusammensetzung haben kann, welche Erfahrung wohl die meisten Pharmaceuten gemacht haben, ohne daß sie die Ursache immer anzugeben wußten, weshalb auch dieses Präparat der Gegenstand vielseitiger Untersuchung der ausgezeichnetsten Chemiker war (man vergleiche: Liebig, in den Annalen der Pharm. 7. Bd. S. 1 u. s. w.; Du Menil, Archiv der Pharm. 6. Bd. S. 281; Audouard, Journ. de Pharm. 1836, Nov., S. 418 und Dec. S. 450; Kohl, Archiv der Pharm., 17. Bd. S. 257; Rose, Journal für praktische Chemie, 17. Bd., S. 411; John, Archiv der Pharm., 22. Bd., S. 40; Cluël in Trommsdorffs Journal der Pharm., 17. Band, S. 303; Buchner, Repert. der Pharm., 15. Bd., S. 192; Biermann, der Mineralkermes, Prag, 1829, u. a. m.).

Obgleich nun auf verschiedene Weise ein als Kermes geltendes Produkt, insbesondere ein reines Schwefelantimonhydrat durch Zersetzung einer sehr verdünnten Brechweinsteinsolution oder einer möglichst diluirten Spießglanzbutter durch überschüssig eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas dargestellt, so wie auch der oxydhältige Kermes vom Oxyd befreit werden kann, so wird daselbe doch unbezweifelt in der medicinischen Wirkung von dem, nach der erläuterten officinellen Vorschrift erhaltenen, unter den angegebenen Bedingungen immer einen gewissen Oxydgehalt besitzenden Präparate abweichen, woraus unwiderleglich folgt, daß es unerlaubt ist, daselbe nach einer andern Methode zu bereiten, da nothwendiger Weise auch dessen Mischungsverhältniß differiren muß, was insbesondere von jenem Produkte gilt, das durch Schmelzen des Schwefelantimons mit Alkalien, Auflösen der erhaltenen Spießglanzleber in heißem Wasser u. s. w. dargestellt wird; denn wenn auch ein dergleichen Verfahren nach mehreren Pharmacopöen vorgeschrieben, so kommt hierbei immer in Betracht, daß die Aerzte der betreffenden Länder mit der Wirkung desselben schon vertraut sind, obgleich andererseits die Thatsache besteht, welcher zufolge dieses in früherer Zeit sehr

in Ansehen gestandene und in vielen Fällen mit ausgezeichnetem Erfolg in Anwendung gebrachte Arzneimittel seinen Kredit eben durch die, gegen die früherhin gebräuchliche Methode abweichende Bereitungsart eingebüßt hat, so daß hiervon nur wenig mehr Gebrauch gemacht wird und gleichsam mit Unrecht im Verrufe steht; jedenfalls wären vergleichende Versuche wünschenswerth, welcher nach den verschiedenen Verfahungsarten dargestellte Kermes, nämlich völlig oxydfrei, oder solches in einem bestimmten Verhältnisse enthaltend, den Vorzug verdiene, um so auch die Ansicht mancher Chemiker ins Reine zu bringen, nach welcher das Antimonoryd einen wesentlichen Bestandtheil des Kermes ausmacht, während andere von der Ueberzeugung ausgehen, derselbe dürfe solches nicht, oder nur in sehr geringer Menge enthalten, falls er ohne Beanständigung zum medicinischen Gebrauche geeignet sein soll, wornach ein Verfahren auszumitteln wäre, um ein stets gleichförmig zusammengesetztes Präparat zu erhalten.

Die preussische Pharmacopöe gibt nachstehende Vorschrift zur Darstellung des in Rede stehenden Präparates:

käufliches, fein gepulvertes Antimon 8 Unzen,
gereinigter Schwefel 4 Unzen,
trockenes gereinigtes kohlen-saures Natron 6 Unzen,
werden in einem bedeckten Tiegel bei mäßigem Feuergrade geschmolzen, die fließende Masse ausgegossen, gepulvert, in 10 Pfund gemeinem heißen Wasser aufgelöst, unter fleißigem Umrühren eine Viertelstunde hindurch gekocht, die heiß filtrirte Flüssigkeit dem Erfalten überlassen, das vom entstandenen Niederschlage abgessene Fluidum mit dem auf dem Filtrum gebliebenen Rückstande und Zusatz von so viel Wasser, daß das Gewicht der Flüssigkeit 8 Pfund betrage, wie früher gekocht, und so weiter viermal wiederholt; sämmtliche Niederschläge mit lauem destillirten Wasser ausgesüßt, zwischen Löschpapier getrocknet und bei einer 20° R. nicht übersteigenden Wärme getrocknet.

Die bairische Pharmacopöe läßt
sublimirten Schwefel 1 Theil,
Spießglanz 4 Theile,
kohlen-saures Kali 6 Theile schmelzen, die erhaltene Spießglanzleber mit 36 Theilen Wasser, bis die Hälfte

davon verdampft ist, kochen, die Flüssigkeit noch heiß in ein Gefäß filtriren, worin sich 200 Theile bis zum Kochen erhitztes und noch heißes Wasser befindet, den Rückstand auf dem Filtrum mit 2 Theilen Wasser ausfüßen, die Lauge 48 Stunden lang an einem kühlen Orte unter öfterem Umrühren stehen lassen, dann die über dem gebildeten Kermes befindliche Flüssigkeit abgießen, jenen wie gewöhnlich auslaugen &c.

Die sächsische Pharmacopöe läßt 50 Drachmen des, wie S. 353 angegeben, bereiteten Spießglanzschwefelnatriums in 64 Unzen kochendem destillirten Wasser auflösen und mit Zusatz von 2 Unzen höchst fein gepulverten Spießglanz in einer eisernen blanken Pfanne zwei Stunden hindurch unter Ersatz des verdampften Wassers kochen, die filtrirte Flüssigkeit mit dem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnen, und so lange verdünnte Salzsäure sehr vorsichtig zusetzen, bis ein merkliches Aufschäumen Statt findet, den Niederschlag gehörig auswaschen und trocknen.

Die Hamburger Pharmacopöe läßt

Kohlensaures Natron 2 Pfund und 9 Unzen in kochendem Wasser 30 Pfund auflösen, dann nach Zusatz von Schwefelantimon $1\frac{1}{2}$ Unze, eine Stunde unter öfterem Umrühren u. s. w., wie S. 357 angegeben, kochen, welche Vorschrift daher mit jener der Pharm. aust. bis auf die Kochzeit, so auch die der Pharm. gallic. u. m. a. nahe übereinkommt, nur daß manche derselben statt Soda kohlensaures Kali und in mehr oder weniger abweichender Quantität nehmen lassen, was, wie sich aus dem früher Erläuterten ergibt, nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit des Präparates ist. — Da sich der Herausgeber vorbehält, über die verschiedenen Bereitungsarten des Kermes anderer Orts ein Näheres anzugeben, so wird hier nur bemerkt, daß weder nach der preussischen und bairischen Pharmacopöe ein stets gleichförmig beschaffenes Präparat, wie bereits angedeutet, wegen den beim Schmelzen der Ingredienzien nicht stets gleichbleibenden Bedingungen erhalten wird; die sächsische Pharmacopöe liefert ein völlig oxydfreies Produkt, nur kann der Schwefelgehalt bald kleiner bald größer, daher solches mehr oder weniger dem vorbeschriebenen Präparate sich mehr nähernd ausfallen, nachdem die Quantität der zuzusetzenden Säure unbestimmt gelassen, und es von der Manipulation abhängt, daß die

Entweichung des frei werdenden Schwefelwasserstoffgases anfängt heftiger zu werden.

Gegen die von Glauber herrührende Bereitungsart des Kermes auf nassem Wege läßt sich hauptsächlich die geringe Ausbeute anführen; denn man bekommt von der Eingangs angegebenen Menge Ingredienzien, je nach dem mehr oder minder sorgfältigen Verfahren 4 bis 5 Drachmen Produkt; aber die Quantität allein kann kein Motiv seyn, die Bereitungsart zu ändern, da natürlich der Taxpreis darnach gestellt werden muß, wornach nur jene Abänderungen des Verfahrens statthaft erscheinen, die ein mehr gleichförmiges und entsprechendes Präparat zur Folge haben, in welcher Beziehung auch die von dem gebildeten Kermes abgeforderte Lauge zur weitem gleichen Benützung aus der S. 360 angegebenen Ursache nicht anzurathen ist.

Es bleibt noch anzuführen übrig, welche chemische Zusammensetzung der Kermes habe; im Allgemeinen wird derselbe als ein dem Aggregatzustande nach verändertes Antimonulfurid angesehen, da jedoch die aus wässerigen Auflösungen sich abscheidenden Niederschläge, wenn sie keiner höhern Temperatur ausgesetzt worden, in der Regel wasserhältig sind, so läßt sich auch annehmen, der Kermes ist, wie schon früher erwähnt, Schwefelantimonhydrat, denn außer dem größern voluminösen Zustande unterscheidet sich derselbe hauptsächlich dadurch, daß Salzsäure schon ohne Hilfe der Wärme darauf Wirkung habe, eben so Ammoniakflüssigkeit und verdünnte Kalilauge, welche letztere den oxydfreien Kermes beim Schütteln vollkommen auflöst; ist solcher aber oxydhältig, so bemerkt man, daß anfangs ein weißes Pulver sich absondert, das aber später gelb wird, und sich nun als Crocus erweist; aus der Kalilöslichkeit scheidet Essigsäure einen hochrothen Kermes unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ab, welcher sich auch, obgleich sehr langsam, von ausnehmender Schönheit abscheidet, wenn man die ammoniakalische Solution des gewöhnlichen Kermes in offenen Gefäßen der atmosphärischen Luft aussetzt, wo selbe anfangs getrübt, dann ein glänzend hochrothes Pulver gefällt wird. — Wird der Kermes in einer Glasröhre erhitzt, so verliert er je nach dem Grade der Trockenheit 12 bis 15 pCt. Wasser, und dessen Farbe wird im Verhältniß des Wasserverlustes immer mehr dunkel, so daß zu-

läßt eine glänzend grauschwarze Masse — Antimonsulfurid — zurückbleibt; war solcher oxydhältig, so ist die Farbe derselben, besonders an der äußern Fläche, mehr braun; endlich nimmt solcher mit verdünnter Weinsäure digerirt eine mehr hochrothe Farbe unter Abgabe des Antimonoxydes an.

Aus den mehrfach angestellten Versuchen läßt sich als Resultat angeben, der Kermes bestehe von entsprechender Beschaffenheit, mit allen früher angegebenen Vorsichten bereitet, im Mittelverhältnisse aus: 75 Schwefelantimon,

13 Wasser,

12 Antimonoxyd, welches letzteres jedoch bis 27 pCt. vorhanden seyn kann.

Der Kermes bildet ein braunrothes, zartes, leichtes, sammtartig glänzendes Pulver, das geruchlos ist, aber auf die Geschmacksorgane im geringen Grade wirkt, an trockener Luft unverändert bleibt, an feuchter Atmosphäre aber, besonders unter gleichzeitiger Wirkung des Lichtes, erleidet er eine Veränderung, die sich durch allmälige Abnahme der schönen Farbe zu erkennen gibt; kaltes Wasser verhält sich gegen solchen indifferent, doch mit seibem gekocht, erleidet er gleichfalls eine Entmischung; eben so haben die stark verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Wirkung, wohl aber mit Hilfe der Wärme, wo sie zuerst das Antimonoxyd aufnehmen, dann weiter entmischend eingreifen, besonders löset Salzsäure das Antimon unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (S. 337) gänzlich auf; für sich in einer Glasröhre erhitzt, bemerkt man, wie gesagt, Entwicklung von Wasserdämpfen, wornach eine grauschwarze Masse zurückbleibt, die eine starke Hitze erfordert, um verflüchtigt zu werden. Schwefelwasserstoffalkalien lösen ihn auf, durch die firen Alkalien aber wird er partiell zerlegt, indem Spießglanzsafran im Rückstande bleibt.

Bei Beurtheilung der gehörigen Beschaffenheit des Kermes muß auf dessen schöne feurig braunrothe Farbe, zarte Beschaffenheit, feines Anfühlen, dann darauf Rücksicht genommen werden, daß keine glänzende Punkte von beigemengtem Schwefelantimon wahrzunehmen seyen, weiters geruchlos seyn, dem Wasser keine salzigen Theile abgeben; mit Salzsäure erhitzt kein unlöslicher Rückstand bleiben, nämlich an eine verdünnte Auf-

Lösung der Weinsäure keine unverhältnißmäßig große Quantität Antimonoxyd abgeben. Ein dunkler, matt-brauner, unansehnlicher, grobpulveriger und die oben angegebenen Kriterien der Reinheit nicht aushaltender Kermes ist verwerflich.

Die Anwendung geschieht wie beim vorbeschriebenen Präparate meist innerlich, mit andern Zusätzen in Pulver- und anderer Form.

g) Stibium sulfuratum nigrum praeparatum.

Antimonium crudum laevigatum s. alcoholisatum, präparirtes, geschlemmtes oder geglättetes Schwefelantimon oder Spießglanz.

Das Antimonsulfurid, auch Spießglanz oder Schwefelantimon, Stibium sulfuratum nigrum, Sulfurum antimonii, Antimonium crudum bildet, wie in der ersten Abtheilung des Commentars S. 122 erörtert, eine pharmaceutische Waare, welche aus dem natürlich vorkommenden Grauspießglanzerze abgeschieden und in Handel gesetzt wird; vor der unmittelbaren medicinischen, so wie pharmaceutischen Anwendung, muß jedoch solche sowohl auf ihre bezügliche Reinheit, wie obgedachten Ortes S. 24 umständlich angegeben, geprüft, dann auf nachstehende Weise präparirt werden:

Schwefelantimon eine beliebige Menge werde gepulvert, durch Leinwand gebeutelt, dann mit Wasser zu einem Brei angerührt, den man dann beträchtlich verdünnt, die Flüssigkeit, welche das ganz feine Pulver schwebend erhält, abgossen, der Rückstand noch weiters auf gleiche Weise behandelt, bis alle feinen Theile abgefondert worden, die man, nachdem sie sich durch Sedimentiren abgelagert haben, und das darüber stehende Wasser abgossen worden, auf ein Filtrum sammelt, dann nach dem vollständigen Trocknen durchgesteht, aufbewahrt.

Mehrere Pharmacopöen lassen das käufliche Spießglanz nur zur Darstellung des regulinischen Antimons (S. 325) verwenden, und schreiben vor, die Schwefelverbindung durch unmittelbare Vereinigung der Bestandtheile darzustellen, was nach der preussischen und Hamburger Pharmacopöe nachstehender Weise, um nämlich:

Stibium sulfuratum artefactum s. purum,

Reines Schwefelantimon oder künstliches Antimon-sulfurid zu erhalten, vorzunehmen ist. Zu feinstem Pulver zerriebenes metallisches Antimon 21 Unzen,

gereinigter Schwefel 9 Unzen, werden auf das innigste gemengt, in einen irdenen Ziegel gebracht, mit einer etwa 2 Finger hohen Schichte verknistertem Kochsalz bedeckt, der Ziegel mit einem genau passenden Deckel versehen, einer bis zum Glühen des Ziegels verstärkten Hitze durch eine halbe Stunde ausgesetzt, dann solcher aus dem Feuer gehoben, dem Erkalten überlassen, und nach dem Zerschlagen desselben die obere salzige Schichte abgenommen, das gebildete Antimon-sulfurid aber von den etwa anhängenden ungeschmolzenen und metallischen Theilen befreit, endlich zu feinstem Pulver zerrieben in wohl vermachten Gefäßen aufbewahrt.

Der Erfolg bei oben angegebener Operation ist leicht zu entnehmen, da man die Absicht hat, Antimon-sulfurid aus seinen Bestandtheilen darzustellen, deren Vereinigung durch die höhere Temperatur veranlaßt wird, wobei die Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgeschlossen werden muß, um die Verbrennung des Schwefels und die Bildung des Antimonoxydes zu verhindern, was durch die Bedeckung mit einer Lage Kochsalz erzwengt wird, daher dieses wieder zu entfernen ist; um ein reines Produkt zu erhalten, muß natürlich reines Antimon und Schwefel genommen werden.

Dasselbe bildet eine grauschwarze, glänzend strahlige, spröde, daher leicht zerreibliche, geruchlose, in Wasser unlösliche Masse, die leicht schmilzt, aber viel stärkere Hitze benöthiget, um verflüchtigt zu werden; mit dem sechsfachen Gewichte concentrirter Salzsäure in einem Glascolben erhitzt, muß vollkommene Auflösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas erfolgen, die Solution muß ungefärbt seyn; mit Wasser verdünnt ein rein weißer, nicht aber gelblicher Niederschlag erfolgen, und solche dann mit Ammoniak neutralisirt, darf selbe nicht blau werden; blausaures Eisenkali und salpetersaure Silberauflösung keinen gefärbten Niederschlag bewirken, welcher letztere insbesondere vorhandenen Arsenik anzeigen würde; scheidet sich aus der salzsauren Auflösung nach dem Erkalten, vorzüglich nach

Zusatz von Weingeist ein krystallinischer, durch Schwefelwasserstoff schwarz werdender Niederschlag ab, so rührt dieser von vorhanden gewesenem Blei her.

Die Anwendung des Antimonsulfurids findet theils in dem feinzertheilten Zustande mit andern Zusätzen unmittelbar, theils zur Darstellung anderer Präparate Statt.

h) Stibium hydrargyro-sulfuratum.

Hydrargyrum stibiato-sulfuratum, Sulfuretum hydrargyri stibiatum, Hydrargyrum sulfuratum et stibii, Aethiops antimonialis, Schwefelantimon-Quecksilber, Spießglanzmohr.

Dieses Präparat wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe erhalten, wenn man

gepulvertes Schwefelantimon 2 Unzen,

gereinigten Schwefel,

reines Quecksilber von jedem 1 Unze in einem Glasmörser so lange zusammenreibt, bis alle Quecksilberkugeln verschwunden sind.

Zu bemerken ist: Da das Quecksilber mit dem Antimonsulfurid keine Verbindung, wohl aber mit dem Schwefel eingeht, und das Präparat sich als ein Gemenge von Quecksilbermohr und Schwefelantimon darstellt, so erscheint es zweckgemäß, zuerst jenen durch anhaltendes Zusammenreiben der beiden Ingredienzien auf die S. 268 beschriebene Weise zu bereiten, dann erst das feinpräparirte Antimonsulfurid zuzusetzen, und mit dem Zusammenreiben noch so lange fortzusetzen, bis keine glänzende Punkte mehr zu bemerken sind, wornach das Pulver aufbewahrt wird.

Die Pharm. boruss., sax., bavar., hamburg., hass. u. m. a. geben dasselbe Verhältniß der Ingredienzien an, wogegen die Pharm. dan., russic., lipps. u. m. a. gleiche Theile Schwefelantimon und Quecksilber bis zum Verschwinden des letztern verreiben lassen, auf welche Weise aber fast nur ein Gemenge der beiden Ingredienzien erhalten wird, das demnach wesentlich, sohin auch in der Wirkung vom oben angegebenen Präparate verschieden seyn muß.

Es bildet ein sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, das keine glänzende, so wie zwischen den Fingern keine rauhen Theile wahrnehmen lassen, und erhitzt Zinnober und Antimon-sulfurid liefern muß.

Die Anwendung ist gleichfalls innerlich, gleichwie bei den vorhergehenden Präparaten.

i) Stibium sulfurato-calcaratum.

Sulfuretum calcariae et stibii, Calcaria sulfurato-stibiata, Calx antimonii Hoffmanni, Sulfuretum calcis stibiatum, Calx antimonii cum sulfure, Hepar antimonii calcareum, Hoffmann's Spießglanzkalkleber, kalkhaltige Spießglanzleber, Antimon-schwefelcalcium.

Dieses nach mehreren Pharmacopöen officinelle Präparat wird nach Vorschrift der Pharm. horuss. nachstehender Weise dargestellt:

Präparirte Austerschalen 2 Unzen,
fein pulveriges Antimon 2 Drachmen,
gereinigter Schwefel $\frac{1}{2}$ Unze, werden genau vermengt, dann in einen Ziegel gebracht, mit einer Schichte Austerschalenspulver bedeckt und so lange einer Glühitze ausgesetzt, bis eine herausgenommene Probe eine bräunliche Farbe zeigt; nach dem Erkalten wird die obere Kalkschicht entfernt, die übrige Masse aber nach dem Zerreiben in kleinen wohl verschloßnen Gläschen, die 1 Drachme Inhalt fassen, aufbewahrt.

Die bayerische Pharmacopöe läßt

Schwefelantimon,

Schwefel aa 1 Theil,

Kalkhydrat 4 Theile, genau vermengt, in einem Ziegel mit aufgekittetem Deckel eine Viertelstunde lang glühen, und nach dem Erkalten das Produkt, wie oben angegeben, aufbewahren, von welchen beiden Vorschriften mehrere, dieses Präparat als officinellen Artikel aufführende Pharmacopöen nebst einigen Abweichungen im quantitativen Verhältnisse noch darin abweichen, daß sie Kalkpulver (4 Theile), Antimon-sulfurid und Schwefel (aa 1 Theil) nehmen, oder solches auf nassem Wege bereiten lassen, wozu, um nämlich:

Präparatenfunde.

Calcaria sulfurata stibiata via humida

zu erhalten, nach der Pharm. hamburg. u. m. a. Goldschwefel 1 Theil, Kalk (zuvor in ein Hydrat verwandelt) 3 Theile, Wasser 12 bis 24 Theile, bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit verdunstet, und die zurückbleibende Masse zu Pulver zerrieben, wie angegeben aufbewahrt wird; wobei unter partieller Wasser- (oder Kalk-) Zersetzung analoger Weise, wie S. 350 angegeben, unterschwefelige Säure gebildet wird, die an einen äquivalenten Antheil Kalk tritt, während andererseits hydrothionsaurer Kalk (Calciumsulfid) hervorgeht, der sich mit dem übrigen Antheil Schwefelantimon vereinigt, und falls alles zur Trockenheit gebracht, ein Gemenge von unterschwefeligsaurem Kalk, dann der Doppelverbindung von Antimoncalciumsulfurid (Calciumsulfantimoniat) und überschüssigen Kalk, dann freiem Calciumsulfurid (da die Menge des angewendeten Kaltes unverhältnißmäßig groß und gleiche Theile der beiden Zuthaten am zweckmäßigsten anzuwenden wären) erhalten wird, das vermöge stattgefundenener weiterer Reaction durch höhere Temperatur unterstützt auch antimonsauren Kalk enthalten kann. — Dieselben Hauptbestandtheile, jedoch in veränderlicher Menge bilden sich auch beim Glühen der oben angegebenen Ingredienzien, nachdem durch die Hitze zuvor die Kohlensäure und das Wasser der Austerschalen so wie des angewendeten Kalkhydrates ausgetrieben und ein Antheil Kalk durch den vorhandenen Schwefel, reducirt und diesem zufolge Schwefelsäure und durch weitere Vereinigung derselben schwefelsaurer Kalk erzeugt worden, wornach dann Calcium und Schwefel sich vereinigen, welches entstandene Calciumsulfurid mit dem Schwefelantimon zu einem Sulfantimoniate zusammentritt, und nebst oben gedachtem Salze, freien Kalk ic. das in Rede stehende Präparat darstellt; das quantitative Verhältniß des Hauptbestandtheils, so wie die Beschaffenheit der Nebenprodukte ist jedoch von dem Grade und der Dauer der angewendeten Hitze abhängig, demnach solche weder zu schwach noch zu stark und lange anhaltend seyn darf, da im erstern Falle die gegenseitige Einwirkung nicht entsprechend erfolgen kann, im andern aber die Reaction derart Statt findet, daß der überschüssig vorhandene Kalk auf die besagte Doppelverbindung weiter zersetzend einwirkt, demnach — und da die Herausnahme einer

Probe, um sie zu untersuchen, immer ein Vermengen der untern Schichte mit der Decke zu Folge hat, auch sonst das Verfahren umständlich ist — die Bereitung desselben auf nassem Wege insbesondere durch Auflösen des Goldschwefels in eine Kalkschwefelebersolution mit Hilfe der Wärme und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockenheit vorzuziehen, und vorzugsweise auf legitem Wege ein von außerordentlichen Bestandtheilen freies und gleichförmig beschaffenes Präparat erhalten werden könnte.

Daselbe bildet eine gelbliche, zum Theil bräunliche Masse, die trocken geruchlos ist, angefeuchtet hepatisch riecht und ekelhaft schwefelig-metallisch schmeckt, an der Luft allmählig entmischt wird; in Wasser um so mehr — mit Rücklassung einer kalkigen Substanz — sich auflöst, je entsprechender das Präparat beschaffen, aus welcher Solution Säuren unter Entwicklung von Hydrothiongas Goldschwefel fällen.

Die Güte des Präparates ergibt sich aus den eben angeführten Eigenschaften, demnach wenn es sowohl durch fehlerhafte Bereitungsart oder durch längeren Einfluß der Luft mehr oder weniger in dessen Mischungsverhältnissen verändert worden, eine wenig gelbgefärbte Auflösung bei bedeutendem Rückstande liefert, aus welcher nur wenig Niederschlag erfolgt.

Daselbe wird selten in Pillenform — die in verstopften Gefäßen verabreicht werden müssen — sonst in der Auflösung innerlich, dann zu Bädern u. dgl. verwendet. Besagte Solution,

Solutio s. Aqua calcariae sulfurato-stibiata,
Decoctum sulfureti calcis Hoffmanni, Aqua calcis antimonii cum sulfure, Spießglanzkalkleberflüssigkeit, Hoffmann's Spießglanzkalkwasser wird nach der Pharm. boruss. erhalten, wenn man Spießglanzkalkleber 2 Drachmen mit 5 Pfund destillirtem Wasser, bis 4 Pfund Flüssigkeit übrig bleiben, kocht, und das filtrirte Fluidum in gut verstopften Flaschen, aber nicht über 3 Tage aufbewahrt.

k) Stibium et Kalium sulfuratum.

Sulfuretum antimonii et potassae, Kali sulfurato-stibiatum, Hepar antimonii, Antimonschwefelkalium, Spießglanzleber.

Bereits S. 341 wurde jener Spießganzleber gedacht, die durch Verpuffen eines Gemenges von gleichen Theilen Antimon-sulfurid und Salpeter — das man theilweise in einen zuvor glühend gemachten irdenen Schmelztiegel mit der Vorsicht unter öfterem Umrühren einträgt, daß nichts von der glühenden Masse an der Spatel, womit das Eintragen geschieht, hängen bleibe, da sonst leicht der in der Reibschale befindliche Antheil sich entzündet; dann nach bedecktem Ziegel den Inhalt bei verstärktem Feuer zum Schmelzen erhitzt — erhält und so auch angegeben, daß solche, der Hauptsache nach, aus Antimon-Schwefelkallium, Antimonorydsulfurid, schwefelsaurem Kali und auch etwas Antimonoryd-Kali besteht, eine rothbraune, geschmolzen-schlackige Masse bildet, die geruchlos ist, aber einen ekelhaften Geschmack besitzt, an der Luft allmählig entmischt und von Wasser partiell aufgelöst wird, so daß sich das Antimonorydsulfurid nebst etwas Antimonorydkali als unlöslich — den Crocus antimonii S. 342 bildend — abscheidet, während das Antimonkalliumsulfurid, das schwefelsaure Kali und der übrige Antheil des Antimonoryd-Kalis aufgelöst wird, aus welcher Solution, falls heißes Wasser angewendet worden, nach dem Erkalten ein Antheil des Antimonsulfurids herausfällt, welcher sonst auch Goldschwefel der ersten Fällung (Sulfur antimonii aurati primae praecipitationis) genannt, wornach durch Zusatz von einer Säure, welche nach und nach das Kaliumsulfurid (oder hydrothionsaure Kali) zersetzt und so verhältnismäßig immer mehr Schwefel nebst Antimonsulfid abscheidet, auch einen fortschreitend rothgelben Niederschlag erhalten, der demnach auch als Goldschwefel der zweiten und dritten Fällung (Sulfur antimonii aurati secundae et tertiae praecipitationis) unterschieden wurde.

Eine andere Art Spießganzleber wird gewonnen, wenn man 1 Theil gepulverten Spießganz und 2 Theile kohlen-saures Kali genau vermengt, dann in einem bedeckten Ziegel so lange erhitzt, bis alles gleichförmig dünnflüssig geworden, dann den Inhalt auf eine erwärmte, etwas beölte Platte oder in einen reinen eisernen, gleichfalls schwach mit Fett bestrichenen Löffel ausgießt und die fest gewordene Masse noch vor dem Erkalten — zuvor von dem gewöhnlich vorhandenen metallisch abgetrennten Antimon abgetrennt — in wohl zu verschließende Glasgefäße aufbewahrt.

Die Bildung dieser Spießglanzleber findet derart Statt, daß nach Ausscheidung der Kohlensäure das Kali und das Antimon-sulfurid gegenseitig Bestandtheile abgeben, in dessen Folge Antimonoxyd und Kaliumsulfurid entstehen, welches letzteres vorzugsweise das übrige Schwefelantimon aufnimmt, um damit ein Sulfantimoniat (S. 353) zu bilden; damit aber dieses (mit dem größten Schwefelgehalt) entstehe, wird ein Theil Antimon regulinisch abgeschieden, das daher zu einer Kugel zusammengesmolzen unter der Salzmasse sich vorfindet; gleichzeitig tritt aber auch Kali, so wie etwas Spießglanz an das Antimonoxyd, wornach die so erhaltene Spießglanzleber auch aus Antimonkaliumsulfurid, Antimonoxydkali und Antimonoxydsulfurid nebst freiem Kali besteht, aber kein schwefelsaures Kali enthält, wodurch, so wie durch das abweichende Verhältniß jener Verbindungen sie sich von dem früher beschriebenen Präparate, nicht minder durch abweichende Eigenschaften unterscheidet, nämlich sie bildet eine leberbraune, fast strahlig-krySTALLINISCHE Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sohin zerfließlich ist, an das Wasser mehr lösliche Bestandtheile abgibt, demnach beziehungsweise weniger Spießglanzsafran liefert, endlich aus der heißen Colution viel mehr Kermes abscheidet, worauf sich auch die Darstellungsweise des letzteren nach mehreren Vorschriften gründet, welche auch ergiebiger wäre, wenn nicht andere, auf die gleichförmige Beschaffenheit desselben Einfluß habende Umstände (S. 363) hierbei in Berücksichtigung kämen, besonders als das Verhältniß der Ingredienzien verschieden, nämlich gleiche Gewichtsmengen, 2 Theile Schwefelantimon auf 1 bis $1\frac{1}{3}$ Theil kohlen-saures Kali (oder Natron) angegeben wird, wo dann jenes gegen die übrigen Stoffe verhältnißmäßig vorwaltet. — Das Nähere über die verschiedenen Spießglanzlebern muß aus Ehrmann's populärer Chemie 2. Bd. S. 237 entnommen werden.

Die Spießglanzleber wird fast nur in der Thierheilkunde arzneilich, außerdem zur Darstellung des Spießglanzsafrans und die zerfließliche Art zur Bereitung einer Spießglanztinktur verwendet.

1) Tartarus stibiatus.

Tartras kalico-stibicus, Tartras lixivae stibiatus, Tartarus emeticus s. antimonialis, Antimonium tartarisatum,

Tartras potassae et antimonii, Spießglanzweinstein, weinsaures Antimonoryd-Kali, weinsteinsaures Kali-Antimonoryd, Brechweinstein.

Die bisher officinelle Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung dieses Präparates lautet:

Spießglanzsafran,

Weinsteinpulver, von jedem 8 Unzen, werde mit kochendem destillirten Wasser 12 Pfund in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße übergossen, durch drei Tage unter öfterem Umrühren mit einer hölzernen Spatel stehen gelassen, dann eine halbe Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und durch wiederholtes Abdampfen und Erkalten zum Krystallisiren gebracht, bis sich nichts mehr absetzt; sämtliche Krystalle in einer hinlänglichen Menge destillirtem Wasser aufgelöst, durch neuerliches Abdampfen der Flüssigkeit und Erkalten wieder hergestellt, endlich durch Verreiben des Salzes ein gleichförmiges Pulver bereitet, das aufzubewahren ist.

Hierbei kommt zu bemerken: Es ist vorzuziehen zur Bereitung des Brechweinsteins ein reineres Antimonoryd als der Spießglanzsafran anzuwenden, und zwar das aus Schwefelantimon, Salpeter und Schwefelsäure S. 339 dargestellte, von welchem aber nur 6 Theile gegen 8 Theile möglichst reinen, vorzüglich kalk- und eisenfreien Weinsteins zu nehmen sind, welche beide Zuthaten zuerst gemengt, dann in einer porzellanenen oder steingutenen Schale zweckgemäß, um die Berührungspunkte zu vermehren, anfangs nur mit soviel heißem destillirten Wasser angerührt werden, daß daraus ein mäßig dünner Brei entsteht, den man unter fleißigem Umrühren an einem warmen Orte die angegebene Zeit hindurch in Digestion stellt, — denn nimmt man gleich anfangs viel Wasser, so verzögert dieses ungemein die Verbindung, indem der ungelöste Weinstein sich ablagert und das Oxyd in der Flüssigkeit herumschwimmt — dann erst die übrige Quantität heißes destillirtes Wasser zusetzt, und das halbstündige Kochen, gleichfalls unter fleißigem Umrühren, um das sich anfänglich am Boden des Gefäßes ablagernde, ein Stoßen verursachende Pulver mit der Flüssigkeit mehr in Berührung zu bringen, vornimmt, und zwar indem man die Schale in ein Sand- oder noch besser in ein Wasserbad stellt, worauf man

nach Erfaß der verdampften Flüssigkeit zum Filtriren der Salzlauge schreitet, welches man durch weißes, früher mit heißem Wasser benetztes, in einem Filtrirtrichter befindliches Papier vornimmt, den Rückstand entweder mehrmals mit kochend heißem Wasser ansaugt, oder noch besser mit einer angemessenen Menge Wasser eine Viertelstunde hindurch kocht, und dann auf dasselbe Filtrum bringt. — Die in einem feinguternen oder gläsernen Gefäße gesammelte Flüssigkeit läßt man bis zum vollständigen Erkalten ruhig stehen, gießt sie von dem gebildeten Bodensatz klar ab, filtrirt den trüben Antheil, dampft sie bei mäßiger Wärme bis zum Krystallisationspunkte gleichfalls in einer Steingut- oder Porzellanschale ab; und überläßt sie nun an einem kühlen Orte der Bildung von Krystallen; nach ungefähr 24 Stunden wird die über dem abgelagerten Salze befindliche Lauge abgegossen, wie früher concentrirt und so weiter behandelt, bis eine unkrystallisirbare Mutterlauge zurückbleibt, die beseitigt wird.

Sämmtliche erhaltene Krystalle werden mit wenig kaltem destillirten Wasser ab gespült, in einer Porzellanschale zerrieben, in eine Glasflasche gebracht, mit dem 15fachen Gewichte destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen, durch anhaltendes Schütteln die Auslösung des Salzes zu bewirken gesucht, welche Solution man neuerdings filtrirt und durch gelindes Abdampfen zur Krystallisation befördert, welche Krystalle auf weißes Fließpapier ausgebreitet, getrocknet, endlich wie vorgeschrieben, zu einem gleichförmigen Pulver zerrieben, in wohlvermachten Gefäßen als heftig wirkendes Mittel aufbewahrt werden.

Erläuterung. Wird Weinstein mit Spießglanzsafran oder einem andern antimonyoxydhältigen Präparate unter Gegenwart des Wasser in Berührung gesetzt, so findet folgender Vorgang Statt: Der Weinstein ist ein Salz, das aus 2 Atomen Weinsäure, 1 Atom Kali und 1 Atom Wasser (= 1 Atom weinsaurem Kali und 1 Atom Weinsäurehydrat) besteht, welches letzteres die Stelle der zweiten Basis vertritt, demnach aus der Verbindung geht, wenn ein Dryd mit jenem zusammengebracht wird, welches neu entstandene Verbindung dann aus 2 Basen und dem Doppelatom Säure mit oder ohne Krystallwasser besteht, und neutral ist, wenn das Atomenverhältniß des hinzugebrach-

ten Drydes jenem des Wassers und des Kalis proportional ist; nun aber nimmt der Weinstein ein Doppelatom Antimonoryd, das 3 Atome Sauerstoff enthält, auf, folglich kann keine stöchiometrisch neutrale, sondern basische Verbindung entstehen, welches basisch weinsaure Antimonoryd dann mit dem weinsauren Kali und 2 Atomen Wasser den Brechweinstein constituirt, der dem Gesagten zu Folge aus

37,91 Weinsäure,	}	in 100 Theilen besteht.
43,47 Antimonoryd,		
13,44 Kali,		
5,18 Wasser		

Diese eben angeführte Zusammensetzung ist jedoch nicht das alleinige Produkt der gegenseitigen Wirkung der zusammengebrachten Ingredienzien, sondern es bildet sich auch eine neutrale Verbindung aus $1\frac{1}{2}$ Atom Weinsäure, 1 Atom Antimonoryd und 1 Atom einfach weinsaurem Kali, die in der unkrystallisirbaren, nur zu einer gummiartigen Substanz austrocknenden Mutterlauge enthalten ist, welche jedoch in die obige basische Verbindung umgewandelt wird, wenn man derselben Weingeist zusetzt, wo ein weißer körnig-pulveriger Niederschlag gefällt wird, der nichts anders als gewöhnlicher, jedoch wasserfreier Brechweinstein ist, während in der alkoholischen Flüssigkeit fast nur Weinsäure enthalten ist, demnach die obgedachte neutrale Verbindung beim Hinzukommen von Weingeist in das gewöhnliche basische Salz und Weinsäure zerfällt, was auch Veranlassung zu der Angabe gab, die gebildete Brechweinsteinflüssigkeit bis zur Bildung einer starken Salzhaut abjudampfen und dann selber unter unausgesetztem Umrühren soviel starken Weingeist zuzumischen, als noch eine Trübung erfolgt, gegen deren unbedingt Befolgung nur der Umstand angeführt werden kann, daß dadurch die meisten fremden, sonst in der gewöhnlich grünlich gefärbten Mutterlauge bleibenden Beimengungen mitgefällt werden, was eine mehr umständliche Reinigung des darzustellenden Salzes erforderlich macht. — Ueber die chemische Constitution des Brechweinsteins vergleiche man *Liebig* in *Annalen der Pharm.* 26. Bd., S. 132 und 157; *Knapp* in eben denselben, 32. Bd., S. 76; *Verzelius*, 31. Bd., S. 28.

Die Quantität des sich bildenden neutralen Doppelsalzes

ist von der Menge, größern oder geringern Reinheit des Antimonoxydes, so wie von der Dauer der Kochzeit abhängig, demnach solche bedeutender ist, wenn man einen fast kermesartigen (S. 341) Spießglanzsafran oder ein anderes minder reines Antimonpräparat nimmt, und solches längere Zeit hindurch einer Temperatur über den Siedepunkt des Wassers aussetzt, in welchem Falle noch eine andere Verbindung sich bilden kann, in welcher ein Antheil Antimonoxyd mit Kali vereinigt enthalten ist. — Wendet man zur Darstellung des Brechweinsteins Spießglanzsafran an, so wird wegen des in solchem einen Bestandtheil ausmachenden Antimonsulfurides und Kaligehaltes auch gleichzeitig Kermes gebildet, welcher die Lauge braunroth färbt, die daher nicht früher abgedampft werden darf, bis sich solcher, so wie der weinsaure Kalk *) zc. vollständig durch längeres Stehen abgelagert hat; da sonst der Spießglanzsafran nicht selten auch eisenhältig ist, so werden hierdurch die Krystalle gelb gefärbt, was die angegebene Reinigung und um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, das Zusammenreiben zu einem feinen Pulver nothwendig macht. — Um das Präparat sonst rein darzustellen, dürfen bei dessen Darstellung durchaus keine metallene Gefäße, Spatel zc. in Anwendung gebracht, nur destillirtes, aber kein kalk- und andere Salze hältiges Quell- oder Brunnenwasser genommen, endlich die Auflösung des Salzes in kaltem destillirten Wasser und wiederholte Krystallisation genau befolgt werden, da, wenn man die Lauge bloß zur Trockenheit abdampft oder sonst abweichend behandelt, alle fremden Stoffe beigemengt bleiben, und ein unsicheres, ja bei einem Arsengehalte selbst gefährliches Mittel erhalten werden würde, weßhalb die unkrySTALLISIRBARE Mutterlauge, wie gesagt, zu entfernen, eine nothwendige Bedingung ist; nur in der Art kann man die Operation zweckgemäß abkürzen, daß man die kalt bereitete und filtrirte Auflösung der Brechweinsteinkrystalle bis zum Erscheinen einer Salzhaut abdampft, dann bis zum völligen Erkalten mit einer beinernen Spatel umrührt, die Flüssigkeit von dem abgesciede-

*) Ist bedeutend weinsaurer Kalk vorhanden, so nimmt nicht selten die Lauge zur Salzhaut abgedampft eine gallertartige Beschaffenheit an, durch Umrühren derselben scheidet sich aber solcher in federartigen Krystallen aus.

nen krystallinischen Pulver abgießt, weiter concentrirt und wie früher behandelt, das so erhaltene Salz auf ein Filtrum sammelt, trocknet und dann zusammenreibt.

Was die übrigen Methoden der Brechweinstein-Darstellung betrifft, so weichen sie theils in der Anwendung des Spießglanzoxydes, im grauen Oxyde (S. 340), im Spießglanzglase (S. 342) oder in basischem Sulfate bestehend, theils im quantitativen Verhältnisse der Zuthaten ab; die Pharm. Londoniensis und Saxonica geben das von Pfaff, Wittstock, Meylink und Andern empfohlene Verfahren an:

gepulvertes Schwefelantimon,
Salpeter, von jedem 6 Theile, werden genau vermengt und in eine zuvor in einer Porzellanschale erhitzte Mischung von concentrirter Schwefelsäure 6 Theilen, destillirtem Wasser 60 Theilen eingetragen, dann unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abgedampft, die rückbleibende Salzmasse werde mit 20 Theilen Wasser bis zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand gut ausgesüßt, dann mit

gereinigtem Weinstein 5 Theilen und der nöthigen Quantität destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man durch 6 Stunden einer Temperatur von $+70^{\circ}$ R. unter fleißigem Umrühren unter Ersatz des verdampften Wassers, so daß die Masse dieselbe Consistenz immer beibehält, ausseßt, darauf mit 60 Theilen heißem destillirten Wasser verdünnt, eine Viertel- bis halbe Stunde lang kochen läßt, das Fluidum filtrirt, dem Krystallisiren überläßt, das erhaltene Salz abwäscht, durch Umkrystallisiren reiniget, u. s. w.

Hierbei kommt zu bemerken, daß aus der gegenseitigen Einwirkung des Spießglanzes, Salpeters und Schwefelsäure sehr basisch schwefelsaures Antimonoxyd (zum Theil mit Schwefel und etwas Spießglanz gemengt) hervorgeht, das mit Weinstein zusammenkommend, zwar eine bedeutende Ausbeute an Brechweinstein liefert, jedoch findet gleichzeitig eine weitere Reaction der ausgeschiedenen Schwefelsäure auf den gleichzeitig vorhandenen weinsäuren Kalk, so wie auf das Kalitartrat Statt, in dessen Folge sich auch mehr der neutralen unkrySTALLISIRbaren Verbindung bilden muß; wenn man daher die erwärmte, stark sauer

reagirende Mutterlauge mit kohlenfaurem Kali genau neutralisirt, dann bis zum Erkalten umrührt, — oder, was vorzuziehen, mit einer Quantität Antimonoxyd digerirt — so scheidet sich noch eine Quantität Brechweinstein aus der früher angeführten Ursache ab, und die Flüssigkeit enthält nun nebst einem Antheil Antimonverbindung schwefelsaures Kali, Kalk und die sonstigen Beimengungen, weshalb auch durch Krystallisation ein sehr unreines Produkt erhalten werden würde. — Die französische Pharmacopöe weicht von obiger Vorschrift hauptsächlich darin ab, daß sie das basische Antimonsulfat durch Erhitzen von 2 Theilen Metall mit 8 Theilen Schwefelsäure, dann Behandeln des zurückbleibenden Salzes mit Wasser darstellen läßt. — Daß sich auch Algarothpulver, besonders wenn solches durch wiederholtes Ausfäßen sehr basisch geworden, mit Vortheil zur Darstellung des Brechweinsteins benützen läßt, ist mit Berücksichtigung des Vorbesagten leicht zu entnehmen.

Der Brechweinstein bildet ungefärbte oktaedrische oder pyramidalische Krystalle, die glasglänzend und durchsichtig sind; an der Luft werden sie matt, undurchsichtig und nehmen gleichsam ein porzellanartiges Ansehen an, zerrieben geben sie ein glanzloses weißes Pulver; der Geschmack dieses Salzes ist Anfangs salzig-süßlich, später ekelhaft metallisch und wirkt brechen-erregend, braucht 15 Theile kaltes und 2 Theile kochendes Wasser zur Auflösung; in der Hitze erleidet solches eine Zersetzung und hinterläßt in bedeckten Gefäßen, der Weißglühhitze ausgesetzt, eine Begirung von Antimon und Kalium, die mit Wasser zusammengebracht reines Wasserstoffgas entwickelt, falls das Salz arsenikfrei war, sonst aber knoblauchartig riecht. Mit Säuren, Alkalien, Salzen, Gerbe- und andern organischen Stoffen, wie Drokten, Extrakten u. zusammengebracht, erleidet dasselbe eine Zersetzung, weshalb diese bei der medicinischen Anwendung derselben vermieden werden sollen, falls von selben die beabsichtigte Wirkung erwartet wird.

Fehlerhaft erscheint der Brechweinstein, wenn er gefärbt ist, sich in 15 Theilen Wasser nicht vollständig auflöst, die mit etwas Essigsäure versetzte Solution mit blausaurem Eisenkali alsogleich einen gefärbten Niederschlag gibt, oder mit Ammoniak versetzt blau wird, was einen Eisen- und Kupfergehalt anzeigen

würde; endlich darf der nach der Zersetzung in der Hitze bleibende Rückstand in reiner verdünnter Salpetersäure aufgelöst, durch hinzugetropfte Silbernitratlösung gleichfalls keinen Niederschlag (S. 367) geben.

Die Anwendung desselben geschieht theils in Pulverform, oder in der Auflösung innerlich, so wie mit Fett *ic.* zusammengerieben, äußerlich, wie selbst aufgestrichenes Heftpflaster mit dem Pulver bestreut, zur Hervorbringung künstlicher Pusteln und Schrofes *ic.* benützt wird. Besondere Formeln, unter welchen brechweinsteinhaltige Mittel verordnet werden, sind:

α. Aqua emetica,

Potio emetica s. stibiata, Haustus emeticus, Solutio tartari stibiati, Brechwasser.

Gepulverter Brechweinstein 3 Gran, werde in destillirtem Wasser 6 Unzen aufgelöst, und nach Umständen der dritte bis vierte Theil auf einmal, ohne oder mit Zusatz von einfachen Syrup gegeben.

β. Vinum stibiatum,

Vinum antimonii Huxhami, Aqua benedicta Bulandi, Vinum tartratis antimonii, Huxhams Brechwein, Spießglanzwein, Brechweinsteinwein. Dieses Mittel hatte man sonst durch vierzehntägige Digestion von 1 Unze gepulvertem Spießglanzglas mit 2 Pfund spanischem Wein und darauffolgendes Abfiltriren der Flüssigkeit dargestellt; da jedoch der Wein bald mehr, bald weniger Säure enthält und daher ungleiche Mengen Antimonoryd aufgenommen werden, so wird solches gegenwärtig bereitet, daß man:

Brechweinstein 24 Gran in

Malaga Wein 12 Unzen auflöst, und die filtrirte Flüssigkeit in wohlvermachten Gefäßen aufbewahrt; jedoch lange vorrätzig gehalten, wird das Antimonoryd durch den Gerbestoff des Weines größtentheils wieder abgetrennt, daher es vorzuziehen, solche *ex tempore* zu bereiten.

Selber wird als umstimmendes, diaphoretisches und antispasmodisches Mittel mit andern Zusätzen in kleinen Gaben angewendet.

γ. Unguentum tartari stibiati,

Unguentum tartari emetici, Unguentum irritans Autenriethii, Brechweinstein salbe, Autenrieth's rothmachende Salbe.

Zu feinstem Pulver zerriebener Brechweinstein 1 Theil, gereinigtes Schweinesfett 4 Theile, werden durch genaues Mengen vereinigt.

Einige andere Zubereitungen sind unter den pharmaceutischen Präparaten angeführt zu finden.

Außer den vorbeschriebenen werden zuweilen noch nachstehende Antimonpräparate medicinisch angewendet.

m) Pulvis antimonialis Jamesi.

Phosphas calcis stibiatus, Oxydum antimonii cum phosphate calcis et stibii, Calcaria phosphorica stibiata, Jamespowder, Jakob's Spießglangpulver, Jamespulver, phosphorsaures kalkhältiges Antimonoryd.

Die österreichische Pharmacopöe vom Jahre 1794 gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

Gröblich zerstoßenes Schwefelantimon, geraspelttes Hirschhorn gleiche Theile, werden vermengt, in einer eisernen bis zum Rothglühen erhitzten Pfanne unter beständigem Umrühren so lange geröstet, bis das Gemenge aschgrau geworden, welches nach dem Erkalten zu Pulver zerrieben, in einen beschlagenen Ziegel gebracht, auf diesen ein anderer, welcher im Boden eine kleine Oeffnung hat, umgekehrt aufgesetzt, die Fugen zwischen beiden verstrichen, dann der untere einem allmählig bis zum Glühen verstärkten Feuer ausgesetzt, welche Temperatur man durch 2 Stunden unterhält, und nach dem Erkalten die calcinirte Masse zu Pulver zerrieben, aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Röstung des Gemenges nimmt man an einem dem Luftzuge ausgefekten Orte unter unausgesehtem fleißigem Umrühren mit einem Thonstabe vor, bis nichts mehr gasförmiges entweicht, wornach man die Calcination derart vornimmt, daß man einen gut mit Lehm beschlagenen heffischen

Ziegel etwas über die Hälfte mit der gerösteten, zu Pulver zerriebenen Substanz anfüllt, den zweiten im Boden fein durchlöcherten auf jenen genau passenden Ziegel aufsetzt, mit der Länge nach angebrachtem und zusammengedrehten Drath befestiget, die Fugen zwischen beiden mit Lehm gut verstreicht, dann den untern Ziegel auf ein Ziegelstück in einem Windofen stellt, und dann die Erhizung, wie angegeben, bis zum Rothglühen steigert, welche man je nach der Quantität des Ziegelinhaltes 1 bis 2 Stunden lang gleichförmig unterhält, sonst wie angegeben verfährt.

Erklärung. Schwefelantimon und Hirschgeweihe einer höhern Temperatur ausgesetzt, erleiden nachfolgend angegebene Veränderung, nämlich ersteres gibt Schwefel ab, nimmt dafür Sauerstoff an und geht in Antimonorydsulfurid über, während auch die Gallerte obgenannter thierischer Substanz zersezt wird, indem sich mehrere gas- so wie dampfförmig entweichende Produkte bilden und basisch phosphorsaurer Kalk nebst einer, je nach der Dauer des Röstens veränderlichen Menge Stickstoffkohle (S. 53) zurückbleibt, welche letztere das gänzliche Uebergehen der Spießglanzasche (S. 343) in antimonige Säure hindert. Wird das erhaltene Röstungsprodukt einer Glühhiße ausgesetzt, so erfolgt eine gegenseitige Einwirkung der vorhandenen Bestandtheile, nämlich der zurückgebliebene Schwefel der Spießglanzasche geht an den Kohlenstoff des Spodiums über, entweicht als Carbon-sulfurid, gemengt mit Schwefel und anderen noch gebildeten gasförmigen Produkten in Form eines leicht entzündlichen Dampfes durch die Oeffnung des obern Ziegels, wie auch ein Antheil Spießglanzblumen sich innerhalb desselben sublimirt, während ein Antheil Antimonoryd und antimonige Säure mit Kalk, und wenn die Hiße anhaltend stark war, auch eine Quantität Phosphorsäure mit Antimonoryd in Verbindung tritt; die calcinirte Masse besteht demnach aus einem durch die obwaltenden Umstände bedingten ungleichen Gemenge von Antimonoryd, antimoniger Säure, zum Theil mit Kalk verbunden, phosphorsaurem Kalk, etwas zurückgebliebener Kohle und wohl auch einer besondern Trippelverbindung, nämlich phosphorsaurem Antimonoryd-Kalk.

Aus dem Gesagten ist zu entnehmen, daß dieses Präparat

In seiner Anwendung, was auch die Erfahrung bestätigt, unsicher seyn müsse, daher bald mehr bald weniger, oft auch gar nicht brechenerrregend wirke, je nach dem Gehalte an Antimonoryd, wogegen die von demselben wahrgenommenen diaphoretischen Wirkungen der antimonigen Säure zukommen, weßhalb, wenn es sich darum handelt, ein mehr gleichförmiges Mittel, in welchem die medicinischen Kräfte der antimonigen Säure durch den phosphorsauren Kalk modificirt und dadurch besondere Heilerfolge beabsichtigt werden, anzuwenden, es zweckgemäß erscheinen würde, bis zur Weiße calcinirte (also fast ganz aus antimoniger Säure bestehende) Spießglangasche (oder ausgefüßten schweißtreibenden Spießglang S. 364) mit gleichen Theilen weiß gebrannten gepulverten Knochen in einem bedeckten Tiegel etwa eine halbe Stunde lang zu glühen, den Rückstand zu Pulver zu zerreiben u. s. w.

Die Pharm. London. läßt 1 Theil Schwefelantimon und 2 Theile Hirschhorn, die Pharm. Hamburg. aber 1 Theil des letzteren und 2 Theile des erstern auf die angegebene Weise behandeln, nach welchen Vorschriften demnach das Produkt wesentlich verschieden ausfällt.

Daselbe bildet ein grauweißes Pulver, das geruchlos ist, in größern Gaben gewöhnlich brechenerrregend wirkt, von Wasser nicht, von Salpetersäure wenig, größtentheils aber von Salzsäure aufgelöst, und mit andern Zusätzen innerlich angewendet wird.

n) Sapo stibiatus.

Sapo antimonalis, Sulfur antimonii auratum saponatum, Sapo stibii sulfurati, Spießglangseife, seifenhältiger Goldschwefel.

Die österreichische Pharmacopöe von 1794 gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Goldschwefel 1 Unze werde in einer Lauge aus
Natron 3 Unzen,

destillirtem Wasser 16 Unzen, durch Kochen in einer eisernen Pfanne aufgelöst, der Flüssigkeit nun 5 Unzen Mandelöl zugefetzt, und unter beständigem Umrühren durch gelindes Abdampfen in eine Seife verwandelt.

Zu bemerken ist: Da in der Regel in den Apotheken kein Natrium vorräthig gehalten wird, so bereitet man sich zu obigem Zwecke eine Natronlauge, indem man $9\frac{1}{2}$ Unze krystallisirtes kohlensaures Natron in 50 Unzen kochendem Wasser auflöst, diese Flüssigkeit mit 3 Unzen Aetzkalk, solcher früher mit der nöthigen Menge Wasser abgelöscht, vermischt, und in einen gut bedeckten Topf oder in eine zuvor erwärmte Flasche gefüllt, unter öfterem Umrühren oder Umschütteln etwa 24 Stunden lang stehen läßt, die sich abgesonderte Lauge klar abgießt, den Rückstand mit einer angemessenen Quantität heißem Wasser vermischt, und Alles zur Absonderung der Flüssigkeit auf ein Filtrum bringt, welche sämmtliche klare Lauge man nun in einer blanken eisernen Pfanne so weit rasch abdampft, bis etwa 20 Unzen Fluidum im Rückstande sich befindet, in dieses den Goldschwefel einträgt, bis zu dessen erfolgter Auflösung im Kochen erhält, dann filtrirt, in eine Porzellanschale überleert, das Mandelöl zusetzt, und bei gelinder $+ 80^{\circ}$ R. nie erreichenden Wärme unter beständigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel so weit abdampft, bis das Ganze Seifenconsistenz erlangt hat, d. h. sich daraus (überkühlt) ohne zu zerbröckeln oder schmierig zu seyn, Pillen machen lassen; sollte aber die Masse nach zugesetztem Mandelöl und weiterer Behandlung rothgelb werden, so ist noch so viel (in Vorrath bereitete) Natriumlauge zuzusetzen, bis das Ganze eine weißgraue Beschaffenheit angenommen hat; die so gebildete Spießglanzseife wird nach dem Erkalten in Gefäße, die möglichst luftdicht schließen, daher mit doppelter Blase und Papier verbunden, an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Erklärung. Goldschwefel in erhitzte Natronlauge eingetragener, veranlaßt vermöge seines freien Schwefelgehaltes (S. 350) eine partielle Wasserzersehung und Bildung von unterschwefelig- und hydrothionsaurem Natron, welches letzteres das Antimonisulfid dann auflöst; da jedoch nicht alles Natron gebunden wird, so bildet solches mit dem hinzugesetzten Oele eine Seife, welche dann mit der oben bezeichneten salzigen Schwefelantimon-Verbindung das in Rede stehende Präparat darstellt, das aber leicht durch Einfluß der atmosphärischen Luft zersetzt, daher Antimonoryd gebildet und Schwefel frei wird; — die meisten der übrigen Pharmacopöen lassen 1 Theil Goldschwefel in

der hinreichenden Menge Aetzkalilauge auflösen; die Solution mit der doppelten Menge destillirtem Wasser verdünnen, filtriren, dann in selber 6 Theile geschabte oder gepulverte medicinische Seife auflösen, und in gelinder Wärme bis zur Pillenconsistenz abdampfen; färbt sich während diesen die Masse roth, so muß zu deren Entfärbung Aetzkalilauge zugetropft werden, das Präparat ist in kleine Gefäße vertheilt, aufzubewahren.

Die Spießglanzseife bildet eine weißgraue Masse, die einen seifenartig unangenehmen alkalisch-schwefeligen Geschmack besitzt, sich in Wasser wie auch in Weingeist auflöset, durch Einfluß der Luft, wie auch durch Säuren eine Zersetzung erleidet, welche letztere unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Goldschwefel fällen.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn es braunroth gefärbt ist, oder wenigstens ungleichartig aussieht, ranzig riecht, stark laugenhaft schmeckt, in Wasser unter Abscheidung von Del, so auch in Weingeist sich nicht vollkommen auflöset, endlich aus der Auflösung verdünnte Säuren, wenig Goldschwefel und Hydrothiongas, sondern nur Antimonoxyd und Schwefel abscheiden, in welchem Falle es durch Einfluß der atmosphärischen Luft zerfällt worden.

Daselbe wird meist nur mit andern Zusätzen in Pillenform — die in gut verstopften Gläsern verabreicht werden müssen — sonst zur Darstellung nachbezeichneten, gegenwärtig gleichfalls nur wenig gebrauchten Arzneimittels verwendet.

o) Liquor Saponis stibiati.

Tinctura saponis antimonii Jakobi, Sulfur auratum antimonii liquidum, Jakob's Spießglanztinktur, flüssiger Goldschwefel.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe vom Jahre 1794 lautet: Spießglanzseife 1 Unze,

scharfe Spießglanztinktur 3 Pfund, werden in einem gläsernen Kolben durch 3 Tage hindurch digerirt, und die Flüssigkeit dann filtrirt. — Die Pharm. boruss. u. m. a. lassen zur Darstellung dieses Präparates Goldschwefel einen Theil, in der hinreichenden Menge Aetzkalilauge auflösen, dann eine Solution von medicinischer Seife 3 Unzen

Präparatentunde.

25

in höchstrectificirtem Weingeist und destillirtem Wasser von jedem 6 Unzen zusetzen, einige Zeit unter öfterem Umschütteln bei gelinder Wärme in Digestion stellen, dann die filtrirte Flüssigkeit in kleinen gut verstopften Gefäßen aufbewahren.

Das Präparat stellt eine braunrothe Flüssigkeit dar, die einen seifenartig = alkalisch = schwefeligen Geschmack besitzt, sich mit Wasser mischen läßt, aber durch Einfluß der Luft, so wie durch Säuren die oben angegebene Zersetzung erleidet. — Ist demnach deren Farbe bedeutend heller geworden und ein beträchtlicher Bodensatz im Glase bemerkbar, so hat sie bereits eine wesentliche Veränderung erlitten.

p) Stibium jodatum.

Joduretum antimonii, Antimonjodid, Jodantimon.

Diese als Arzneimittel empfohlene Verbindung wird durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile und zwar derart erhalten, daß man nach Brandes zu 64 Theilen feingepulvertem Antimon in einem Porzellanmörser 22 Theile Jod zusetzt und die Vereinigung beider durch schnelles Zusammenreiben — was unter allmählig gesteigerter Temperaturerhöhung, Entwicklung von rothen Dämpfen, und wenn man große Quantitäten auf diese Weise behandelt, selbst unter Explosion vor sich geht — bewirkt, in dessen Folge die Masse eine braunrothe Farbe annimmt, so wie die physischen Eigenschaften beider Substanzen verschwinden; die erhaltene Mischung wird dann aus einer ganz kleinen Retorte mit angelegtem Opodeldokglase über der Weingeistlampe überdestillirt; das Glas nach Erstarren des Inhaltes verbunden.

Das Produkt besteht anfangs eigentlich aus Antimonjodid, welches Antimon aufgelöst enthält; denn dem proportionalen Verhältnisse nach, sind zu 20 Theilen Antimon 87,6 Theile Jod nöthig, um eine dem schwarzen Antimonsulfurid entsprechende Verbindungsstufe darzustellen; durch die Destillation aber, wobei Antimon im Rückstande bleibt, wird eine mehr stöchiometrische Zusammensetzung erhalten.

Dasselbe bildet eine braunrothe, metallisch glänzende, ziemlich luftbeständige Masse, die mit Wasser zusammengebracht, eine braune Flüssigkeit bildet, welche nebst Jodwasserstoffsäure auch

Antimonjodid enthält, während ein gelbes Pulver sich abscheidet, das aus Antimonoxyd und Jodid besteht, demnach solche gleichsam in eine saure und basische Verbindung zerfällt; durch Weingeist erfolgt eine analoge Zersetzung, nur enthält die alkoholische Auflösung andere Stoffe; in der Hitze schmilzt dieselbe und verflüchtigt sich in Form von dunkelrothen Dämpfen, die sich nach dem Erkalten krystallinisch condensiren, Alkalien, Salpetersäure u. bewirken gleichfalls eine Zersetzung.

Selbes wird nur äußerlich in Form einer Salbe angewendet, um einen künstlichen Ausschlag zu bewirken.

Tinctura antimonii tartarisata s. simplex,
gemeine oder tartarisirte Spießglanztinktur.

Die österreichische Pharmacopöe vom Jahre 1794 gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Die durch Zusammenschmelzen von 1 Pfund kohlen-saurem Kali und $\frac{1}{2}$ Pfund Spießglanz dargestellte Spießglanzleber (S. 372) wird noch heiß zu Pulver zerrieben, mit 3 Pfund höchst rektificirtem Weingeist so lange digerirt, bis solcher hinlänglich gefärbt ist, dann die filtrirte Flüssigkeit aufbewahrt.

— Das Dispensatorium von 1770 schreibt nur Weingeist zur Extraktion vor, welcher Umstand einen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes hat, denn jener nimmt fast nur das Kali auf, daher man selbes mit der Kalitinktur als gleichbeschaffen erklärte und auch beide Bezeichnungen als synonym aufführte; doch wenn man die ältere Vorschrift genau befolgt, nämlich nur gemeinen Weingeist zur Extraktion nimmt, oder die Spießglanzleber zuvor mit Wasser bis zur Bildung eines dünnen Breies versetzt, dann stärkern Weingeist hinzubringt und längere Zeit in Digestion stellt, so erhält man in der That eine antimonhaltige Flüssigkeit, wie daraus zu entnehmen, daß selbe mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, unter Entwicklung von Hydrothiongas einen rothgelben Niederschlag liefert, der im umgekehrten Verhältnisse zum Alkoholgehalte des angewendeten Weingeistes steht; im Uebrigen ist die Tinktur mehr oder weniger rothgelb, schmeckt scharf alkalisch, wird nach längerer Zeit trübe und verändert; mit 1 Unze Anisöl versetzt, bildet sie die: Tinctura antimonii anisata.

12. Zincum.

Das Zink, auch Spiauter (Tutanego) genannt, ist als pharmaceutische Waare in der I. Abtheilung des Commentars S. 143 nach den erforderlichen Beziehungen erörtert worden; da jedoch das im Handel vorkommende Metall mehr oder weniger unrein ist, so wird es nöthig, solches vor der weitem Anwendung von den beigemengten Stoffen zu befreien, was nachstehender Weise vorgenommen wird.

Eine beliebige Menge käuflichen Zinkes wird in einem irdenen Ziegel geschmolzen, dem schmelzenden Zinke eine kleine Quantität Schwefelblumen zugesetzt und mittelst eines mit Unschlitt stark bestrichenen, angemessen dicken Holzstabes einigemal gut umgerührt, so daß solche mit jenem in genaue Berührung kommen, und ein Theil des Holzes verkohlt werde, wie auch das Fett abschmelze, wornach man die an der Oberfläche des fließenden Metalls abgesonderte Schlacke mittelst eines Löffels abnimmt, wieder eine gleiche Quantität Schwefel zusetzt, mit dem neuerdings mit Talg bestrichenen Holzstabe gut umrührt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, als sich noch Schlacken bilden; wenn diese entfernt sind, rührt man noch $\frac{1}{20}$ gepulverten Salpeter zu, bedeckt schnell den Ziegel und läßt den Inhalt, bis solcher überkühlt ist, bedeckt stehen, um ihn dann ohne Gefahr der Entzündung nach abgenommener gebildeter Drydlage in einen erwärmten reinen eisernen Mörser ausgießen zu können; durch alsogleiches Umrühren mit dem Pistille läßt sich das noch flüssige Zink in verkleinerten Zustand versetzen, und so zur Auflösung in Säuren geeigneter machen.

Die eben beschriebene Reinigung des Zinkes gründet sich auf eine Eigenschaft desselben, nämlich unmittelbar mit dem Schwefel nur schwierig in Verbindung zu treten, wogegen solche leichter mit den, jenem beigemengten Metallen erfolgt, welche so gebildete Sulfuride an der Oberfläche des flüssigen Metalles sich absondern, und daher leicht abgenommen werden können, der hinzukommende Talg und die durch Verkohlung des Holzstabes sich bildende Kohle hat den Zweck, das Zink vor Drydation zu schützen, der Salpeter aber, um möglichst alle auf die frühere Weise noch nicht vollständig entfernten fremden Metalle, so wie die Kohlentheile zu oxydiren und abzuscheiden; um die Entzün-

ding des Zinkes selbst zu verhindern, sind die oben angegebenen Vorsichten zu befolgen nöthig. (Man sehe Ehrmann's pharmaceutische Chemie S. 833.)

Das reine Zink hat eine weiße, etwas ins bläuliche übergehende Farbe, starken Metallglanz, ein strahlig blätteriges Gefüge, ist mäßig hart, ohne spröde zu seyn, zeigt ein spec. Gewicht von 6,862, erwärmt ist es dehn- und streckbar; verliert nach einiger Zeit an der Luft seinen Metallglanz und wird unter gleichzeitiger Einwirkung derselben und des Wassers oberflächlich oxydirt; schmilzt vor dem Glühen, läßt sich in verschlossenen Gefäßen bei stärkerer Erhizung überdestilliren, in Berührung der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich solches, brennt mit weißer Flamme, indem es gleichzeitig verdampft, und verwandelt sich in Zinkoxyd, das sich dann an die nächsten Körper ablagert, oder vom Luftströme fortgeführt wird; von den meisten Säuren wird es aufgelöst.

Reines Zink muß sich in reiner verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas (man sehe das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 7. Heft, S. 66) auflösen, die Solution ungefärbt seyn; mit eisenblausaurem Kali nur ein weißer, nicht aber gefärbter Niederschlag sich bilden, eben so durch eingeleitetes Schwefelwasserstoff keine gelbe Trübung erfolgen, was vorhandenes Arsen oder Kadmium anzeigen würde, endlich der durch zugesetztes Ammoniak gebildete Niederschlag im Ueberschusse dessen wieder vollkommen sich auflösen.

Zink wird für sich nicht, wohl aber zur Darstellung anderer Präparate angewendet. Officinell sind

a) *Zincum oxydatum,*

Oxydum Zinci s. zincicum, Zincum calcinatum album, Magisterium zinci ustum, Flores zinci, Zinkoxyd, Zinkblumen.

Um selbe nach Vorschrift darzustellen, wird eine beliebige Menge des reinsten Zinkes in einem geräumigen, mit einem Deckel versehenen cylindrischen Tiegel bei starkem Feuer geschmolzen, dann der Deckel abgenommen, damit das Zink in Flamme ausbreche; das an der Oberfläche angelegte Oxyd werde mit einem eisernen Löffel abgenommen, und sofort verfahren, bis

alles Zink calcinirt ist, welches Dryd durch wiederholtes Schlemmen von den abhängenden Metalltheilen befreit, dann aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Der zur Darstellung des Zinkoxydes bestimmte weite und hohe Ziegel muß rein, nur bis auf etwa den zehnten Theil des Rauminhaltes mit dem Metalle angefüllt und in einen Windofen so gestellt werden, daß der Rand des erstern an die vordere Wand des letztern anliege, sohin jener eine schräge, jedoch feste Lage habe, wornach man solchen mit dem Deckel versehen, bis zum Hellrothglühen, d. h. bis zu jenem Punkte erhitzt, bei welchem nach abgenommenem Deckel und Zurückschiebung des oberhalb des schmelzenden Zinkes befindliche graue Haut, daselbe mit stark leuchtender Flamme sich entzündet, und zu weißem Zinkoxyd verbrennt, das an der obern Wand des Ziegels sich größtentheils absetzt, jedoch auch außerhalb desselben sich verbreitet (welchen Antheil man früher zu sammeln sich bemühte, und unter der besondern Bezeichnung: philosophische Woll: *Lana philosophica* vorrätzig hielt); um solchen nicht zu verlieren, kann man oberhalb des Ofens einen geräumigen Ziegel umgekehrt, d. h. den Boden aufwärts anbringen, ohne daß aber dadurch der Luftzutritt zum Inhalte des untern Ziegels abgesperrt werden darf. Um die weitere Drydation des Metalls möglich zu machen, muß man von Zeit zu Zeit das sich ange setzte weiße Pulver mit einem reinen eisernen Löffel abnehmen, besonders aber die Oberfläche desselben von aller Drydlage befreit, wie auch das Feuer im gleichen Grade unterhalten werden, damit das Zink -- nöthigenfalls eine neue Menge eingetragen -- fortbrennen könne; ist solches auf bezeichnete Weise gänzlich in Dryd umgewandelt worden, so wird selbes in einer geräumigen Reibschale mit reinem kohlen säure- und salzfreiem Wasser angerührt, und durch vorsichtiges Schlemmen alles mitgenommene und specifisch schwerere Metall zu trennen gesucht, daher man auch das bereits geschlemmte Dryd nochmals mit Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit anrühren, durch ein Haarsieb gießen kann, dann solches auf ein Filtrum von weißem Papier sammelt, an einem warmen kohlen säurefreien Orte trocknet, endlich zerrieben *) in wohlvermachten Gefäßen aufbewahrt.

*) Sollte eine Probe des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure

Erläuterung. Die Bildung dieses Präparates gründet sich auf die oben angegebene Eigenschaft des Zinkes in der Glüh-
hize zu verdampfen, welcher Dampf in Berührung der Luft ent-
zündlich, mit weißer Flamme verbrennt und in Zinkoryd über-
geht, das nicht mehr flüchtig sich an kältere Körper wieder con-
densirt, und nur theilweise durch den Luftzug weggeführt wird,
daher alle angegebenen Vorsichten den Zweck haben, die vollkom-
mene Umwandlung des Metalls in weißes Dryd zu begünstigen,
und von solchem wenigst möglich durch Verbreitung im Labora-
torium zu verlieren. — Ist die Hize nicht groß genug, verbrennt
daher das Zink nicht unter gleichzeitiger Verdampfung, so wird
dasselbe zwar auch orydirt, aber in ein graues Pulver um-
gewandelt, das die Oberfläche des schmelzenden Metalles be-
deckt, welches man aber beim Herausnehmen des weißen Drydes
zurückläßt, daher nur den an den obern Wänden des Ziegels
und so auch den Anflug des oberhalb diesem angebrachten Ge-
fäßes sammelt; das in jenem zurückbleibende graue Dryd kann
zur Auslösung in Säuren verwendet werden. Sonst kommt zu
bemerken, daß man, um ein entsprechendes Präparat zu erhal-
ten, nur gereinigtes, keineswegs aber käufliches, andere Metalle
enthaltendes Zink anwenden dürfe; endlich daß man am besten
das Feuer durch von Zeit zu Zeit einzutragende glühende Kohlen
unterhält, denn durch das häufig entstehende Zerspringen der
zugelegten todten Kohlen wird Kohlenstaub und Asche in den
Ziegel geschleudert, daher man auch diesem Umstande zuvorzu-
kommen trachten muß.

Das Zinkoryd besteht aus

1 Atom Zink $80,13$ }
1 » Sauerstoff oder $19,87$ } in 100 Theilen.

Mehrere Pharmacopöen führen außer den eigentlichen
Zinkblumen noch Zincum oxydatum via humida paratum, Zin-
cum oxydatum praecipitatum, auf nassem Wege berei-
tetes Zinkoryd, Zinkniederschlag an, der nach An-
gabe der preussischen Pharmacopöe derart dargestellt wird, daß

übergossen sich unter Hydrogasentwicklung auflösen, sodin noch
fein zerkleintes Metall beigemischt enthalten, so ist solches in
einem offenen Porzellantiegel, unter öfterem Umrühren durchzu-
glühen, um dessen Oxydation zu bewirken.

man getrockneten Zinkvitriol 9 Theile,
trockenes Salpeterpulver 1 Theil, genau
vermengt, in einem irdenen Ziegel heftig durchglüht, bis eine
Probe der Masse in Wasser aufgelöst, durch Galläpfeltinctur
nicht mehr violett gefärbt wird, wornach man Alles erkalten läßt,
den Inhalt des Ziegels mit der Vorsicht, damit von letzterem
nichts abgerieben werde, herausnimmt, solchen zerreibt, in
10 Theilen heißem Wasser auflöset, die Solution längere Zeit
der Digestion überläßt, damit sich möglichst alles Eisen abscheide,
wornach man sie filtrirt, und selber so lange aufgelöstes kohlen-
saures Natron zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, der gut
ausgewaschen, getrocknet, in einem bedeckten Ziegel so lange
geglüht wird, bis eine Probe des weißen Pulvers in einer ver-
dünnten Säure ohne Brausen sich auflöset, endlich solches noch
warm in Glasgefäßen, diese gut verschlossen, aufbewahrt.

Die Hamburger u. m. a. Pharmacopöen lassen unmittelbar
die Auflösung des reinen schwefelsauren Zinkoxydes mit einer
Solution des kohlensauren Natrons fällen und den Niederschlag
weiter, wie oben angegeben, behandeln; — die neue sächsische
Pharmacopöe läßt Zinkblech in verdünnter Salpetersäure auf-
lösen, die Solution mit überschüssigem Zink, dann mit dessen Dryd
so lange digeriren, bis schwefelsaures Natron keinen Bleigehalt
durch einen weißen Niederschlag mehr anzeigt, wornach man
solche wieder ansäuert, dann Schwefelwasserstoffgas zur Fällung
des vorhandenen Cadmiums (S. 108) einleitet, weiters die
Flüssigkeit mit dem sechsfachen Gewichte destillirtem Wasser ver-
dünnt, die Präcipitation mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak
vornimmt, das abgeschiedene weiße Pulver nach dem Ausfüßen
und Trocknen glüht, endlich aufbewahrt.

Mit Darstellung eines reinen Zinkoxydes auf nassem Wege
haben sich viele Chemiker beschäftigt; das dießfalls Ermittelte
ist in den vom Verfasser dieses herausgegebenen pharmaceutischen
Novellen, 1. Hest, S. 129, dann 3. Hest, S. 119, außerdem
Annalen der Pharm. 7. Bd., S. 20 und 23, 10. Bd., S. 49
angegeben zu finden, daher wird hier nur bemerkt, daß wenn man
eine Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds mit dünnen Zink-
streifen unter häufigem Umschütteln längere Zeit in Digestion
stellt, die minder oxydablen Metalle bis auf das Eisen und etwa

vorhandene Mangan gefällt werden, wornach es also darauf ankommt, auch diese abzuschneiden; da selbe aber als Drydulsalze vorhanden, so wird es nöthig, deren höhere Drydation zu bewirken, was nach der preussischen Pharmacopöe auf die angegebene Weise, sonst aber entweder derart geschieht, daß man der in einem Kolben befindlichen Solution Chlorflüssigkeit (S. 17) oder Chlornatronauflösung (siehe unter den Natronsalzen) oder auch etwas concentrirte Salpetersäure zusetzt und einige Zeit hindurch kocht, darauf aufgelöstes kohlensaures Natron zutropft, wo anfangs ein bräunlicher, dann aber ein weißer Niederschlag erfolgt; hat sich von letzterem eine verhältnißmäßige Quantität gebildet, so wird das Fluidum damit unter öfterem Umschütteln bis zum Erkalten in Berührung gelassen, dann aber das Fluidum von dem gelblichen Niederschlag (zweckgemäß über gröbliches ausgelaugtes Kohlenpulver) abfiltrirt, wo dann eine Probe desselben mit flüssigem Ammoniak versetzt, einen rein weißen, im Ueberschusse desselben vollkommen löslichen Niederschlag hervorbringen muß, falls das Eisen und Mangan vollkommen abgetrennt worden, ansonst die eben beschriebene Prozedur von Neuem, insbesondere die Digestion mit einem Antheil des ausgefallten Zinkoxydes durch längere Zeit hindurch vorgenommen werden müßte, um eine völlig reine schwefelsaure Zinkauflösung zu erhalten, wornach man erst zur Zerfetzung derselben schreiten kann, die man derart vornimmt, daß man solche mit soviel destillirtem oder sonst reinem (von erdigen Salzen freiem) Wasser verdünnt, bis eine Probe mit aufgelöstem kohlensauren Natron (statt welchem aber nicht gereinigte Pottasche zc. genommen werden darf) versetzt, kein gallertartiger (die beigemengte Flüssigkeit hartnäckig zurückhaltender, daher schwer auszulauender und zu trocknender), sondern sich bald zu Boden senkender Niederschlag erfolgt; das Fällungsmittel selbst wird nicht in kleinen Portionen, sondern ununterbrochen unter beständigem Umrühren bis zur Beendigung zugesetzt, um die Bildung eines basischen, dann schwierig zerlegbaren Sulfats zu verhindern; hat man krystallisirten Zinkvitriol genommen, so braucht dieser genau sein gleiches Gewicht reines krystallisirtes kohlensaures Natron *) zur Zerfetzung,

*) Wenn jedoch der Wassergehalt beider Salze abweichend von der angenommenen Zusammensetzung derselben ist, wird ein anderes Verhältniß zu nehmen seyn, worauf also Rücksicht zu nehmen wäre.

weßhalb man gleich die erforderliche Menge desselben abwägen, sonst aber durch einen Versuch im Kleinen bestimmen muß, wie viel von letzterem im aufgelösten Zustande nothwendig ist, um die Zerlegung des erstern zu bewirken, welches gesunde Verhältnis zur Quantität der Zinkauflösung dann zu nehmen ist.

Von der angemessenen Quantität des Fällungsmittels hängt die Beschaffenheit des Niederschlages ab, denn ist solches nicht in hinreichender Menge angewendet worden, so enthält selber, wie gesagt, ein basisches Sulfat, und ist dieses im Ueberschusse zugesetzt worden, so nimmt diesen der Präcipitat zum Theil auf, demnach er dann natronhältig ist; besonders wenn man diese Operation mit heißen Flüssigkeiten vornimmt; sonst kommt noch zu bemerken, daß diese in geräumigen Cylindergläsern, Präcipitirtöpfen u. zu geschehen hat, denn die gegenseitige Zerlegung der zusammengebrachten Salzauslösungen geschieht unter Entwicklung von Kohlenensäure, sohin unter Aufschäumen, da das Zinkoxyd als basisches Carbonathydrat gefällt, sohin zwei Drittel obbezeichneter Säure ausgeschieden werden; der Niederschlag besteht demnach aus

1 Verhältniß kohlensaurem Zinkoxyd,

2 » Zinkoxydhydrat.

Nach beendeter Fällung läßt man den gebildeten Niederschlag sedimentiren, gießt die über demselben befindliche Flüssigkeit ab, jenen aber auf ein ausgespanntes leinenes Seihetuch, und falls das abgesonderte Fluidum milchicht durchgeht, bringt man solches so lange zurück, bis es klar abläuft; wenn nichts mehr abtropft, schlägt man das Tuch zusammen und preßt es mäßig zwischen Zinnplatten u., um möglichst alle eingesaugte Flüssigkeit zu entfernen, wornach man den Inhalt desselben in einen feingutenen Topf gebracht, zuerst mit wenig warmen reinen Wasser anrührt, dann aber mit einer größern Menge desselben übergießt, damit in allseitige Berührung setzt, das Pulver ablagern läßt, die Flüssigkeit abgießt und auf gleiche Weise das Auslaugen vollkommen vornimmt, solches neuerlich, wie vorangegeben, auf ein leinenes Tuch sammelt und auspreßt, dann darin bedeckt, trocknen läßt, darauf zerreibt, und in einem reinen bedeckten heißem Ziegel glüht, um die Kohlenensäure und das Wasser zu entfernen, wo dann Zinkoxyd zurückbleibt, das, ge-

hörig verfahren, von dem auf trockenem Wege dargestellten Präparate chemisch nicht verschieden, wohl aber in der physischen Beschaffenheit, nämlich es ist etwas minder locker und leicht, was Folge der Glüh Hitze zu seyn scheint; war aber der Niederschlag selbst nicht frei von basischem Sulfate (Eisen) oder Natron, so wie nicht gehörig ausgelaugt worden, so wird ein um so weniger entsprechendes Produkt erhalten, weshalb viele Aerzte jenem den Vorzug geben, und es ist auch nicht ohne Verlangen und Wissen das nach der andern Art dargestellte Mittel zu verabreichen; übrigens ergibt sich aus dem Gesagten, daß dessen Bereitungsweise umständlicher und beziehungsweise auch kostspieliger ist, als die unmittelbare Drydirung des sonst gehörig gereinigten Zinkes in der Glüh Hitze, daher nur jene dann einen Vorzug darböte, wenn es nicht gelänge, sich besagtes Metall vollkommen frei von Eisen u. dgl. darzustellen, was aber unter den angegebenen Vorsichten immer möglich, nach welcher Reinigung und Entfernung aller Schlacken natürlich gleich die Verbrennung und Darstellung des Drydes vorgenommen werden kann, ohne eine zweite Feuerung zu bedürfen.

Das Zinkoxyd bildet ein weißes, lockeres, leichtes Pulver, das geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich ist, an der Luft nur langsam Kohlensäure anzieht, in der Hitze sich strengflüssig und feuerbeständig zeigt, aber mit gelblicher Farbe glüht, nach dem Erkalten jedoch wieder weiß wird; Säuren wie auch Ammoniakflüssigkeit lösen es leicht auf.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn es gefärbt erscheint, nicht locker, sondern grobpulverig ist, mit Wasser in Berührung gesetzt, demselben salzige Theile abgibt, insbesondere solches dann das rothe Lakmuspapier bläut; in reiner verdünnter Salpetersäure muß es sich leicht und vollständig ohne Gasentwicklung oder Aufbrausen auflösen, welches ersteres, vorhandenes metallisches Zink, letzteres Kohlensäure anzeigen würde; die Solution muß ungefärbt seyn, mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, muß ein rein weißer, im Ueberschusse desselben sich vollkommen zu einer wasserhellen Flüssigkeit auflösender Niederschlag erfolgen; bleibt ein gelbröthlicher Rückstand, so rührt dieser von Eisen (S. 389) her, und ist dieselbe blau, so war Kupfer vorhanden; Schwefelwasserstoff zeigt durch eine gelbe Trübung Cadmium (S. 108),

so wie reine verdünnte Schwefelsäure in ziemlicher Quantität hinzugesetzt nach einiger Zeit Blei*) durch einen weißen Niederschlag an; nicht minder muß Blutlaugensalz in der neutralen Solution einen rein weißen Präcipitat hervorbringen, endlich darf die salpetersaure Auflösung, nachdem das Zink durch Schwefelammoniak gefällt worden, nach dem Verdampfen und weiteren Erhitzen in einem kleinen Ziegel zc. bis zum Werpuffen des gebildeten Ammoniaknitrats nichts Feuerbeständiges hinterlassen, welcher Rückstand, wenn er sich im Wasser auflöset, von fremden Salzen, gegentheils von Kalk, Bittererde u. dgl. herrühren kann, die theils vom angewendeten Brunnen- oder Quellwasser (S. 393), theils vom verwendeten käuflichen Zinkvitriol zur Darstellung des Präparates auf nassem Wege herrühren können, welche salzige Beimengungen sich auch mehr oder weniger darthun lassen, wenn man der in separaten Probirgläsern vertheilten, keine überschüssige Säure enthaltenden salpetersauren Solution aufgelöstes Silber- und Barit-Nitrat, dann oxalsauren Ammoniak, endlich phosphorsaures Natron zusetzt, wo sich die Gegenwart derselben durch entstehende Trübung und auch verhältnißmäßigen Niederschlag zu erkennen geben wird.

Die Anwendung des Zinkoxydes geschieht theils in Pulver- und ähnlicher Form, wie auch als Salbe, als Zusatz zur Augensäffern, Lotion u. dgl.

b) Zincum sulfuricum.

Sulfas zinci, Sulfas zincicus cum aqua, Vitriolum album, Zincum vitriolatum, Gilla vitrioli, schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, weißer Vitriol, weißer Galigenstein.

Nachdem der käufliche fabrikmäßig bereitete Zinkvitriol nicht selten mit anderen Beimengungen (Commentar, 1. Abth., S. 142) verunreinigt ist, die sich nur schwer, besonders die erdigen Salze, vollkommen abscheiden lassen, so schreibt die österreichische und die meisten auswärtigen Pharmacopöen vor, sich reines schwefelsaures Zinkoxyd, Zincum sulfuricum purum, nachstehender Weise zu bereiten: Reines, in kleine

*) Blei läßt sich auch auf die im 1. Hefte der pharmaceutischen Novellen S. 132 angegebene Weise mit Genauigkeit ermitteln.

Stücke zerbrochenes Zink, eine beliebige Menge, werde in verdünnter Schwefelsäure derart aufgelöst, daß ein Theil des Metalls ungelöst bleibt, wornach man die Solution filtrirt, durch Abdampfen und Erkalten der Lauge zum Krystallisiren bringt, welche Krystalle getrocknet, dann aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Die zur Auflösung des benannten Metalles bestimmte Säure soll rein, daher wenigstens entsprechend beschaffenes englisches Vitriolöl mit destillirtem Wasser verdünnt seyn, welche Flüssigkeit man in einen Kolben oder ein anderes Glasgefäß bringt, dann das zerkleinerte (S. 388) Zink in kleinen Portionen mit der (S. 179) angegebenen Vorsicht einträgt, als noch eine Gasentwicklung Statt findet, wornach man noch eine verhältnißmäßige Menge desselben Metalles als Blech in Streifen zerschnitten, zusetzt und alles längere Zeit, d. h. mehrere Tage hindurch unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte stehen läßt, dann die klare Flüssigkeit abgießt, den trüben Antheil filtrirt, und nun mit Ammoniak (oder auch Gallustinktur mit Zusatz einiger Tropfen Ammoniak) versucht, ob ein rein weißer, sohin eisen- und manganfreier Niederschlag erfolgt, widrigenfalls man die S. 393 angegebene Proccedur, hauptsächlich die Erhizung mit Chlorflüssigkeit oder concentrirter Salpetersäure, dann die Digestion mit basischem Zinkcarbonat, — zu welchem Zwecke man einen Theil der schwefelsauren Auflösung (etwa $\frac{1}{12}$ derselben) mit kohlensaurem Natron zersetzt, den gebildeten Niederschlag einige Male auswäscht, dann solchen der übrigen Flüssigkeit zumischt — vornimmt, bis auch die letzte Spur der fremden Beimengungen entfernt worden, dann das Fluidum (über etwas reinem gröblichen Kohlenpulver) filtrirt, endlich solches durch gelindes Abdampfen zum Krystallisationspunkte bringt und an einem kühlen Orte der Bildung von Krystallen überläßt; die von solcher abgegoßene Mutterlauge kann weiter concentrirt und auf dasselbe Salz benützt werden, der letzte Antheil ist aber zu beseitigen. Die auf weißes Papier ausgebreiteten und getrockneten Krystalle werden dann aufbewahrt.

Erklärung. Zink mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht, veranlaßt eine partielle Wasserzersehung, dessen Sauerstoff mit dem Metalle sich verbindet, der Wasser-

Stoff aber gasförmig entweicht, und falls jenes unrein war, auch fremde Stoffe enthält; das gebildete Zinkoxyd vereinigt sich dann mit der Schwefelsäure und bildet ein in Wasser lösliches Sulfat; die weitere Procedur hat, wie bereits schon erörtert, den Zweck, die dem Zinke beigemengten Metalle zu entfernen; durch den Zusatz der Chlorflüssigkeit oder der Salpetersäure werden aber verhältnißmäßig auch von den dießfälligen Verbindungen gebildet, die in der Mutterlauge zurückbleiben, daher solche zu beseitigen, oder um jene zu zersetzen, die Lauge zur Trockenheit abgedampft und die Salzmasse geglüht werden müßte; fallen die letzten Krystalle nicht genugsam schön aus, so müssen solche durch Auflösen in destillirtem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden.

Der Zinkvitriol besteht aus

1 Atom Schwefelsäure	27,97	} in 100 Theilen,
1 » Zinkoxyd	oder . 28,09	
7 » Wasser	43,94	

jedoch unter bestimmten Umständen, nämlich wenn eine concentrirte säuerliche Lauge allmählig krystallisirt, bilden sich auch Krystalle mit geringerem, oft $3\frac{1}{2}$ Atom betragenden Wassergehalt, die rhombisch, undurchsichtig, nicht verwitternd und schwerer löslich sind.

Der reine Zinkvitriol krystallisirt in vier- und sechsseitigen, zugespizten, etwas flach gedrückten Prismen, die einen herbmetallischen Geschmack besitzen, an trockener warmer Luft matt und undurchsichtig werden, besonders wenn man solche zerdrückt; brauchen $2\frac{1}{2}$ Theil Wasser von gewöhnlicher Temperatur und weniger als gleiche Theile im siedenden Zustande; in der Hitze schmilzt dieses Salz, verliert nach und nach unter Aufschäumen 6 Atome Wasser, erstarrt dann mit 1 Atom desselben und bildet eine weiße Salzmasse, die calcinirter weißer Vitriol genannt wird; durch stärkere Erhitzung erfolgt eine Zersetzung desselben, indem die Schwefelsäure theils unverändert, theils als schwefelige Säure und Sauerstoffgas abgeschieden wird, so daß zuletzt Zinkoxyd im Rückstande bleibt.

Reiner Zinkvitriol muß ungefärbt, in der angegebenen Wassermenge vollkommen löslich seyn, die Solution mit Schwefelwasserstoffflüssigkeit versetzt, darf nur eine weiße Trübung,

aber keinen gefärbten Niederschlag hervorbringen; der durch Ammoniak bewirkte weiße Präcipitat im Ueberschusse desselben vollkommen löslich seyn und eine wasserhelle Flüssigkeit liefern, endlich darf eisenblausaures Kali nur ein weißes, nicht aber gefärbtes Pulver fällen.

Die Anwendung dieses Salzes geschieht theils innerlich mit andern Zusätzen, vorzüglich in der Auflösung, dann äußerlich als Collyrium, Injektion, Fomentation, dann als Bestandtheil mehrerer Salben, Streupulver u. dgl.; bei Vergiftungen dient es als schnellwirkendes Brechmittel, jedoch wirkt es selbst in größeren Gaben giftig.

Außer diesen werden noch nachstehende Zinkpräparate benützt:

c) *Zincum aceticum*,

Acetas zinci, effigsaures Zinkoxyd, Zinkacetat.

Daselbe wird erhalten, wenn man Zinkoxyd oder auch gehörig ausgewaschenes basisch kohlen-saures Zinkoxyd in concentrirter, mit der Hälfte destillirtem Wasser verdünnter Essigsäure auflöset, die Solution, wenn nöthig, filtrirt, dann bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale bis zur Bildung einer starken Salz-haut abdampft und sie dann an einen kühlen Ort stellt, nach Bildung der Krystalle die Mutterlauge — welche weiter concentrirt, auf dasselbe Salz benützt werden kann — abgießt, jene aber zwischen Papier getrocknet aufbewahrt.

Sonst läßt sich dieses Salz darstellen, wenn man in eine verdünnte Auflösung des essigsauren Bleioxydes eine Zinkplatte einstellt, welche regulinisches Blei (als *Arbor saturni*) absondert, sich dafür aber auflöset, so daß, wenn dieser Actus vollständig erfolgt, sich nur essigsaures Zinkoxyd in der Flüssigkeit befindet, die filtrirt und nach Zusatz von etwas concentrirter Essigsäure, wie oben angegeben, weiter behandelt wird. — Die Verbindung besteht aus

1 Atom Essigsäure	43,5	} in 100 Theilen.
1 » Zinkoxyd oder .	34,0	
3 » Wasser	22,5	

Das besagte Salz bildet weiße rhombische Blättchen oder dergleichen sechsseitige Tafeln, die talkartig glänzend und biegsam sind, haben einen herbmetallischen Geschmack, bei gewöhn-

licher Temperatur sind sie beständig, doch in warmer Atmosphäre werden sie matt undurchsichtig und wegen theilweisem Verlust an Essigsäure schwerer, sonst leicht löslich; in der Hitze erleidet es eine Zersetzung, so daß Zinkoxyd mit etwas kohligen Theilen im Rückstande bleibt.

Daselbe wird theils innerlich in Pillen, Latwerg, als Solution, letztere auch äußerlich als Collyrium, Injection etc. angewendet.

Als Augenwasser wird essigsaures Zinkoxyd häufig angewendet, wenn Zinkvitriol und Bleizucker zu dessen Darstellung verordnet werden; eine dergleichen Vorschrift zum

Aqua ophthalmica alba danica,

s. Collyrium adstringens lautet:

Zinkvitriol $\frac{1}{2}$ Drachme,

Bleizucker 1 Scrupel, werden in

Rosenwasser 6 Unzen aufgelöst, welche Solution filtrirt und nach Umständen mit Opiumtinktur, Kampfer etc. versetzt wird.

d) Zincum cyanicum s. cyanogenatum.

Zincum hydrocyanicum, Cyanuretum zinci, Blausstoffzink, Zinkcyanid.

Daselbe wird dargestellt, wenn man der Auflösung des essigsauren Zinkoxydes so lange medicinische Blausäure zusetzt, als noch ein Niederschlag sich bildet, der gesammelt, ausgefüßt und getrocknet wird.

Dessen Bildung findet im Wege des Austausches der Bestandtheile zwischen dem Zinkoxyd und der Blausäure Statt, aus welchen Wasser und Zinkcyanid hervorgeht, welches letzteres in der Flüssigkeit unlöslich zu Boden fällt, und aus

1 Atom Zink 54,99 }
1 » Cyan oder . 45,01 } in 100 Theilen besteht.

Daselbe bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Weingeist und Pflanzensäuren unlösliches Pulver, das aber durch Mineralsäuren, so wie in der Hitze zersetzt wird, und mit andern Cyaniden Verbindungen eingeht.

Daselbe wird in geringen Gaben, $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{8}$ Gran in

Nervenschwäche, Neuralgien, Magenkrampf ic. medicinisch angewendet; man sehe *Niedke*: die neuern Arzneimittel S. 618; jedoch ist zu bemerken, daß sowohl in der ärztlichen Verordnung als auch in der Dispensation eine Verwechslung dieses heftig wirkenden mit den nachbezeichneten Präparaten Statt findet, daher eine genauere Bezeichnung derselben im Interesse des Kranken höchst wünschenswerth wäre, wo dann auch der Apotheker nicht in Verlegenheit versetzt würde, welche Verbindung der Arzt gemeint haben könne; demnach vom eigentlichen Cyanzink zu unterscheiden ist:

e) *Zincum ferro-cyanicum.*

Zincum ferro-hydrocyanicum, Syderocyanas zinci, Cyanetum zinci et ferri, Prussias zinci et ferri, Ferrohydrocyanas zinci, Hydrocyanas zinci ferruginosus; eisenblausaures oder ferrocyanosaures Zinkoxyd, Cyaneisenzink, blausaures Eisenzink, Zinkeisencyanid.

Diese Verbindung wird nach der Pharm. hamburg. erhalten, wenn man:

Reines schwefelsaures Zinkoxyd 6 Drachmen, in destillirtem Wasser 4 Unzen auflöset, und der nöthigenfalls filtrirten Solution

eisenblausaures Kali 1 Unze, in

destillirtem Wasser 1 Pfund aufgelöst, hinzusetzt, den gebildeten Niederschlag auswäscht und trocknet; damit aber dieses leicht vorgenommen werden könne, ist es nöthig den frisch gefällten Präcipitat auf ein leinenes Tuch zu sammeln, dieses zusammengeschlagen zur Absonderung der Feuchtigkeit zu pressen, dann erst den Inhalt zu zerreiben, mit Wasser anzurühren, wie S. 355 angegeben, vollkommen auszulaugen, endlich auf ein Filtrum gesammelt zu trocknen.

Die Bildung des Niederschlages findet analoger Weise wie die des Bleisalzses (S. 314) Statt, nur daß hier leicht ein Antheil Kali mit in Verbindung tritt; ein von solchem freies Präparat soll nach *Schindler* erhalten werden, wenn man eine siedendheiße Solution von 60 Theilen Blutlaugensalz und 88 Theilen Zinkvitriol zusammenmischt, dann den gebildeten Niederschlag sorgfältig auswäscht, um alle demselben anhängende Salze zu entfernen.

Präparatenkunde.

Ohne Rücksicht auf den Kaligehalt, welcher der medicinischen Wirkung keinen Eintrag macht, besteht solches aus 41,54 Blausäure, 17,77 Eisen, dann 40,69 Zinkoxyd und bildet ein weißes lockeres, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, das durch concentrirte Säuren, besonders mit Hilfe der Wärme, so auch durch Alkalien eine Zersetzung erleidet.

Daselbe wird fast in denselben Fällen wie das obige Präparat, nur in Verhältniß größere Gaben — man sehe oben angezeigten Ortes S. 615 — medicinisch angewendet.

f) Zincum jodatum.

Jodetum zinci, Zincum hydrojodicum, Zinkjodid, Jodzink.

Daselbe wird erhalten, wenn man 8 Theile Jod, 3 Theile granulirtes Zink und 24 Theile Wasser in einem Kolben oder einer Porzellanschale unter häufigem Umschütteln oder Umrühren so lange mäßig erhitzt, bis eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die schnell abfiltrirt, und ohne Verzug in der Porzellanschale bis zur Trockenheit abgedampft, die Salzmasse aber in gut vermachten Glasgefäßen aufbewahrt wird.

Dessen Bildung findet ganz so wie bei der gleichen Eisenverbindung S. 199 erörtert worden, Statt, wie auch hier, um den nachtheiligen, auf Abscheidung von Zinkoxyd und Freiwerden von Jodwasserstoffsäure hingehenden Einfluß der Luft zu hindern, die ganze Operation möglichst beschleuniget, sohin deren unnöthige Einwirkung möglichst hintangehalten werden muß; gehörig beschaffen besteht dieses Präparat aus 20,35 Zink und 79,65 Jod, hat eine weiße Farbe, einen sehr styptisch-unangenehmen Geschmack, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, während es auch allmählig zersetzt wird; löset sich in Wasser leicht auf, mit einer größern Menge desselben zusammengebracht, wird Zinkoxydhydrat abgeschieden, sonst läßt es sich in weißen Nadeln sublimiren.

Die Anwendung geschieht meist äußerlich in Form einer Salbe, 1 Drachme desselben mit 1 Unze Fett zusammengerieben zur Zertheilung skrophulöser Geschwüre als Injektion, Collyrium &c.

Zincum muriaticum.

Zincum hydrochloricum, Murias zinci, Zincum chloratum, Chloridum zinci, Butyrum zinci, salzsaures Zinkoxyd, Zinkchlorid, Chlorzink, Zinkbutter.

Die Hamburger Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

Reines Zink, eine beliebige Menge, werde in der hinreichenden Menge

verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Solution filtrirt, und in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit abgedampft, die zurückbleibende Salzmasse in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Um eine reine Verbindung zu erhalten, ist es nöthig, eine eisenfreie Salzsäure zu nehmen, die Solution mit überschüssigem Zink längere Zeit zu digeriren, dann derselben etwas concentrirte Salpetersäure zuzusetzen, wie angegeben, so weit abzdampfen, bis eine Probe auf einen kalten Körper getropft erstarrt, während welchem sich gewöhnlich rothes Eisenoxyd abscheidet, nun die Hitze verstärkt, um die hinzugebrachte unverändert gebliebene Salpetersäure zu zerlegen, daher wenn nichts gasförmiges mehr entweicht, man Alles erkalten läßt, die Salzmasse in destillirtem Wasser auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und abermalen so weit abdampft, bis etwas von dem dicklichen Fluidum auf eine Glasplatte etc. getropft, zu einer festen trockenen Substanz erstarrt, das Gefäß nun vom Feuer entfernt und so lange umrührt, bis ein bröckliches Pulver daraus geworden, das man unverzüglich in erwärmten, mit genau passenden Stöpfeln versehenen Glasgefäßen, solche überdies verbunden aufbewahrt.

Die Salzsäure löset das Zink gleichfalls unter Gasentwicklung nach der neuern Ansicht als Zinkchlorid, oder nach der älteren Annahme unter partieller Wasserzerlegung als salzsaures Zinkoxyd auf, welches durch hinreichendes Abdampfen sein Auflösungswasser abgibt, und eine wasserfreie Verbindung liefert, die aber als Chlorid 1 Atom desselben gebunden enthält, und solches nur verliert, wenn man die Salzmasse stärker erhitzt, wo sich jenes nach Entweichung von Hydratwasser, das jedoch immer salzsäurehaltig ist, verflüchtiget und zu einer weißlichen

durchscheinenden wachsartigen Masse, ausschließlich Zinkbutter genannt, oder auch zu weißen glänzenden, aus 52,33 Chlor und 47,67 Zink bestehenden Nadeln condensirt, während ein Antheil Drychlorid im Rückstande bleibt.

Das trockene salzsaure Zinkoryd oder das Zinkchloridhydrat bildet eine weiße Salzmasse, von ungemein sauer zusammenziehendem Geschmack, zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfließt gänzlich, ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich, bei etwa 90° R. schmelzbar, aber erst bei starker Glühige flüchtig.

Die Anwendung geschieht theils innerlich, als alkalisch-ätherische Auflösung (1 Theil in einer Mischung von 4 Theilen Aether und 2 Theilen Weingeist: Aether zincicus s. zincinatus genannt), dann äußerlich als Narkotikum, besonders in Form einer Paste:

Pasta escharotica Canquoini,

welche aus 1 Unze salzsaurem Zinkoryd, 2 Unzen Mehl genau gemengt, dann 30 Tropfen destillirtes Wasser zugesetzt und zu einem Teige malarirt, besteht, äußerlich gegen Krebsgeschwüre u. s. w. — man sehe Riecke, die neuern Arzneimittel, dann das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 1. Hft., S. 129 — angewendet wird.

C. Metallische Stoffe der niedern Ordnung.

1. Alumium.

Das Alumium macht die Basis der sogenannten Alaun- oder Thonerde aus, die von der sächsischen und Hamburger Pharmacopöe als officineller Artikel aufgeführt und zur Darstellung der

Alumina pura,

Alumina hydrata, Argilla alba, Terra aluminis, Oxydum alumii, Thonerdehydrat, reine Alaunerde nachstehende Vorschrift gegeben wird: