

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 feinzertheilten 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 *rc.* 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 Ausfäßen des Niederschlages erhalten wird, wo man ein gelbbraunes, in Wasser *rc.* unlösliches Pulver erhält, das durch Reiben, Erwärmen *rc.* 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-

rakteristik 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 Wismuthauslösung 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 zersetzt, 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-